

27
209



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"RECUPERACION DE ACETONA Y METANOL DE UN DESECHO INDUSTRIAL".

213551

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
CECILIA ALEJANDRA CANSECO SALINAS



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
C. D. F.

MEXICO, D. F.

1998



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. REYES CHUMACERO ANTONIO

VOCAL: Prof. SANDOVAL GONZÁLEZ REYNALDO.

SECRETARIO: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

1er. SUPLENTE: Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL.

2do. SUPLENTE: Prof. RIO CASTILLO GERARDO DEL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División Estudios de Posgrado.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:


Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:


Cecilia Alejandra Canseco Salinas.

DEDICATORIAS

A Dios, por bendecirme con unos padres que con su cariño, apoyo y sacrificio, me han guiado por el camino de la superación.

A mis hermanos Rafa, Carlos, Quique y Juan Pablo, por los momentos divertidos que hemos compartido y por hacer mi caminar en este mundo más agradable.

A Tacho, quien estuvo a mi lado toda la carrera, brindándome su ayuda incondicional. Gracias por ser mi mejor amigo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jesús Gracia F. por brindarme su amistad, por compartir una parte de sus grandes conocimientos y por impulsarme a ser un mejor profesionista.

A la Sra. Mago por abrirme las puertas de su corazón.

A mis queridos amigos: Martha, Ana P., Andrei e Iván por hacer algunos momentos los mejores de mi vida.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de Termofísica: Lupita, Yumiko, Oscar A., Alex, Juan Manuel, Oscar (II), Jeaning, Mauricio, Cristóbal y Sra. Lulú, por su gran apoyo y por hacer mi estancia amena y divertida.

Agradecemos el apoyo económico proporcionado por Promotora
Técnica Industrial para la realización de este trabajo

CONTENIDO

Página

Introducción

I

CAPÍTULO 1: Principios del equilibrio de fases

1.1	Concepto de equilibrio	1
1.2	Sistema cerrado y homogéneo	1
1.2.1	Energía interna	3
1.2.2	Entalpía	4
1.2.3	Energía libre de Helmholtz	5
1.2.4	Energía libre de Gibbs	5
1.3	Potencial Químico	6
1.4	Equilibrio en un sistema heterogéneo y cerrado	7
1.5	Ecuación de Gibbs-Duhem	9
1.6	Regla de las fases	10
1.7	Sistemas de un componente y dos fases	11
1.7.1	Ecuación de Clapeyron	11
1.7.2	Ecuación de Clausius-Clapeyron	15
1.8	Fugacidad	16
1.9	Actividad y Coeficientes de actividad	17
1.10	Condiciones de equilibrio en términos de fugacidad	18
1.11	Funciones en exceso	19

CAPÍTULO 2: Diagramas de fases

2.1	Sistema de un componente	25
2.2	Diagramas líquido-vapor en mezclas binarias	30
2.3	Efecto de la presión sobre los diagramas de equilibrio líquido-vapor	31

CAPÍTULO 3: Ebullición

3.1	Determinación del equilibrio líquido-vapor	34
3.1.1	Temperatura de ebullición y presión de vapor	34
3.2	Ebullómetros de tipo dinámico y estático	35
3.3	Ebullómetro de Swietoslowski	37

CAPÍTULO 4: Azeotropía

4.1	Clasificación	43
4.2	Predicción de formación de azeótropos	46
4.3	Predicción de datos azeotrópicos	46

4.4	Rompimiento azeotrópico	51
4.4.1	Efecto de la presión y su aplicación en la separación de mezclas azeotrópicas	51
4.4.2	Destilación Azeotrópica	55
4.5	Sistema acetona-metanol	59
4.5.1	Generalidades y propiedades	59

CAPÍTULO 5 : Diseño de una torre de destilación

5.1	Cálculos gráficos para determinar el número de etapas por el método McCabe-Thiele	69
5.2	Cálculo del número de etapas en una torre de destilación con el simulador ASPEN	78

CAPÍTULO 6: Descripción del procedimiento experimental

6.1	Destilación Azeotrópica	82
6.2	Efecto de la presión sobre el azeótropo acetona-metanol	86
6.3	Ebullometría	88

CAPÍTULO 7: Resultados

7.1	Destilación Azeotrópica	90
7.2	Efecto de la presión sobre el azeótropo acetona-metanol	91
7.3	Ebullometría	93

Conclusiones	94
--------------	----

Bibliografía	96
--------------	----

INTRODUCCIÓN

La empresa "Promotora Técnica Industrial" elabora fungicidas para usos diversos. El proceso emplea acetona como disolvente de materias primas y el metanol como inhibidor de reacciones y mantenimiento de equipo. Mensualmente se producen alrededor de 10,000 litros de mezcla acetona-metanol la cual contiene impurezas sólidas provenientes de la reacción; la empresa tiene planes de crecimiento y se generarían 20,000 litros de mezcla residual. Esta empresa solicitó el apoyo de la Facultad de Química (UNAM), ya que por aspectos económicos y ambientales deben separar estos dos disolventes y recircularlos al proceso. Sin embargo, la acetona y el metanol forman una mezcla azeotrópica, la cual no se puede separar por una destilación simple.

En este trabajo se propusieron dos alternativas de rompimiento azeotrópico: la destilación azeotrópica con cloruro de metileno y la destilación a presiones reducidas. Se evaluaron las condiciones de operación y las composiciones de los productos obtenidos para determinar las eficiencias de cada proceso.

En el capítulo 1 se señalan los fundamentos teóricos del equilibrio de fases. En el capítulo 2 se resalta la importancia de los diagramas de fases ya que permiten apreciar fácilmente las relaciones entre temperatura, presión y composición. Para determinar el estado de equilibrio líquido-vapor en condiciones isobáricas, se empleó un ebulómetro, a este aparato fue necesario hacerle algunas modificaciones, principalmente al sistema de condensación, en el capítulo 3 se describen sus características y su funcionamiento. En el capítulo 4 se hace la clasificación de mezclas azeotrópicas, se presentan una serie de factores físicos que nos permiten predecir la formación de azeótropos así como las relaciones matemáticas que estiman datos azeotrópicos, se describen las bases de los procesos para separar estas mezclas y finalmente se señalan las características generales del sistema acetona-metanol. En el capítulo 5 se presentan los cálculos y la simulación, realizada en ASPEN, que determinan el número de platos en una torre de

destilación para separar esta mezcla a presiones reducidas. El capítulo 6 describe el procedimiento experimental de los procesos de destilación azeotrópica, destilación a presiones reducidas y ebulometría. El capítulo 7 presenta los resultados de ambos procesos y las determinaciones de equilibrio en el ebulómetro y por último las conclusiones.

CAPÍTULO 1

PRINCIPIOS DEL EQUILIBRIO DE FASES

1.1 Concepto de equilibrio

Equilibrio es un término que denota que no hay cambio o que permanece estático. O bien, un estado de equilibrio se puede expresar como la ausencia de sufrir un cambio espontáneo; sin embargo, en sistemas abiertos se llevan a cabo procesos tales como transferencia de calor, trabajo y transferencia de masa de una fase a otra. Las propiedades de un estado de equilibrio son independientes del tiempo. Una vez que el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio es imposible alejarse de él, a menos que una fuerza impulsora obligue al sistema a desplazarse a otro estado de equilibrio. Esta fuerza que tiende a promover un cambio de estado puede ser mecánica, térmica o eléctrica

1.1.1 Equilibrio homogéneo y heterogéneo

Una mezcla formada por dos o más componentes que tiene propiedades físicas y químicas uniformes en cualquier punto y sólo forma una fase se dice que es un *sistema homogéneo*. Un *sistema heterogéneo* se compone de dos o más fases y está en un estado de equilibrio con respecto a los procesos de transferencia de calor, transferencia de masa y desplazamiento de fases

1.2 Sistema cerrado y homogéneo

Un sistema cerrado es aquel que permite la transferencia de calor con sus alrededores, no hay intercambio de masa y tampoco se llevan a cabo reacciones químicas, por lo tanto el número de moles de cada especie permanece constante.

$$dn_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

donde

n_i = número de moles de la i especies

m = número de especies presentes.

Un sistema en contacto térmico con sus alrededores y que puede cambiar su volumen, debe cumplir en el equilibrio que $T_{\text{sistema}} = T_{\text{alrededores}}$ y $P_{\text{sistema}} = P_{\text{alrededores}}$.

Las interacciones del sistema con sus alrededores están dadas por las siguientes expresiones:

$$1^{\text{a}} \text{ ley para el sistema} \quad dU_S = dQ - P dV_S \quad (1.1)$$

$$2^{\text{a}} \text{ ley para los alrededores} \quad dS_A \approx \frac{dQ}{T_A} \quad (1.2)$$

Al despejar dQ de (1.1) y sustituirlo en la ecuación (1.2), con la restricción de $T_S = T_A$,

se obtiene:

$$dS_A = - \frac{dU_S + PdV_S}{T_S} \quad (1.3)$$

$$dS_{\text{total}} = d(dS_S + dS_A) = dS_S + dS_A \geq 0 \quad (1.4)$$

Sustituir la ecuación (1.3) en la ecuación (1.4), da como resultado:

$$dS_{\text{total}} = dS_S - \frac{dU_S + PdV_S}{T_S} \geq 0 \quad (1.5)$$

Al multiplicar la expresión anterior por T_S se obtiene:

$$T_S dS_S - dU_S - PdV_S \geq 0 \quad (1.6)$$

Si se multiplica la ecuación anterior por (-1) se invierte el sentido de la desigualdad y la expresión que resulta es:

$$dU_s \geq T_s dS_s - PdV_s \quad (1.7)$$

donde dU , dS y dV representan cambios de energía interna, entropía y volumen que se llevan a cabo en el sistema.

1.2.1 Energía interna

Al cambio en el estado de equilibrio de un sistema se le llama *proceso*. Un proceso *reversible* es aquel en el cual el sistema se desvía del equilibrio sólo en una cantidad infinitesimal, un proceso reversible también es una conexión de una serie de etapas de equilibrio. Este tipo de procesos no son reales sino ideales. Cualquier proceso natural, real o espontáneo ocurre *irreversiblemente*.

Si la interacción del sistema con sus alrededores es reversible, se aplica la igualdad de la ecuación (1.7) dado que $T_A = T_S$ y $P = P_S$.

$$dU = TdS - PdV \quad (1.7a)$$

donde

$TdS = \delta Q_{rev}$ calor absorbido

$\delta W_{rev} = PdV$ trabajo hecho por el sistema

Si la interacción entre el sistema y los alrededores ocurre irreversiblemente, se aplica la desigualdad de la ecuación (1.7).

$$dU < T dS - P dV \quad (1.7b)$$

De la ecuación (1.7a) se sabe que U es una variable que depende de S y V , además, es posible obtener otras propiedades termodinámicas a partir de esta función:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{y} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Al derivar U bajo las restricciones de S y V constantes el resultado es:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (1.8)$$

es decir, U tiende hacia un mínimo en un proceso irreversible y cerrado y permanece constante en un proceso reversible.

Las variables U, S, V forman un grupo fundamental. Para definir otros potenciales termodinámicos en sistemas cerrados se utilizan otras combinaciones de grupos fundamentales entre las variables independientes P, V, T , y S .

1.2.2 Entalpía (H)

Esta función expresa los cambios térmicos a presión constante que se llevan a cabo en un sistema. Esta relación se define por:

$$H = U + PV \quad (1.9)$$

Al derivar la ecuación (1.9) y combinarla con la ecuación (1.7a) se obtiene la siguiente expresión:

$$dH = TdS + VdP \quad (1.10)$$

Las variables independientes son ahora S y P , si ambas permanecen constantes significa que H en el equilibrio alcanza un mínimo.

$$dH_{s,p} \leq 0 \quad (1.11)$$

1.2.3 Energía libre de Helmholtz (A)

La energía libre de Helmholtz se expresa como:

$$A = U - TS \quad (1.12)$$

la derivación de esta función es

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (1.13)$$

como resultado

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.14)$$

$$\text{y } dA_{T,V} \leq 0 \quad (1.15)$$

Por lo tanto, A alcanza un mínimo en el equilibrio cuando t y V son constantes.

1.2.4 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs se define como:

$$G = H - TS \quad (1.16)$$

al diferenciar se obtiene

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.17)$$

y finalmente

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.18)$$

Si T y P son constantes, el estado de equilibrio es donde G es un mínimo.

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (1.19)$$

1.3 Potencial Químico

Un sistema abierto es aquél que intercambia materia y energía con sus alrededores. En este caso se toma en cuenta la cantidad de moles de las especies químicas presentes en el sistema, por lo tanto $U = f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$, la diferencial de esta función es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j} dn_i \quad (1.20)$$

donde el potencial químico se define como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s, v, n_j} \quad (1.21)$$

Al simplificar la ecuación (1.20) se tiene:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

Las ecuaciones fundamentales para estos sistemas en términos de μ_i son:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.24)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.25)$$

De acuerdo a la ecuación (1.21) μ_i puede expresarse de las siguientes formas

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

A la propiedad μ_i se le denomina potencial químico de la sustancia i , función que gobierna la transferencia de masa en el sistema.

La evaluación del potencial químico permite cuantificar la distribución al equilibrio de los componentes presentes en todas las fases. Para conocer el valor del potencial químico es necesario relacionarlo con propiedades físicas medibles.

El potencial químico de una sustancia pura i está relacionado con la temperatura y presión por medio de una ecuación diferencial.

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (1.26)$$

donde

s_i = entropía molar

v_i = volumen molar

1.4 Equilibrio en un sistema heterogéneo y cerrado

Este sistema está constituido por dos o más fases, dentro del cual a cada fase se le considera un sistema abierto que puede transferir masa a otras fases, pero en el cual no se llevan a cabo reacciones químicas. Los criterios que permiten describir al sistema en equilibrio son: térmicos, mecánicos y transferencia de masa.

Si se considera un sistema consistente en dos (α y β) en equilibrio y a cada fase se aplica la ecuación general para dG , expresada en términos de μ_i :

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha} dT^{\alpha} + V^{\alpha} dP^{\alpha} + \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (1.27)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta} dT^{\beta} + V^{\beta} dP^{\beta} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (1.28)$$

Con la restricción de T y P uniformes en todo el sistema las expresiones anteriores se reducen a:

$$dG^{\alpha} = \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad ; \quad dG^{\beta} = \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (1.29)$$

El cambio total en la energía de Gibbs del sistema es

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \quad (1.30)$$

Al sustituir la ecuación (1.29) en la ecuación (1.30) se obtiene

$$dG = \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (1.31)$$

En el equilibrio

$$\sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0 \quad (1.32)$$

Como el sistema es cerrado y no se llevan a cabo reacciones químicas

$$dn_i^{\alpha} = - dn_i^{\beta} \quad (1.33)$$

por lo tanto

$$\sum(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)dn_i = 0 \quad (1.34)$$

Finalmente para un sistema formado por π fases y m especies, debe cumplirse que en el equilibrio

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi$$

y que el potencial químico de cada componente es el mismo en todas las fases:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^\pi$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^\pi$$

.

.

$$\mu_m^\alpha = \mu_m^\beta = \dots = \mu_m^\pi$$

1.5 Ecuación de Gibbs-Duhem

La ecuación de Gibbs-Duhem es fundamental para la termodinámica de soluciones y está dada por la siguiente expresión:

$$S dT - V dP + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.35)$$

Sí la temperatura y la presión permanecen constantes y sólo se producen cambios en la composición, la ecuación se simplifica en

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.36)$$

es decir, con la restricción de T y P fijas, el potencial químico es el mismo en todas las fases.

1.6 Regla de las fases

Un sistema de dos o más fases se encuentra en un estado de equilibrio a una cierta presión y temperatura. Un cambio en la temperatura implica un cambio en la presión y viceversa, es decir, no se puede ejercer un control independiente sobre esas dos variables. Los *grados de libertad* son el número de variables intensivas que se deben especificar para definir el estado de un sistema.

Los grados de libertad están dados por la regla de fases de Gibbs, en donde se especifica el número de fases, N_f , presentes en el equilibrio, el número de componentes, N_c , a una composición determinada y temperatura y presión.

La composición se expresa como $N_c - 1$ fracciones mol en cada fase, la suma de las fracciones mol es igual a uno; como se tienen N_f fases entonces habrá $N_f(N_c - 1)$ fracciones mol, a esta cantidad se le suma 2 que corresponde a temperatura y presión.

Si el sistema está en equilibrio debe cumplirse que el potencial químico $\mu_i^{(j)}$ del componente i es el mismo en cada fase; como existen N_c componentes el número total de ecuaciones es igual a $N_c(N_f - 1)$.

La diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones es igual a los grados de libertad, F.

$$F = \text{Grados de libertad} = \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones}$$

$$F = [N_F(N_C - 1) + 2] - [N_C(N_F - 1)]$$

$$F = N_C - N_F + 2$$

En un sistema de un componente los grados de libertad varían de acuerdo al número de fases presentes en el sistema.

Número de fases	Grados de libertad
1	2
2	1
3	0

Para un sistema binario, equilibrio líquido-vapor se considera que los dos componentes están presentes en las dos fases, $N_F = 2$, $N_C = 2$ y por tanto el número de grados de libertad es igual a 2, es decir, deben especificarse dos variables que pueden ser presión o temperatura y la composición de una de las fases y se busca la temperatura o la presión y la composición de la otra fase.

1.7 Sistemas de un componente y dos fases

1.7.1 Ecuación de Clapeyron

De los sistemas heterogéneos el caso más sencillo es el equilibrio entre dos fases para sistemas de un sólo componente.

Según la regla de las fases, $F = C - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$, estos sistemas tienen un sólo grado de libertad. Las variables intensivas que se consideran son la T y la P, ya que la composición está fijada al existir un sólo componente. Es decir, si se fija una

variable la otra toma un valor definido. En estos sistemas la presión es función de la temperatura, $P=f(T)$.

Para determinar el tipo de función que relaciona las dos variables, se considera una sustancia presente en la fase α y β . Las condiciones de equilibrio establecen que ambas fases deben estar a la misma temperatura y presión, y

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

De acuerdo con la ecuación (1.26), resulta:

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dP = -s^\beta dT + v^\beta dP \quad (1.37)$$

o de forma general:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (1.38)$$

Donde: Δs = cambio de entropía molar en el proceso

Δv = cambio de volumen molar

Por otra parte, $\Delta s = \frac{\Delta H}{T}$, al estar ambas fases en equilibrio la temperatura es constante. ΔH es el cambio de entalpía del proceso o calor latente de la transformación. La ecuación (1.38), se transforma en:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta v} \quad (1.39)$$

La expresión (1.39) es conocida como la Ecuación de Clapeyron, e indica la variación de presión de equilibrio con la temperatura. La ecuación de Clapeyron da la pendiente de la curva en cada punto. La presión en esta ecuación, es la presión de vapor del componente.

Al aplicar la ecuación de Clapeyron para los diferentes equilibrios de una sustancia pura, se obtiene:

a) Equilibrio sólido - líquido.

En este sistema el punto de equilibrio se encuentra en el punto de fusión o de solidificación.

La ecuación de Clapeyron tiene la forma:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta v_f}{\Delta H_f} = \frac{T(v_l - v_s)}{\Delta H_f} \quad (1.40)$$

donde:

P = Presión

T = Temperatura de fusión

Δv_f = Variación de volumen de fusión

ΔH_f = Calor latente de fusión

En la fusión se absorbe calor y por lo tanto $\Delta H_f > 0$. Δv_f , puede presentar dos casos:

1) Si $\Delta v_f > 0$; implica que la densidad del sólido es mayor que la del líquido, y por lo tanto

$$\frac{dT}{dP} > 0.$$

2) Cuando $\Delta v_f < 0$; la densidad en la fase s3lida es menor que en la fase liquida, entonces

$\frac{dT}{dP} < 0$, es decir, un aumento de la presi3n externa ocasiona un descenso en la temperatura de fusi3n.

b) Equilibrio liquido - vapor.

Al considerar la transformaci3n liquido - vapor, la ecuaci3n de Clapeyron toma la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta v_v} = \frac{\Delta H_v}{T (v_{vap} - v_{liq})} \quad (1.41)$$

donde:

$\Delta v_v = v_{vap} - v_{liq}$ = variaci3n en el volumen en el proceso de vaporizaci3n

ΔH_v = calor de vaporizaci3n

La ecuaci3n 1.41 expresa la variaci3n de la presi3n de vapor con la temperatura.

En este sistema ΔH_v y Δv_v son siempre positivos y por lo tanto tambi3n lo es $\frac{dP}{dT}$.

Esto implica que la l3nea de equilibrio liquido - vapor siempre tenga una pendiente positiva y al aumentar la temperatura, aumenta la presi3n de vapor. La curva de equilibrio termina en el punto critico, donde se hacen indistinguibles el liquido y el vapor.

c) Equilibrio s3lido - vapor.

Para este sistema la ecuaci3n de Clapeyron es:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T\Delta v_s} = \frac{\Delta H_s}{T(v_{vzp} - v_{so})} \quad (1.42)$$

ΔH_s es la entalpía de sublimación

Δv_s es el cambio de volumen en la sublimación.

También en este sistema Δv_v y ΔH_s son positivos para todas las sustancias y $\frac{dP}{dT}$ también lo es. La presión de vapor del sólido aumenta con la temperatura.

1.7.2 Ecuación de Clausius-Clapeyron

En un sistema de equilibrio líquido - vapor, el volumen del vapor es mucho mayor que el del líquido, por lo tanto, si se desprecia el volumen del líquido, la ecuación (1.42) resulta:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{Tv_{vzp}} \quad (1.43)$$

Si se considera que el vapor cumple con la ley del gas ideal, el volumen de un mol de vapor es $v_v \approx \frac{RT}{P}$, sustituyendo este valor en la ecuación (1.43) se obtiene:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\overline{\Delta H}_v}{RT^2} \quad (1.44)$$

o bien

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}_v}{RT^2} \quad (1.45)$$

donde $\overline{\Delta H}_v$ es el calor molar de vaporización.

La ecuación 1.45 es la ecuación de Clausius - Clapeyron.

Para integrar la expresión (1.45) se considera $\Delta\bar{H}_v$ independiente de la temperatura. Las temperaturas T_1 y T_2 corresponden a las presiones de vapor P_1 y P_2 respectivamente, por lo tanto, la integración da:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta\bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.46)$$

Esta ecuación calcula la presión de vapor a una temperatura T_i , conociendo el valor a T_j , o bien, se puede determinar la temperatura de ebullición a una presión P_i , conociendo su valor a P_j . También se puede calcular el calor molar de vaporización $\Delta\bar{H}_v$ conociendo las presiones de vapor y las temperaturas.

1.8 Fugacidad

La energía de Gibbs para un gas ideal puro a temperatura constante está dada por la siguiente expresión:

$$dG = VdP = RTd\ln P \quad (1.47)$$

y para el componente i de una mezcla ideal,

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP_i = RTd\ln p_i \quad (1.48)$$

donde la presión parcial es $p_i = x_i P$; sin embargo para gases reales estas expresiones no son válidas. En 1901 G.N. Lewis sugirió introducir dos funciones termodinámicas llamadas *fugacidad* y *actividad*, ambas permiten trabajar con sistemas no ideales y determinan el potencial químico para cualquier componente en cualquier sistema sólido, líquido o gaseoso; o bien, para mezclas puras ideales o no ideales.

Al considerar un sistema liquido-vapor, la fugacidad representa la tendencia de escape de las moléculas del liquido de pasar a la fase vapor así como la tendencia de escape de la fase vapor para condensar y pasar a la fase líquida. Cuando se alcanza el equilibrio estas tendencias son iguales.

La energía de Gibbs para sistemas no ideales en términos de fugacidad y fugacidad parcial a temperatura constante son:

$$dG = RTd\ln f \quad (1.49)$$

$$dG_i = RTd\ln f_i \quad (1.50)$$

Cuando la presión del sistema es casi cero, la fugacidad y la fugacidad parcial se aproximan a la presión y a la presión parcial respectivamente.

$$\lim_{P \rightarrow 0} f/P = \lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1 \quad (1.51)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i/x_i P = \lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1 \quad (1.52)$$

Las relaciones $\phi = f/P$ y $\phi_i = f_i/x_i P$ son los coeficientes de fugacidad y fugacidad parcial.

1.9 Actividad y Coeficientes de Actividad

La energía de Gibbs, en función de fugacidad con respecto a un estado de referencia para una sustancia pura es:

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (1.53)$$

y para un sistema multicomponente

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (1.54)$$

Lewis llamó al cociente \hat{f}_i/f_i° la *actividad* (a). La actividad de una sustancia está en relación con su estado estándar y suministra una medida de la diferencia entre la energía de Gibbs en el estado de interés y el correspondiente a su estado estándar.

La ecuación (1.54) se convierte en

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.55)$$

Una medida directa de la desviación con respecto a la idealidad, para cualquier presión y temperatura, es dada por el *coeficiente de actividad* (γ).

$$\gamma^i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ} = \frac{a_i}{x_i} \quad (1.56)$$

1.10 Condiciones de equilibrio en términos de fugacidad

El potencial químico es un criterio de equilibrio de fases y como $\mu_i = \bar{G}_i$ entonces la ecuación (1.54), se puede escribir

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1.57)$$

Se considera un sistema de dos fases α y β

$$\begin{aligned} \text{fase } \alpha : \mu_i^\alpha &= \mu_i^{\circ \alpha} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{\circ \alpha}} \\ \text{fase } \beta : \mu_i^\beta &= \mu_i^{\circ \beta} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{\circ \beta}} \end{aligned}$$

Al considerar los estados de referencia iguales para ambas fases, la resta de las ecuaciones anteriores da

$$\mu^i \alpha - \mu^i \beta = RT \ln \frac{f^{\alpha}_i}{f^{\beta}_i}$$

si $\mu^i \alpha = \mu^i \beta$ entonces

$$f_i \alpha = f_i \beta \quad (1.58)$$

La ecuación (1.58) indica que las fugacidades de cualquier especie deben ser las mismas en todas las fases.

1.11 Funciones en exceso

Las funciones en exceso son propiedades termodinámicas que miden las desviaciones de las soluciones líquidas reales con respecto a las soluciones ideales. Una propiedad en exceso se define como la diferencia entre el valor de la propiedad real menos la que tendría si fuera ideal a la misma temperatura, presión y composición. Se considera a M como una propiedad termodinámica extensiva (puede ser V, U, H, A, G , etc.), por lo tanto,

$$M^E = M \left(\begin{smallmatrix} \text{solución real} \\ T, P, X \end{smallmatrix} \right) - M^i \left(\begin{smallmatrix} \text{solución ideal} \\ T, P, X \end{smallmatrix} \right) \quad (1.59)$$

Se multiplica esta ecuación por n (número de moles totales) y se deriva respecto de n_i a T, P y n_j constantes

$$\overline{M^E} = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.60)$$

a esta ecuación se le conoce como propiedad parcial en exceso. Una de las propiedades en exceso de mayor interés es la energía de Gibbs, la cual al aplicarle las ecuaciones (1.59) y (1.60) se obtiene

$$\bar{G}^E = \bar{G} - G^i \quad (1.61)$$

Esta expresión puede conocerse a partir de la ecuación (1.54):

$$\bar{G}_i = G_i^* + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}$$

y de la energía molar de Gibbs para el componente i en una solución ideal

$$\bar{G}_i - G_i^* = RT \ln X_i \quad (1.62)$$

la diferencia entre ambas ecuaciones es

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{X_i f_i} = RT \ln \frac{a_i}{X_i} = RT \ln \gamma_i \quad (1.63)$$

Para toda la mezcla, la ecuación (1.63) se transforma en:

$$G^E = RT \sum X_i \ln \gamma_i \quad (1.64)$$

Estas ecuaciones son importantes ya que con los valores de los coeficientes de actividad es posible predecir las propiedades de un sistema en equilibrio líquido-vapor.

La condición de equilibrio entre un líquido y su vapor es:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (1.65)$$

La fugacidad de la fase vapor no ideal esta dada por

$$\hat{f}_i^V = \phi_i y_i P \quad (1.66)$$

para la fase liquida no ideal la fugacidad se expresa como:

$$\hat{f}_i^V = \gamma_i x_i f_{iL}^* \quad (1.67)$$

Las expresiones (1.66) y (1.67) deben ser iguales en el equilibrio, por lo cual

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_{iL}^* \quad (1.68)$$

En algunos sistemas se puede considerar que la fase vapor tiene un comportamiento ideal y por tanto $\phi_i = 1$. Análogamente, cuando el líquido tiende al comportamiento ideal, se considera que $f_{iL}^* = P_i^s$.

Con los criterios anteriores, la ecuación (1.68) se reduce a

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^s} \quad (1.69)$$

La ecuación (1.69) permite calcular fácilmente los coeficientes de actividad a partir de datos experimentales de ELV a baja presión.

Cuando $\gamma_i = 1$ la ecuación (1.69) se simplifica a

$$y_i P = x_i P_i^s \quad (1.70)$$

expresión conocida como la ley de Raoult y que obedecen todas aquellas disoluciones que tienen un comportamiento ideal en todo intervalo de composición.

La siguiente gráfica de P vs x_1 representa la ley de Raoult para un sistema binario. Al establecer la T en el sistema automáticamente quedan fijas P_1^s y P_2^s .

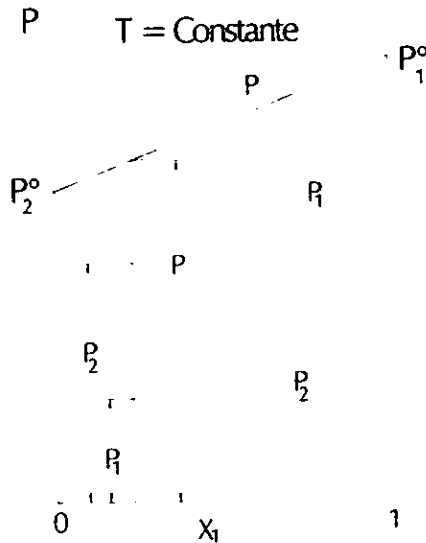


Fig.1.1 Presión de vapor total y parcial de las soluciones ideales

Las líneas punteadas son las presiones parciales de cada componente individual en la disolución y la línea continua es la presión total del sistema.

La mayoría de los sistemas líquidos no cumplen con la ley de Raoult. Estas desviaciones pueden ser positivas o negativas.

En los sistemas donde se presenta una desviación positiva $\gamma_i > 1$ y $\ln \gamma_i > 0$ es decir, las curvas de presión de vapor se encuentran por arriba de las presiones de vapor de cada constituyente.

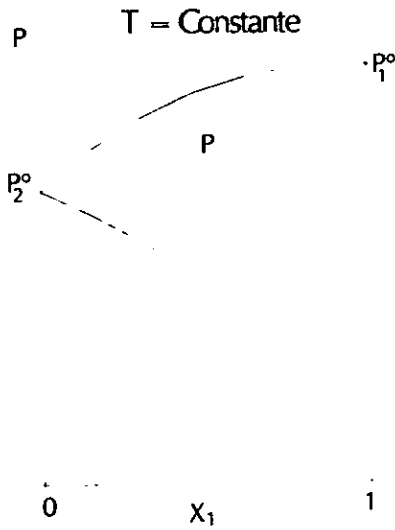


Fig. 1.2 Desviaciones positivas a la ley de Raoult

En una desviación negativa respecto a la ley de Raoult, la presión de vapor del sistema tiende a un mínimo es decir, las presiones de vapor están por debajo de las presiones de vapor de los compuestos puros.

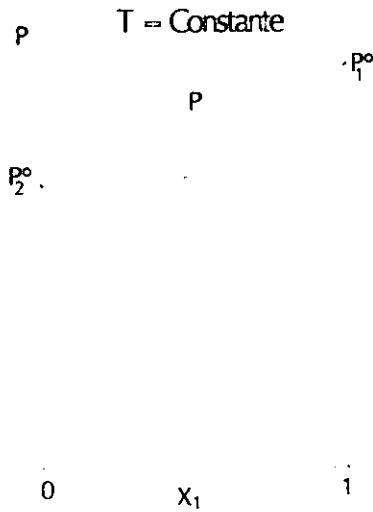


Fig. 1.3 Desviaciones negativas a la ley de Raoult

CAPÍTULO 2

DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fases son una herramienta que permiten apreciar fácilmente las relaciones entre las variables tales como la temperatura, presión y composición, así como las fases presentes en determinadas condiciones. Existen diferentes tipos de diagramas, la representación gráfica depende del número de variables que se desean relacionar., por lo tanto pueden ser isobáricos, isotérmicos; representaciones para uno , dos o tres componentes; o bien, representaciones en dos o tres dimensiones.

En este trabajo son de nuestro interés los diagramas de fases líquido-vapor, para mezclas binarias, en condiciones isobáricas e isotérmicas relacionados con la composición.

2.1 Sistema de un componente

La figura 2.1 es el diagrama de fases para un componente puro, donde se muestran las regiones de coexistencia de los estados: sólido, líquido y vapor.

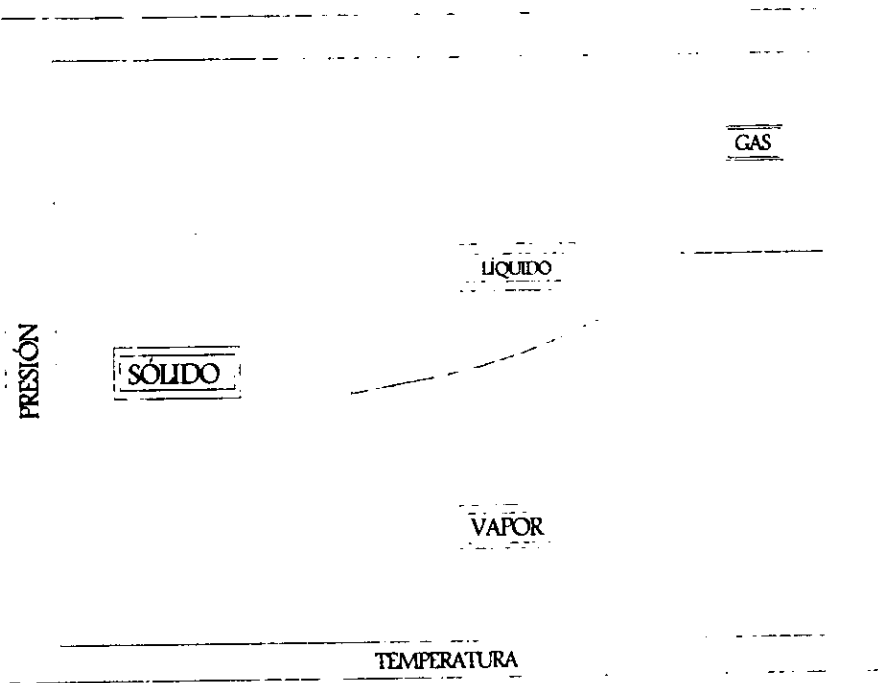


Fig. 2.1 Diagrama PT para una sustancia pura

La frontera líquido-vapor (L-V) es la línea de los puntos de ebullición a diferentes presiones, o la línea de las presiones de vapor a diferentes temperaturas (fig. 2.2). La frontera sólido-líquido (S-L) es la línea de puntos de fusión (fig.2.3) y la frontera sólido-vapor (S-V) es la línea de puntos de sublimación (fig. 2.4).

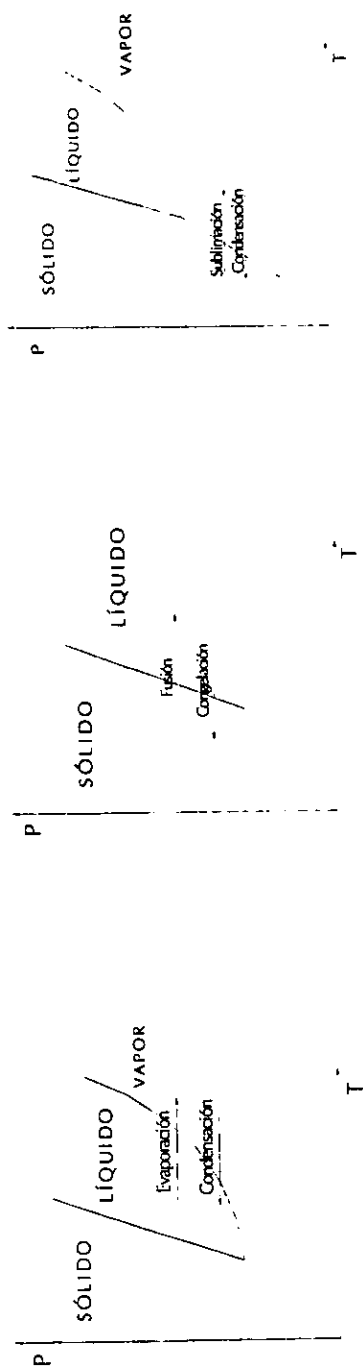


Fig. 2.2

Fig. 2.3

Fig. 2.4

El punto final de la línea L-V se conoce como *punto crítico*, región donde la fase líquida y la fase vapor no pueden distinguirse una de otra, ya que poseen las mismas propiedades; arriba de las condiciones críticas, P_c y T_c , ya no es posible encontrar ambas fases. La intersección de las curvas de fusión, sublimación y evaporación se llama *punto triple*. (Fig.2.5)

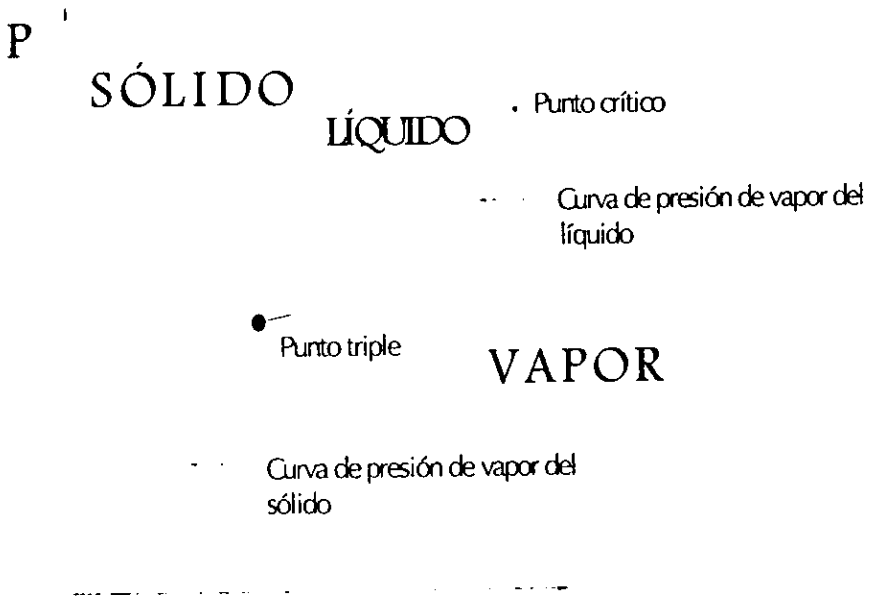


Fig. 2.5

Si se considera una serie de isotermas que queden a la derecha de la región sólida y se hace una gráfica de la presión en función del volumen, se obtiene un diagrama PV (fig. 2.6)

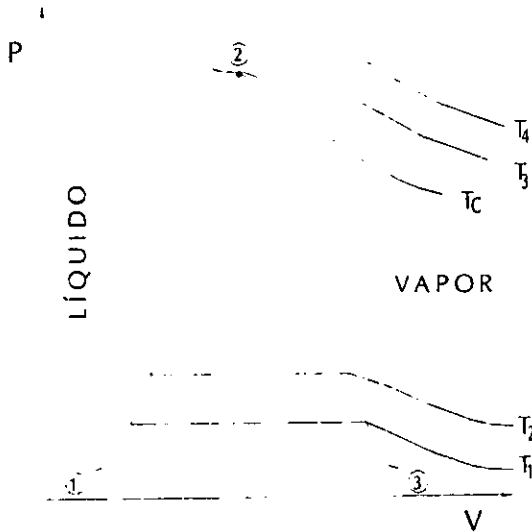


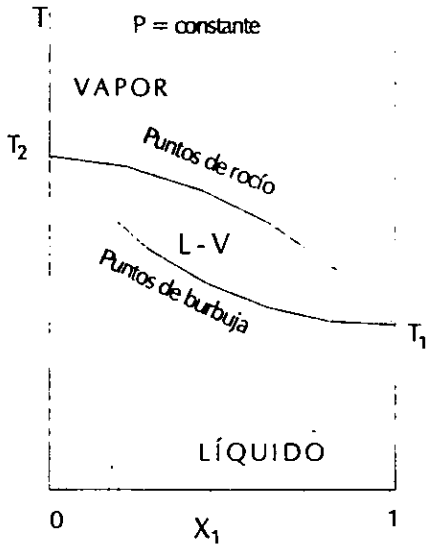
Fig. 2.6 Diagrama PV para un fluido puro

Las temperaturas T_1 y T_2 son menores a la temperatura crítica, la parte horizontal de estas isoterma representa el cambio de fase entre líquido y vapor. Las isoterma T_3 y T_4 son mayores a la temperatura crítica y no cruzan la curva. Se dice que es un líquido saturado a todos los puntos de la curva que van del punto 1 al punto 2 y la mitad derecha (de 2 a 3) representa al vapor saturado. Dentro de la campana tenemos una región de dos fases, mientras que la parte izquierda es la región líquida y la derecha el vapor. El punto 2, localizado en la parte superior de la campana es el punto crítico.

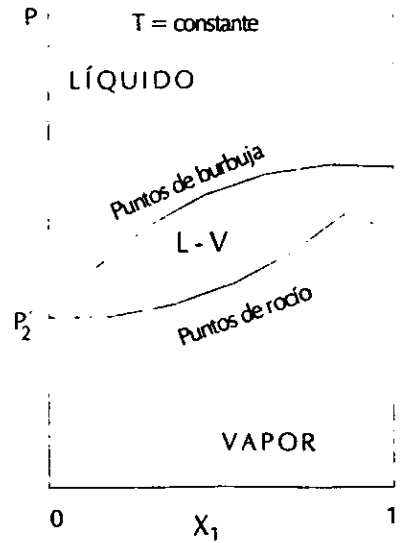
2.2 Diagramas líquido-vapor en mezclas binarias

Para describir un sistema binario es necesario especificar tres variables: temperatura (T), presión (P) y composición (x , fracción mol de uno de los componentes).

Se pueden hacer tres representaciones bidimensionales fijando una de las variables, es decir T - P a x constante, T - x a presión fija (isobárico) o P - x a T constante (isotérmico).



(a) Diagrama isobárico



(b) Diagrama isotérmico

isotérmico

Fig. 2.7 Diagramas líquido-vapor para mezclas binarias

Los puntos donde aparecen burbujas de vapor al elevar la temperatura un líquido se les llama *puntos de burbuja* y los puntos de condensación del vapor se conocen como *puntos de rocío*. En los diagramas de la figura 2-.7 se puede observar que a menor temperatura de ebullición mayor presión de vapor, es por eso que el diagrama isotérmico está invertido con respecto al diagrama isobárico. Los puntos P_1° y P_2° son las presiones de vapor y T_1 y T_2 son las temperaturas de ebullición de los componentes puros 1 y 2 respectivamente.

2.3 Efecto de la presión sobre los diagramas de equilibrio líquido- vapor

Un cambio en la presión del sistema implica un cambio en la temperatura. Los diagramas de equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias adquieren diferentes formas al cambiar la temperatura o la presión del sistema.

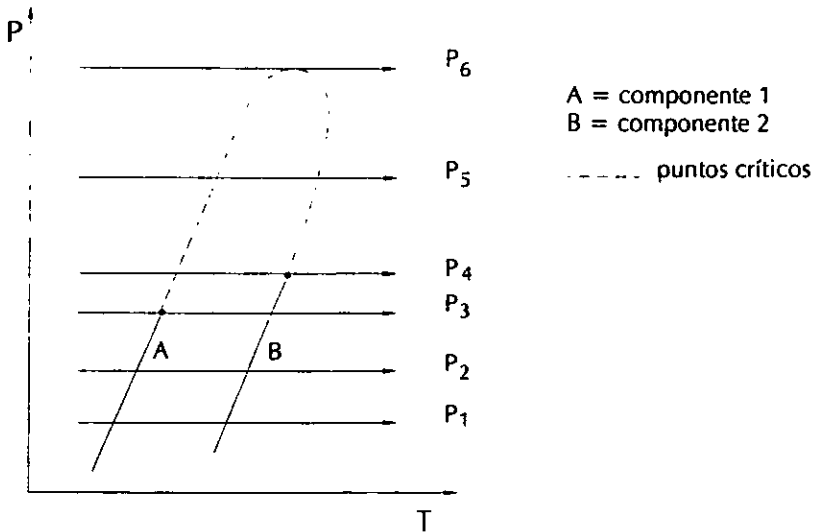
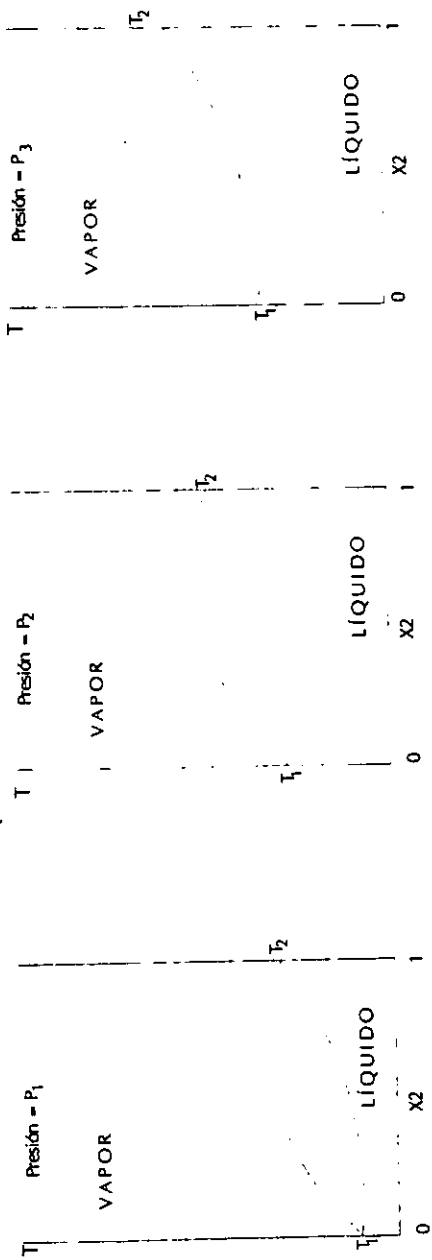


Fig.2.8

Si en la figura 2.8 se fijan diferentes valores de presión, el diagrama de equilibrio T-x se modifica y adquiere las siguientes formas:



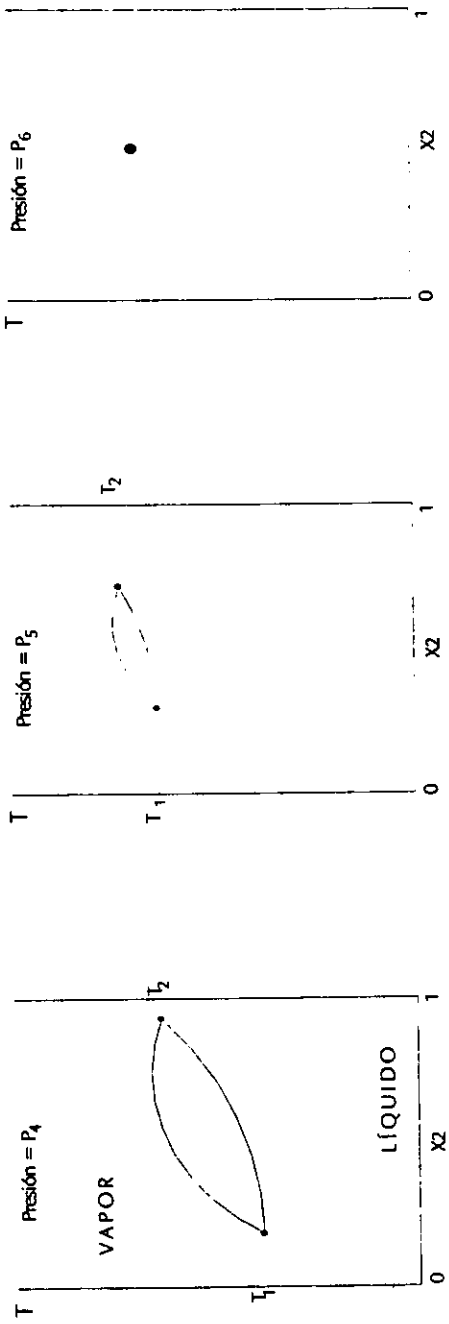


Fig. 2.9

$$P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6$$

CAPÍTULO 3

EBULLOMETRÍA

3.1 Determinación del equilibrio líquido-vapor

Conocer las condiciones del equilibrio de fases involucra medir (1) presión, (2) temperatura, (3) composición de las fases y (4) cantidad de las fases presentes. En la práctica; sin embargo, no es una tarea fácil obtener datos con suficiente precisión. Se debe estar seguro de que el equilibrio realmente existe y que la temperatura y la presión que se miden pertenezcan al punto de equilibrio, y que al tomar las muestras para el análisis no se afecte el estado de equilibrio. Un cambio de fase es acompañado por cambios en las propiedades físicas, algunas pueden ser medidas adecuadamente.

3.1.1 Temperatura de ebullición y presión de vapor

La manera más obvia de medir la temperatura de ebullición de un compuesto puro o de una mezcla, consiste en colocar un termómetro en la fase vapor o líquida; sin embargo, esto puede conducir a grandes errores. Actualmente, se emplean satisfactoriamente los ebulómetros, que son aparatos que permiten medir con gran exactitud datos de equilibrio líquido-vapor (ELV).

Los datos de equilibrio son utilizados para diseñar procesos de ingeniería. A pesar de la gran información y desarrollo en los métodos de predicción a cerca de datos de equilibrio liquido-vapor disponibles en la literatura, existe la necesidad de poseer datos de medidas experimentales precisas, pues en algunos casos los datos que se reportan se encuentran a temperaturas y presiones que no son las que requerimos, o bien simplemente la falta de datos de un sistema en particular conducen a experimentar.

3.2 Ebulómetros de tipo dinámico y estático

La mayoría de las mediciones del ELV se realizan a bajas presiones, en dos equipos diferentes.

- 1) Dinámico (recirculación).
- 2) Equilibrio estático.

Recirculación: Este ebulómetro determina las composiciones de las fases líquido y vapor en el equilibrio (Othmer 1928). El vapor se genera en el hervidor (A), entonces se condensa y se recolecta en el depósito (B). El flujo del condensado regresa al hervidor. Cuando el termómetro en la fase vapor indica condiciones estacionarias, se toman muestras del líquido en ebullición y del condensado para analizarlas. Las lecturas de temperatura pueden ser poco precisas, los ebulómetros mejor diseñados han incorporado el bombeo de Cottrell (hervidor). Fig.3-1

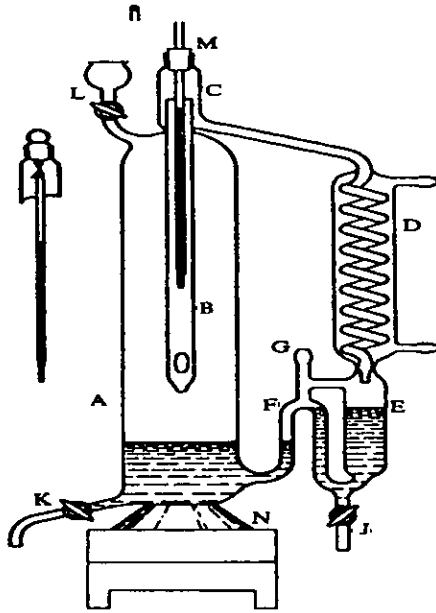


Fig. 3-1 Equipo para determinar las condiciones del equilibrio líquido-vapor, el cual emplea un sistema de recirculación del condensado hasta que el sistema sea estable.⁽⁴⁾

Equilibrio estático: Para determinar el ELV, se mantiene la mezcla bajo condiciones de temperatura y presión a las cuales coexisten el líquido y el vapor y la ebullición no ocurre, se debe mezclar completamente hasta alcanzar el equilibrio, y entonces muestrear y analizar las dos fases sin afectar el estado de equilibrio.

La literatura indica que las medidas de gran precisión se obtienen en las celdas de equilibrio estático, y que los datos que se obtienen de un ebulómetro dinámico son menos precisos.

3.3 Ebulómetro de Swietoslawski

El ebulómetro que se utilizó en el laboratorio se basa en el diseño de Swietoslawski (Swietoslawski y Romer, 1924). Este ebulómetro alcanza un estado estacionario en corto tiempo y se obtienen medidas isotérmicas e isobáricas confiables. La pureza de las muestras que se introducen al ebulómetro es un parámetro fundamental para que las determinaciones al equilibrio sean exactas. El método es conveniente para determinaciones en un amplio intervalo de concentraciones.

Se han construido dos tipos de ebulómetros. Uno de ellos se facilita la separación de muestras de las fases en el equilibrio y el segundo determina temperaturas de ebullición y presiones totales.

Este aparato se ha perfeccionado para la determinación de puntos de ebullición de sustancias puras.

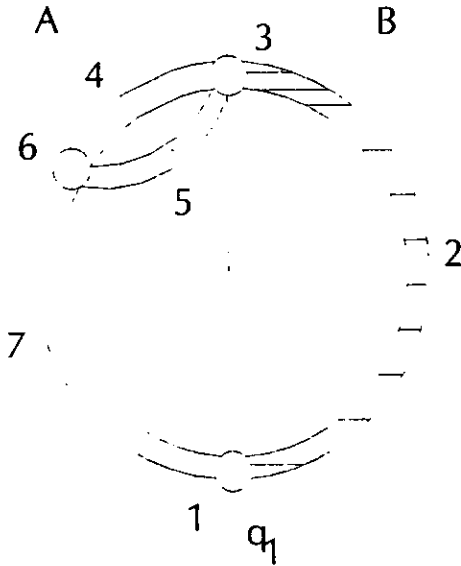


Fig.3 2 Diagrama de operación de un ebullómetro. q_1 energía suministrada al ebullómetro; 1 calentador (bomba de Cottrell), 2 corriente de líquido y vapor, 3 cámara de equilibrio (termómetro), 4 corriente de vapor (composición al equilibrio), 5 corriente del líquido (composición al equilibrio), 6 mezcla de líquido y vapor, 7 corriente de líquido y vapor condensado.⁽¹⁸⁾

El aparato opera de la siguiente manera: se eleva la temperatura del líquido que está en el ebullómetro por medio de un calentador (1) por lo tanto hay una evaporación. El punto (2) es la corriente de líquido sobrecalentado y vapor, que se bombea al termómetro, (3). La lectura de temperatura corresponde a las composiciones al equilibrio de las fases líquido y vapor que están en la cámara de equilibrio y que se van a separar.

En el caso de una mezcla, la temperatura que se monitorea debe permanecer constante para una presión dada y la composición de las fases presentes en el ebullómetro también deben ser constantes, cualquier fluctuación en la concentración se ve reflejado en las variaciones de la temperatura.

La figura 3-3 muestra el aparato que permite separar las fases en equilibrio del líquido y vapor. Al introducir las muestras al ebullómetro es necesario conocer las composiciones a la entrada. La composición al equilibrio de la fase líquida que se establece en el ebullómetro puede calcularse por balances de materia. Para un mol de la muestra líquida, L, y vapor, V, se cumple la siguiente ecuación:

$$V + L = 1 \quad (3.1)$$

La fracción mol del componente y en la muestra, z_i , está relacionado a la fracción mol de este componente en la fase líquida, x_i y en la fase vapor, y_i , por la ecuación

$$Z_i = V y_i + L x_i \quad (3.2)$$

Se define al coeficiente de evaporación, f , por

$$f = \frac{V}{L} \quad (3.3)$$

y comparando las ecuaciones (3.1) y (3.2), la relación que facilita el cálculo de la composición de la fase líquida por medio de un procedimiento iterativo es:

$$x_i = z_i \frac{1+f}{1+(y_i-x_i)f} \quad (3.4)$$

3.3.1 Determinaciones con el ebulómetro de Swietoslowski

Con el ebulómetro se pueden hacer las determinaciones de:

- 1) Presión, P , temperatura, T , y composición de la fase líquida, x , y vapor y .
- 2) P , T y x
- 3) P , T , x y P , T , y (Método combinado)

❖ Determinación de P , T , x , y

Para determinar estos parámetros se utiliza el ebulómetro que permite la separación de muestras (Fig 3.2). Se introduce la muestra al ebulómetro y una vez alcanzado el equilibrio se mide la presión y la temperatura. Las muestras de la fase líquida y vapor se recolectan para analizar su composición.

❖ Determinación de P , T , x

En este tipo de mediciones no es necesario separar muestras. Las determinaciones se llevan a cabo añadiendo una cantidad conocida de uno de los componentes puros con el fin de modificar gradualmente la composición de la mezcla original. Después de cada introducción de muestra, se alcanza el estado de equilibrio y se mide la P y T del sistema.

❖ Método combinado

Se introduce al ebulómetro una mezcla de composición conocida y se mide la presión y temperatura al equilibrio. Se continúa añadiendo una pequeña cantidad de uno de los componentes puros para cambiar la concentración no más de 0.02 en la fracción mol y también se mide P y T al equilibrio.

Finalmente después de varias introducciones al ebulómetro se separan las muestras de la fase líquida y la fase vapor para analizarlas posteriormente.

Es muy importante conocer la cantidad de la sustancia pura que se introduce al ebulómetro. Además, la pureza de las sustancias empleadas debe ser muy alta para asegurar gran precisión en los resultados.

El ebulómetro cuenta con un termómetro Hewlett Packard Quartz 2801A, un sensor-oscilador 2850A ($\pm 0.001\text{K}$ resolución) y un medidor digital para medir la temperatura del sistema.

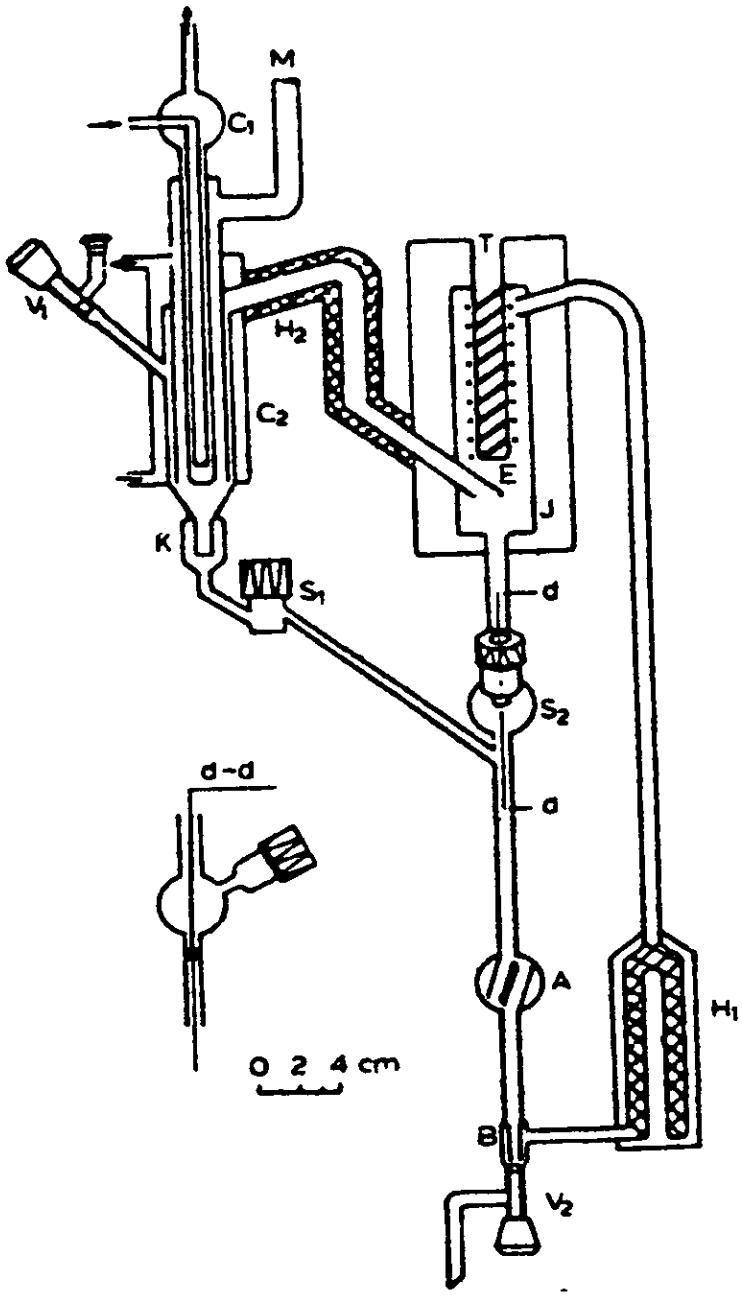


FIG. 3.3 Ebulómetro de Swietoslawski

CAPÍTULO 4

AZEOTROPÍA

Azeótropo, proviene del griego que significa “hervir sin cambio”. Un azeótropo es una mezcla líquida que a presión constante ebulle a una sola temperatura, como si fuera un componente puro. En él la composición del vapor y el líquido es la misma.

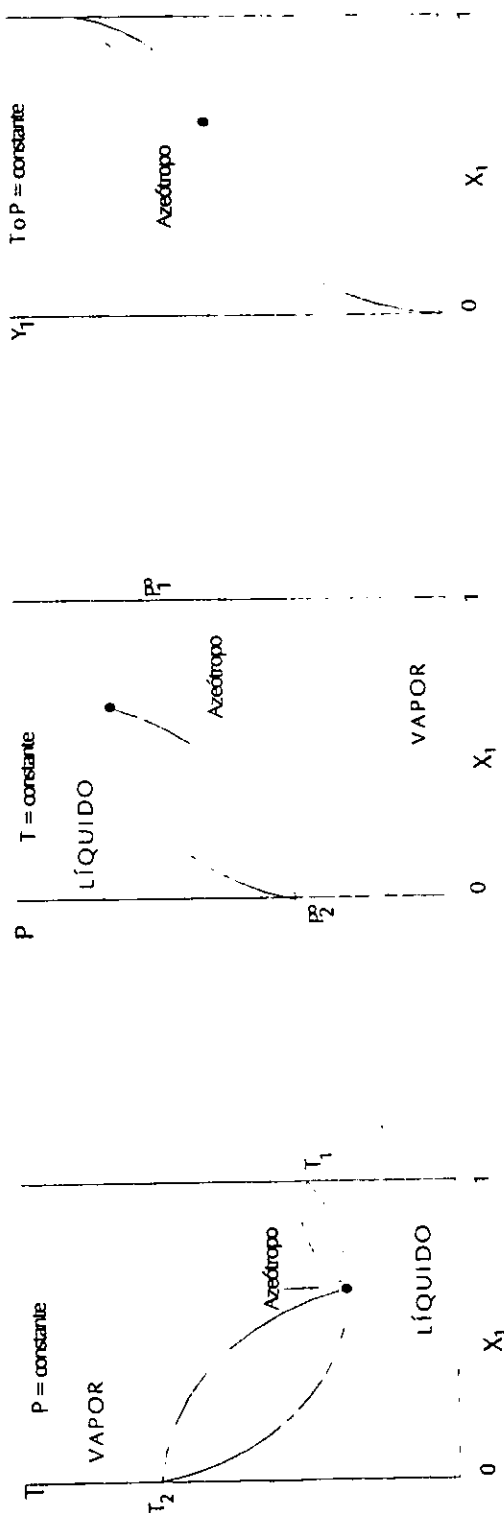
4.1 Clasificación

La clasificación general de los azeótropos se hace respecto a las desviaciones a la ley de Raoult que presenta el sistema. En una mezcla azeotrópica, la composición del líquido es igual a la composición del vapor, $x_i = y_i$, por lo tanto la expresión (1.70) se convierte en

$$\gamma_i = \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \quad (4.1)$$

Los azeótropos se dividen en:

- 1) Positivos o superiores, donde la temperatura de ebullición del azeótropo es menor que la de los componentes puros -punto de ebullición mínimo-. Este tipo de azeótropos presenta una desviación positiva respecto a la ley de Raoult ($\gamma_i > 1$).



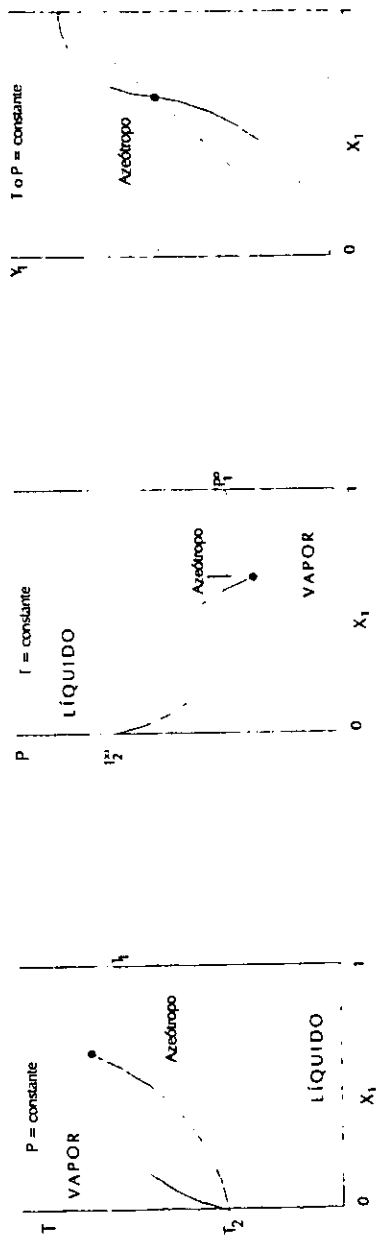
(a)

(b)

(c)

Fig 4-1 Azeótropos de punto de ebullición mínimo

2) Negativos o inferiores, en los cuales la $P < P^{\text{sat}}$, por lo tanto los coeficientes de actividad son menores a la unidad ($\gamma_i < 1$). Se caracterizan por un punto de ebullición máximo. Fig 4.2



(a)

(b)

(c)

Fig. 4.2 Azeótropos de punto de ebullición máximo

4.2 Predicción de formación de azeótropos

Una mezcla líquida tiende a formar un azeótropo cuando los puntos de ebullición de los componentes puros están cercanos, si hay más de 30°C de diferencia no es común que el sistema forme un azeótropo y si presenta desviaciones respecto a las soluciones ideales.

La idealidad de un sistema binario depende de las diferencias entre las propiedades físicas de los componentes así como de la polaridad, grado de asociación, tendencia a formar puentes de hidrógeno, etc. Cuando los dos componentes son similares, por ejemplo, dos hidrocarburos o dos alcoholes, la tendencia a formar un azeótropo es mínima. Sin embargo, si los dos compuestos son diferentes, como un alcohol y un hidrocarburo, el sistema tiende grandemente a formar un azeótropo.

4.3 Predicción de datos azeotrópicos

Existen diversos métodos que nos permiten calcular la composición de un azeótropo binario. Las relaciones de nuestro interés son las que se aplican a los homoazeótropos. Los principales métodos son:

1. Método Gráfico

Este método fue empleado por Lecat (1918), él observó que la composición de un azeótropo binario está relacionado con la diferencia entre los puntos de ebullición de los componentes y utilizó una serie de potencias que relacionan

estas cantidades para los sistemas formados por una sustancia común, con miembros de una serie de homólogos.

$$x_1 = A_0 + A_1\Delta + A_2\Delta^2 + \dots \quad (4.2)$$

donde

x_1 = Fracción en peso del componente común en el azeótropo

Δ = Diferencia absoluta entre el punto de ebullición del primer componente menos el punto de ebullición del segundo componente

A_0, A_1, A_2, \dots = constantes para una determinada sustancia común con una serie dada de homólogos

La siguiente relación que se propuso fue:

$$\delta = C_0 + C_1\Delta + C_2\Delta^2 + \dots \quad (4.3)$$

donde

δ = Menor temperatura de ebullición de los componentes menos la temperatura de ebullición del azeótropo

C_0, C_1, C_2, \dots = constantes

2. Teoría de las soluciones regulares

a) KIREEV (1941)

La ecuación de Kireev se basa en los valores de los coeficientes de actividad de los componentes, en el punto azeotrópico. Existen dos casos:

- 1) Cuando las entropías de vaporización molar de los componentes puros son iguales ($\Delta S_1^\circ = \Delta S_2^\circ$)

$$x_2 = (1-b)^{-1} \quad (4.4)$$

donde

x_2 = fracción mol del componente 2 en el azeótropo

$$b = \frac{\ln \gamma_2}{\ln \gamma_1}$$

Los coeficientes de actividad están dados por la expresión 4.1

- 2) Para $\Delta S_1^\circ \neq \Delta S_2^\circ$ la expresión 4-4 se transforma en:

$$x_2 = (1-b')^{-1} \quad (4.5)$$

donde

$$b' = cb$$

$$c^2 = \left(\frac{\Delta S_2^\circ}{\Delta S_1^\circ} \right)$$

b) PRIGOGINE (1954)

- 1) Expresión para la fracción molar del componente cuando $\Delta S_1^\circ = \Delta S_2^\circ$

$$x_2 = \frac{a}{1+a} \quad (4.6)$$

donde

$$a = \left(\frac{\delta_1}{\delta_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Los coeficientes de actividad están dados por la expresión 4.1

2) Para $\Delta S_1^\circ \neq \Delta S_2^\circ$ la expresión es

$$x_2 = \frac{a'}{1 + a'} \quad (4.7)$$

donde

$$a' = ca$$

$$c^2 = \left(\frac{\Delta S_2^\circ}{\Delta S_1^\circ} \right)$$

Los valores de δ_1 y δ_2 dependen del tipo de azeótropo. Para azeótropos positivos $\delta_1 = T_1 - T^{AZ}$ y $\delta_2 = T_2 - T^{AZ}$ y en caso de azeótropos negativos $\delta_1 = T^{AZ} - T_1$ y $\delta_2 = T^{AZ} - T_2$, donde T_1 y T_2 son las temperaturas de ebullición de los componentes puros y T^{AZ} es la temperatura de ebullición del azeótropo.

c) MALESINSKI (1965)

1) La ecuación de Malesinski para entropías de vaporización iguales

$$x_2 = 0.5 + \frac{T_1 - T_2}{2Z_{12}} \quad (4.8)$$

donde Z_{12} es la mitad del valor del intervalo azeotrópico simétrico (El intervalo azeotrópico simétrico significa que, tanto la parte superior e

inferior del intervalo son iguales) $Z_{12} = \left(\delta_1^2 + \delta_2^2 \right)^{\frac{1}{2}}$

2) Cuando $\Delta S_1^\circ \neq \Delta S_2^\circ$ la expresión 4-8 toma la forma

$$x_2 = 0.5 + \frac{T_1 - T_2}{2Z_u} + \frac{x_2}{2} \left(1 - \frac{\Delta S_2^\circ}{\Delta S_1^\circ} \right) \quad (4.9)$$

donde Z_u es la parte superior del intervalo azeotrópico y se define como la diferencia entre la temperatura de ebullición del miembro con el punto de ebullición más elevado de la serie homóloga y la temperatura del agente azeotrópico.

Existen otras correlaciones que nos permiten determinar $P - T^{AZ}$ y $x^{AZ} - T^{AZ}$. La cantidad de sistemas azeotrópicos binarios reportados hasta el momento, es muy extensa. Sin embargo, los datos de un sistema azeotrópico binario a diferentes presiones y temperaturas son muy escasos. Es por ello que Abraham Tamir (1980) reporta los parámetros necesarios para 1) correlacionar datos azeotrópicos como la composición y la presión con la temperatura y 2) calcular el calor latente de vaporización a partir de los parámetros P-T.

La siguiente ecuación correlaciona la presión en función de la temperatura, $P - T^{AZ}$:

$$\ln P = A_1 + B_1 T^{-1} + C_1 T \quad (4.10)$$

La composición azeotrópica como una función de la temperatura, $x^{AZ} - T^{AZ}$, está dada por:

$$x = A_2 + B_2 T \quad (4.11)$$

la cual es una función lineal de la temperatura azeotrópica.

El calor latente de vaporización, λ , se calcula como

$$\lambda = -R(B_1 + C_1 T^2) \quad (4.12)$$

Nomenclatura:

A_1, B_1, C_1 = parámetros ajustables para la ecuación 4.10

A_2, B_2 = parámetros ajustables para la ecuación 4.11

P = presión total en Pascal

T = temperatura en K

4.4 Rompimiento azeotrópico

4.4.1 Efecto de la presión y su aplicación en la separación de mezclas azeotrópicas

La presión es una variable de operación que influye en la composición y temperatura de una mezcla azeotrópica. Al modificar la presión en el sistema se

pueden presentar dos casos de azeotropía: La absoluta, en la cual el sistema sigue siendo azeotrópico hasta la presión crítica, por ejemplo, piridina-ácido acético, o limitada, que se caracteriza por presentarse en un cierto intervalo de presiones, por ejemplo, a presiones elevadas (400kPa) el sistema MEK-metanol se vuelve azeotrópico, o por el contrario, a presiones reducidas el sistema se vuelve azeotrópico, como el sistema anilina-n-octano a 53.3 kPa. En algunos casos, se presenta un fenómeno raro, ya que el sistema se vuelve no azeotrópico, tanto a altas como a bajas presiones, por ejemplo, metanol-agua a 26.7 y 1999.8 kPa.

Método gráfico para predecir el efecto de la presión sobre los sistemas azeotrópicos⁽¹⁾

Este método indica el efecto de la presión sobre la composición y el punto de ebullición de un sistema azeotrópico y se basa en el empleo de la gráfica de Cox para presión de vapor, en la cual el $\log P^{\text{sat}}$ vs $\frac{1}{t^{\circ}\text{C} + 230}$ dan como resultado líneas

rectas en un amplio intervalo de presiones.

Un azeótropo, por definición, tiene una más elevada presión de vapor (positiva) o una más baja presión de vapor (negativa) que cualquiera de sus componentes. Por lo tanto, la curva de presión de vapor azeotrópica siempre quedará por arriba o debajo de las curvas de los componentes puros. De acuerdo con la figura (4-3) A y B son las curvas de presión de vapor de los componentes y C es la presión de vapor del azeótropo. Si la curva C cruza A o B, el sistema será no azeotrópico en el punto de intersección. Por otro lado, si la curva azeotrópica es paralela a las otras curvas entonces el sistema seguirá siendo azeotrópico hasta la presión crítica.

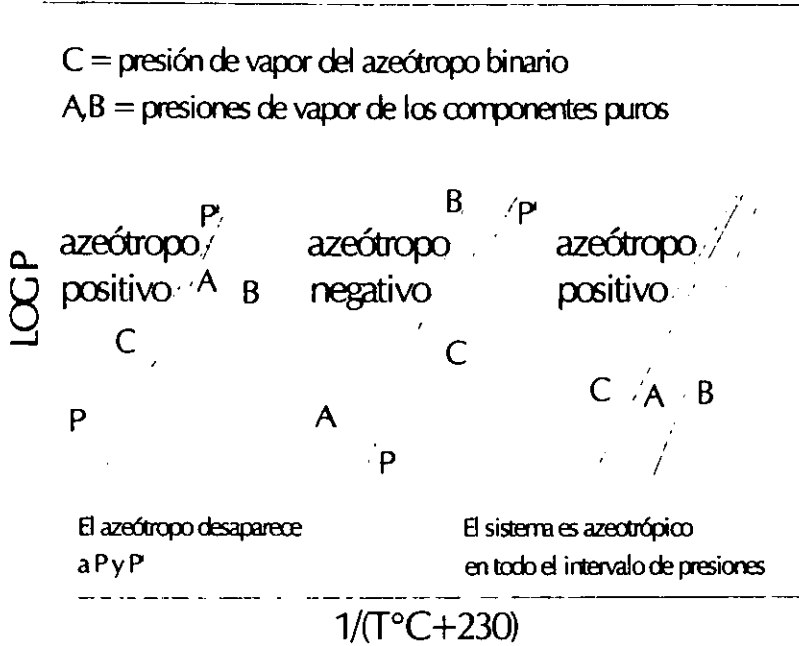


Fig.4.3 Curvas de presión de vapor de azeótropos binarios⁽¹⁾

Efecto de la presión sobre los diagramas de equilibrio líquido- vapor

En un sistema azeotrópico un cambio en la presión implica un cambio en la composición del azeótropo. En muchos casos, el azeótropo puede “romperse” operando tanto a bajas o altas presiones.

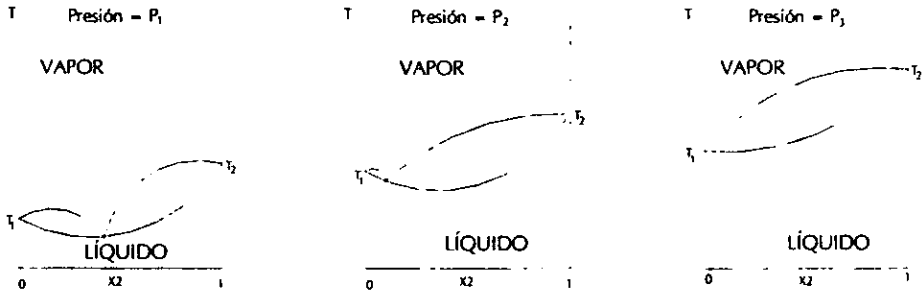


Fig. 4.4 donde $P_1 < P_2 < P_3$

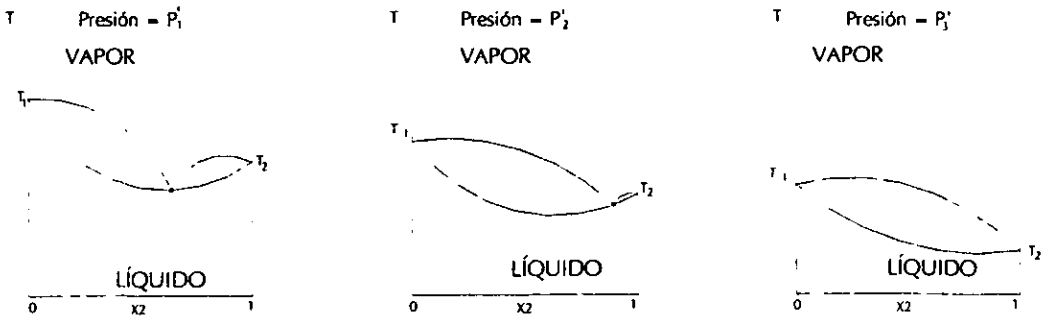


Fig. 4.5 donde $P'_1 > P'_2 > P'_3$

Como se puede observar el efecto de la presión sobre un azeótropo es un factor importante que facilita la separación de mezclas azeotrópicas por medio de una destilación simple.

4.4.2 Destilación azeotrópica

La destilación es un método de separación que se basa en la diferencia de la composición entre la mezcla líquida y su vapor formado. Esta diferencia entre las composiciones se debe a que las volatilidades y las presiones de vapor de los componentes, son distintas. Cuando estos valores son similares, como es el caso de un sistema azeotrópico, la separación por destilación simple es imposible.

La destilación azeotrópica es un proceso que se utiliza para la separación de mezclas con puntos de ebullición muy cercanos; es decir, donde la curva está muy pegada a la diagonal, $x = y$, o bien, separar un componente de un azeótropo en donde la curva atraviesa la diagonal.

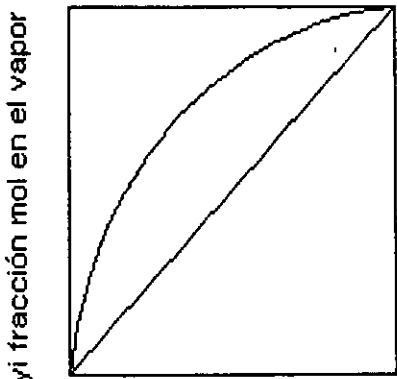
Este proceso consiste en añadir un disolvente o "arrastrador" al sistema, para facilitar la separación en la destilación. La función del arrastrador es formar un azeótropo o azeótropos con los componentes de la mezcla. Generalmente, el nuevo azeótropo tiene una volatilidad muy grande y por lo tanto constituye el producto del destilado.

Uno de los inconvenientes es que el "arrastrador" debe separarse del producto y recircularse a la columna de destilación azeotrópica, por lo cual, es deseable emplear un arrastrador que forme un heteroazeótropo. Cuando el arrastrador y el solvente forman una sola fase es conveniente que el solvente sea soluble en agua para poder hacer una extracción líquido-líquido con agua y finalmente la mezcla solvente-agua debe separarse fácilmente y a un bajo costo. Otra forma de separar

el arrastrador del solvente es por medio de una destilación, en la cual se modifique la presión y la composición del azeótropo sea diferente o el azeótropo se "rompa".

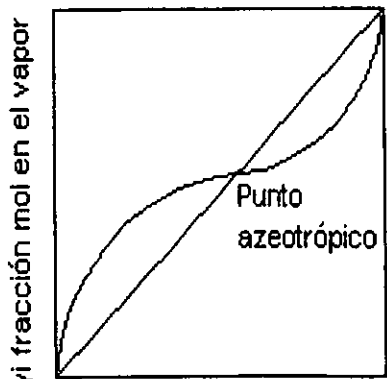
Volatilidad

La figura (4.6a) es un diagrama isobárico, x vs y , para un sistema binario. Se puede observar que uno de los componentes es más volátil que el otro en todo el intervalo de composición. Sin embargo, en los sistemas azeotrópicos, uno de los componentes es más volátil en una parte del intervalo y la volatilidad se invierte por arriba de la composición del azeótropo, en donde la composición del líquido y el vapor son iguales. Fig(4.6b)



x_i fracción mol en el líquido

(a)



x_i fracción mol en el líquido

(b)

Fig.4.6 Diagramas ELV isobáricos x-y

En un sistema cerrado en el cual están presentes la fase líquida y la fase vapor, los componentes están presentes en cada fase de acuerdo a su volatilidad relativa. La relación termodinámica que describe esta distribución de los compuestos en el equilibrio es

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.13)$$

Este término se le conoce como la relación de equilibrio líquido-vapor, y se le utiliza ampliamente en los cálculos de destilación. Para una mezcla de dos componentes i y j , su volatilidad relativa se define como

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)} \quad (4.14)$$

La volatilidad relativa, α , es una medida directa de la facilidad o dificultad de separación de los componentes i y j por una destilación. Si $\alpha = 1$, entonces la separación no es posible, porque las composiciones de la fase líquida y vapor son iguales.

Cuando la solución es un sistema ideal se aplica la ley de Raoult. Al combinar esta expresión con la ley de las presiones parciales (Dalton), las ecuaciones para K y α toman la siguiente forma

$$K_i = \frac{P_i^\circ}{P} \quad (4.15)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^\circ}{P_j^\circ} \quad (4.16)$$

Sin embargo, si las soluciones forman un sistema no ideal, las ecuaciones (4.15) y (4.16) se transforman en

$$K_i = \gamma_i^L \frac{P_i^0}{P} \quad (4.17)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i^L P_i^0}{\gamma_j^L P_j^0} \quad (4.18)$$

En donde el coeficiente de actividad es un factor de corrección a la ley de Raoult.

Selección del arrastrador

Los arrastradores deben cumplir con algunas propiedades que permitan la separación de hidrocarburos. Entre las características más importantes podemos mencionar su punto de ebullición con un intervalo límite (0-30°C) del hidrocarburo a ser separado. Para un azeótropo negativo, el arrastrador debe 1) formar un azeótropo positivo binario con uno de los componentes o 2) formar azeótropos binarios con ambos componentes del sistema cuando las temperaturas de ebullición azeotrópicas sean muy diferentes. En el caso de un azeótropo positivo, el arrastrador debe 1) formar un azeótropo positivo binario con uno de los componentes, cuya temperatura sea menor a la del azeótropo original. Finalmente la separación del arrastrador del azeótropo debe ser fácil y a un bajo costo, estable a las temperaturas de la destilación y no debe reaccionar con los hidrocarburos que se desean separar y tampoco con los materiales del equipo.

4.5 Sistema acetona – metanol

4.5.1 Generalidades y propiedades

ACETONA

La acetona (CH_3COCH_3), es el compuesto más importante del grupo orgánico de las cetonas. Se produce químicamente y también se encuentra en la naturaleza principalmente en árboles, plantas y gases volcánicos. Es un líquido incoloro con un olor característico. Se evapora fácilmente, es inflamable y se disuelve en agua y en disolventes orgánicos en cualquier proporción. También se le conoce con el nombre de dimetilcetona, 2-propanona y beta-cetopropano.

Propiedades físicas

Fórmula molecular =	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	
Peso molecular =	58.08 g/gmol	
Densidad		
d_4^{0} =	0.81378	
d_4^{15} =	0.79705	
d_4^{20} =	0.79080	
Índice de refracción η_D^{20} =	1.35868	
Temperatura de ebullición =	56°C (P= 1atm)	
Calor específico =	2.135 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	(20 °C)
Calor de fusión =	98.47 kJ kg ⁻¹	(-95 °C)
Calor de vaporización =	545.2 kJ kg ⁻¹	(30 °C)
	588.2 kJ kg ⁻¹	(0 °C)

Propiedades químicas

La acetona pura es inerte a la oxidación del aire, en algunas ocasiones reacciona explosiva y violentamente en recipientes cerrados. Los límites de concentración permisibles de acetona, en el aire son: como mínimo 2.13 % volumen y un máximo de 13 %.

Se debe almacenar lejos de agentes oxidantes para evitar una explosión. Los compuestos clorados junto con la acetona producen clorocetonas que son muy tóxicas. La exposición prolongada de la acetona a la luz solar provoca la formación de monóxido de carbono.

Análisis Químico

La cromatografía de gases es el método que más se emplea para llevar a cabo un análisis cuantitativo de acetona, al igual que los métodos de infrarrojo, resonancia magnética y espectroscopía que se utilizan para análisis cuantitativos y cualitativos.

Efectos en la salud

Se le considera un producto poco peligroso, los principales síntomas de una intoxicación crónica por acetona son: dolor de cabeza, irritación de ojos, nariz y tráquea, los cuales desaparecen al salir del área contaminada. No existen evidencias que este producto induzca carcinogenicidad tanto en humanos, como en animales de laboratorio.

Usos

La acetona se emplea principalmente en la industria como disolvente de pinturas, barnices, lacas, polímeros, resinas, grasas y aceites. Es un componente del thinner. También se utiliza para fabricar plásticos, fibras, medicamentos y fungicidas. Por otra parte, junto con hielo y dióxido de carbono sólido, se puede utilizar para enfriar a temperaturas muy bajas.

METANOL

El metanol (CH_3OH), también conocido como alcohol metílico, es un líquido incoloro con un olor desagradable. Se disuelve en agua en cualquier proporción.

Propiedades físicas

Molecular Formula	CH_4O
Peso molecular	32.04
Temperatura de ebullición	64.70 °C @ 101.3 kPa
Densidad	
a 0 °C	0.8100 g/ml
a 20 °C	0.7915 g/ml
a 50 °C	0.7637 g/ml
Índice de refracción $\eta_D^{20} =$	1.3284
$\eta_D^{25} =$	1.3265
Calor específico	
a 25 °C (101.3 kPa), gas =	44.06 J mol ⁻¹ K ⁻¹
a 25 °C (101.3 kPa), líquido =	81.08 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Calor de fusión =	100.3 kJ kg ⁻¹ (101.3 kPa)
Calor de vaporización =	1128.8 kJ kg ⁻¹ (101.3 kPa)

Propiedades Químicas

El metanol es un material peligroso, inflamable y puede causar explosión en presencia de calor, flamas u oxidantes, produciendo gases venenosos. Es incompatible con el cloroformo, metales y oxidantes.

Efectos en la salud

Los síntomas de una exposición prolongada al metanol son: dolor de cabeza, insomnio, problemas gastrointestinales en los humanos y alteraciones hepáticas en los animales. No hay evidencia de que este producto sea cancerígeno tanto para humanos como animales. El metanol causa depresión en el sistema nervioso de los humanos y en los animales se han observado cambios degenerativos en el sistema óptico.

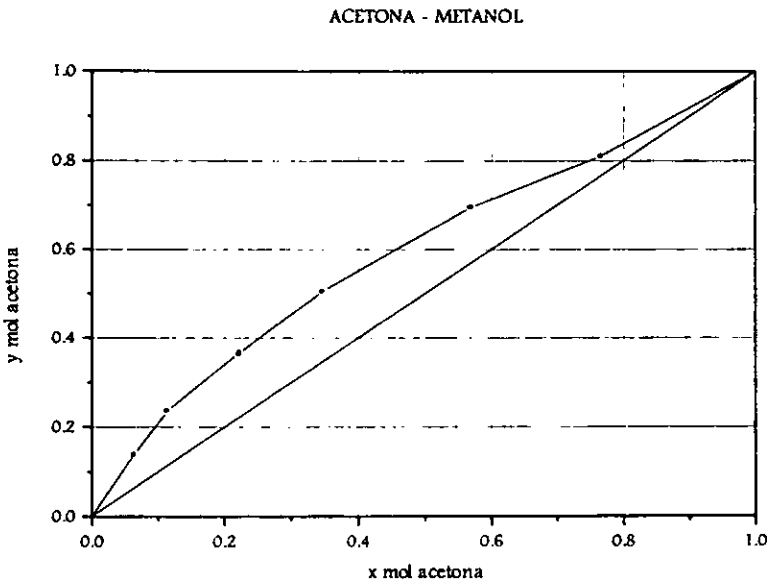
Usos

El metanol se emplea como materia prima para la producción de metil t-butil eter (MTBE), aditivo de gasolina. También se utiliza para la producción de formaldehído, ácido acético, clorometanos, metil metacrilato, metilaminas y como anticongelante o disolvente en pinturas, aerosoles y líquidos limpiadores. Una pequeña cantidad de metanol que se produce en el mundo se destina a la producción de energía.

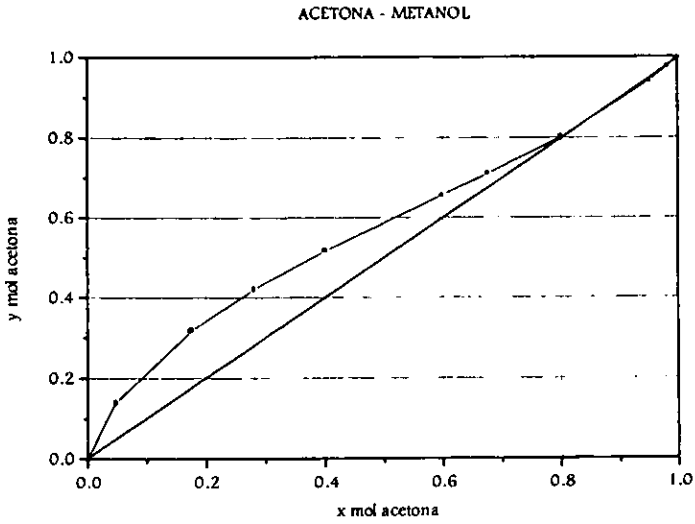
ACETONA-METANOL

La mezcla acetona – metanol forma un azeótropo positivo; sin embargo, el sistema es no azeotrópico a presiones altas (15,000mmHg), siendo el metanol el compuesto más volátil, y a presiones bajas (200mmHg), donde la acetona es el compuesto más

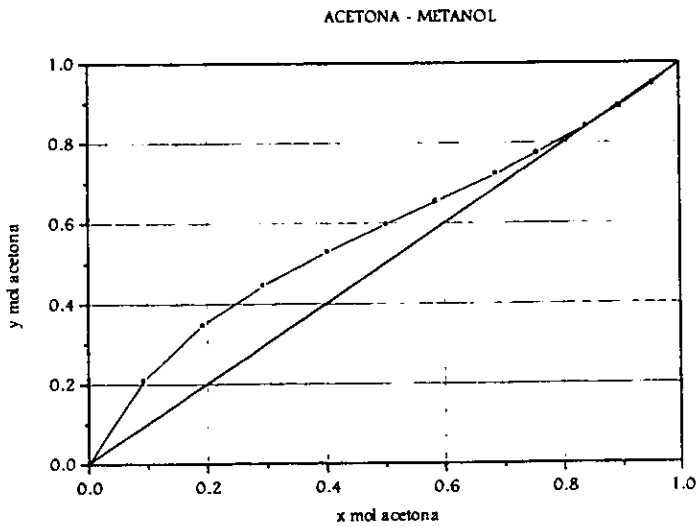
volátil. A continuación se presentan los diagramas X vs Y del azeótropo acetona-metanol a diferentes presiones y temperaturas.



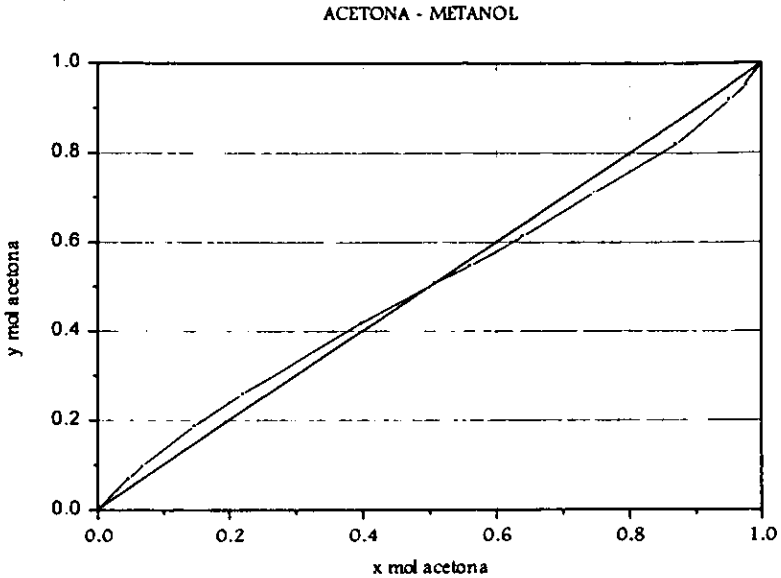
Gráfica 4.1 P = 100mmHg ⁽¹⁰⁾



Gráfica 4.2 $P = 760\text{mmHg}^{(10)}$



Gráfica 4.3 $T = 45^{\circ}\text{C}^{(10)}$



Gráfica 4.4 T=100°C ⁽¹⁰⁾

Para determinar la presión de vapor de los compuestos puros, se utilizó la ecuación de Antoine:

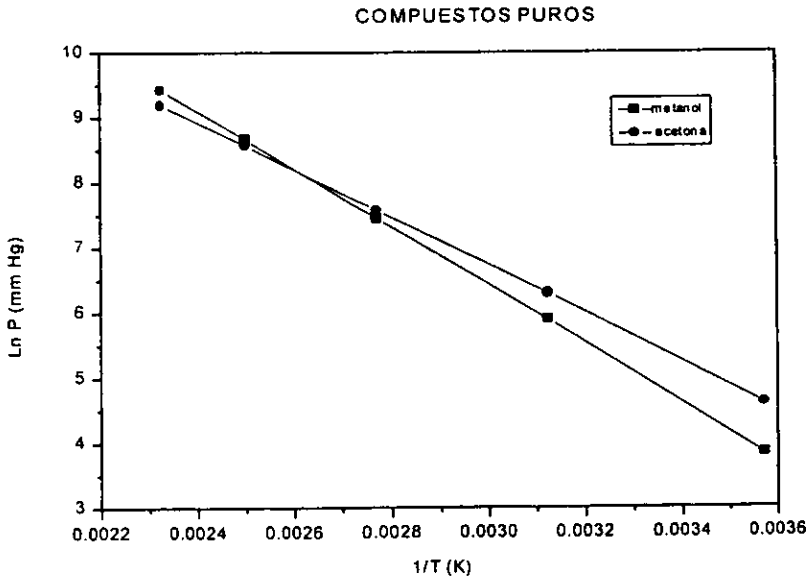
$$\ln P^{\circ} = A - \frac{B}{T+C} \quad (4.19)$$

Tabla 4.1 Constantes para la ecuación de Antoine

COMPUESTO	A	B	C	Intervalo De temperaturas (K)
Acetona	16.6513	2940.46	-35.93	241 - 350
Metanol	18.5875	3626.55	-34.29	253 - 413

Tabla 4.2 Presiones de vapor del metanol y acetona

P (mmHg)	T (K) Metanol	T (K) Acetona
100	293.65	280.03
200	307.19	294.93
300	315.77	304.53
400	322.20	311.77
500	327.40	317.67
600	331.78	322.68
700	335.58	327.06
1000	344.79	337.71
10000	421.03	431.10



Gráfica 4.5 Ln P vs 1/T

Los siguientes datos azeotrópicos del sistema acetona – metanol se obtienen a partir de los parámetros y correlaciones propuestas por Abraham Tamir.

Tabla 4.3 Parámetros ajustables para las ecuaciones 4.10 y 4.11

SISTEMA	A ₁	B ₁	C ₁	A ₂	B ₂
Acetona- Metanol	21.833	-3611.1	0.002070	2.2339	-0.0044018

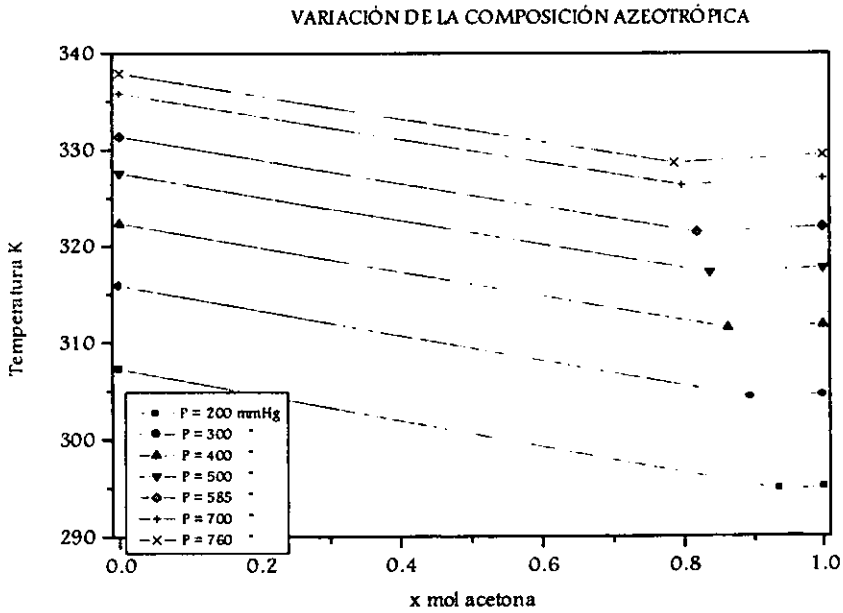
Las ecuaciones 4.10 y 4.11 para el azeótropo acetona-metanol, son válidas en los siguientes intervalos:

x (fracción mol)	P(mmHg)	T (K)
0.18 – 0.90	280 - 29500	303 - 473

Tabla 4-4 P – T^{AZ} – X^{AZ}

PRESIÓN (mmHg)	Temperatura del azeótropo (K)	X mol acetona en el azeótropo
300	304.31	0.8943
350	308.00	0.8785
400	311.47	0.8628
450	314.50	0.8495
500	317.26	0.8374
585	321.44	0.8189
600	322.13	0.8159

650	324.31	0.8063
700	326.36	0.7973
760	328.66	0.7871
1000	336.57	0.7524
10000	420.00	0.3854
20000	453.00	0.2400



Gráfica 4.6 Variación de la composición azeotrópica a diferentes presiones

CAPÍTULO 5

DISEÑO DE UNA TORRE DE DESTILACIÓN

Con el propósito de calcular el número de etapas de equilibrio necesarias para separar acetona y metanol provenientes de una mezcla industrial, se utilizó un programa de simulación de procesos llamado ASPEN (Advanced System for Process Engineering). Para llevar a cabo la simulación, se hizo un diseño preliminar y menos riguroso con el método gráfico Mc Cabe Thiele.

5.1 Cálculos gráficos para determinar el número de etapas por el método de McCabe-Thiele

Este método nos permite diseñar sistemas de contacto por etapas, ya que las relaciones de equilibrio y los balances de materia se resuelven de manera simultánea.

Balances de materia y energía

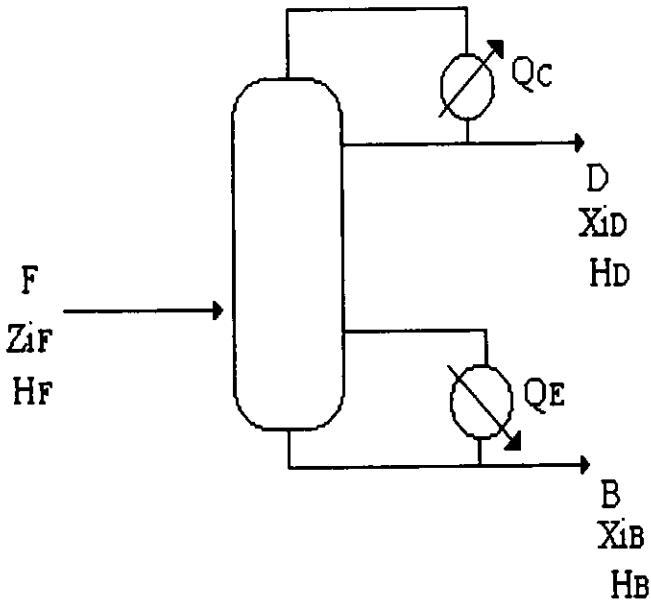


Fig. 5.1 Balances generales de materia y energía en una torre de destilación

Balances globales

$$F = D + B \quad (5.1)$$

$$FZ_{iF} = DX_{iD} + BX_{iB} \quad (5.2)$$

$$FH_F + Q_e = DH_D + BH_B + Q_c \quad (5.3)$$

Linea de operación en la zona de enriquecimiento

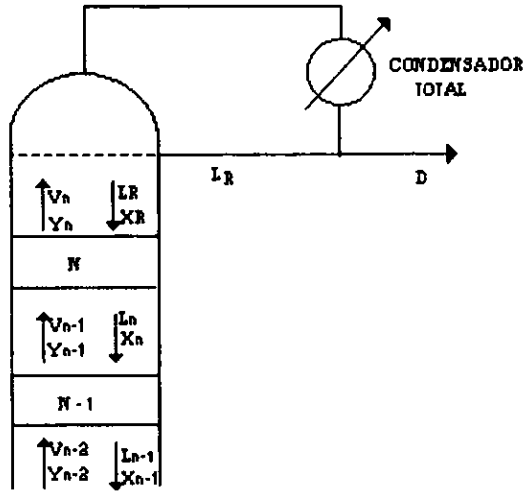


Fig. 5.2 Zona de enriquecimiento de una torre de destilación

Balance de materia en la parte superior de la columna

$$V_n = L_R + D \quad ..(5.4)$$

$$V_n Y_n = L_R X_R + D X_D \quad (5.5)$$

Despejando de la ec. 5.5

$$Y_n = \frac{L_R}{V_n} X_R + \frac{DX_{iD}}{V_n} \quad ; \quad X_R = X_{iD}$$

De forma más general:

$$Y = \frac{L}{V} X + \frac{DX_{iD}}{V} \quad (5.6)$$

En la ec. 5.6 X y Y son las composiciones de dos corrientes cualesquiera que se cruzan y L/V es la pendiente de la línea de operación.

Línea de operación en la zona de agotamiento

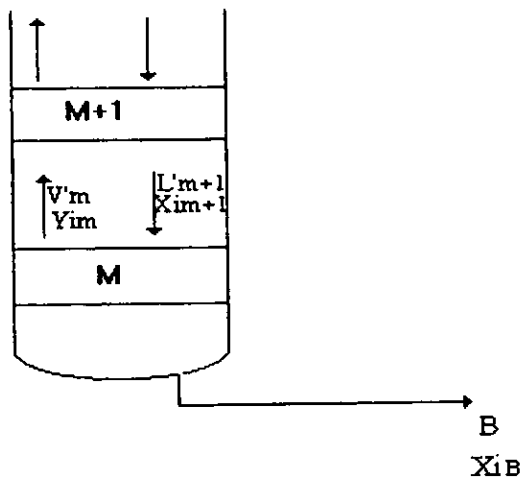


Fig. 5.3 Zona de agotamiento de una torre de destilación

Balance de materia en la parte inferior de la columna

$$V'_m + B = L'_{m+1} \quad (5.7)$$

$$V'_m Y_{im} + B X_{iB} = L'_{m+1} X_{im+1} \quad (5.8)$$

$$Y_{im} = \frac{L'_{m+1}}{V'_m} X_{im+1} - \frac{B X_{iB}}{V'_m} \quad ; \quad X_{im+1} = X_{iB}$$

O bien

$$Y = \frac{L'}{V'} X - \frac{B X_{iB}}{V'} \quad (5.9)$$

Condición de alimentación

Linea de operación del plato óptimo de alimentación

$$Y = \frac{q}{q-1} X - \left[\frac{Z_F}{q-1} \right] \quad (5.10)$$

donde

$$q = \frac{F_L}{F} \quad (5.11)$$

A nuestro sistema alimentamos un líquido saturado.

$$F_L = F$$

$$F_V = 0$$

$$\frac{q}{q-1} = \frac{F}{0} = \infty \Rightarrow \text{línea vertical}$$

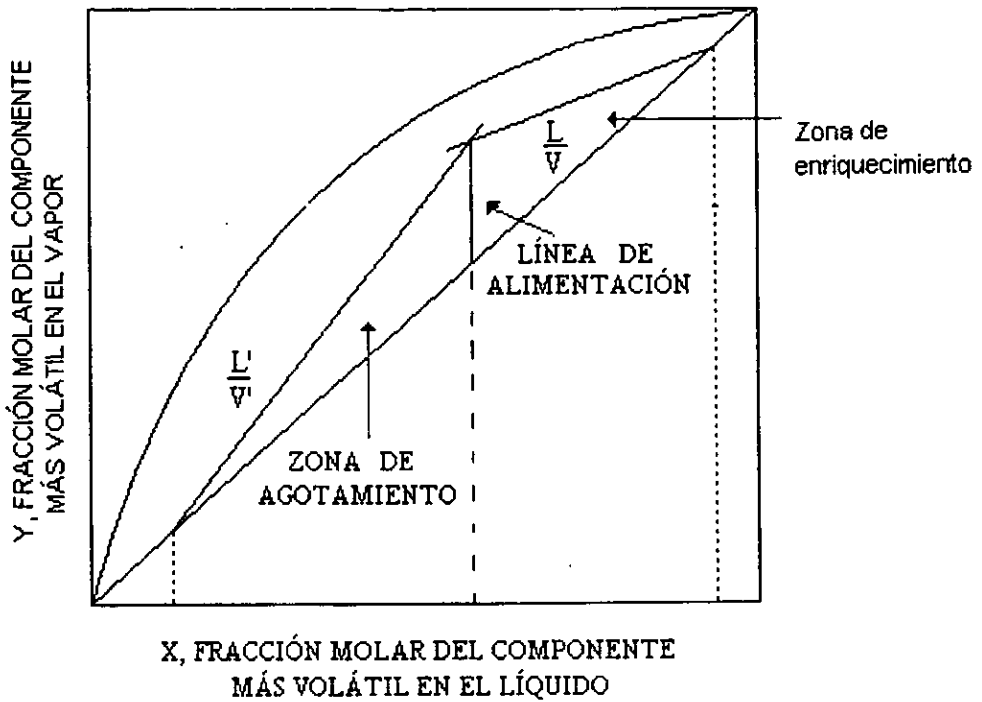


Fig. 5.4 Localización de las líneas de operación

Una vez localizadas las líneas de operación de la zona de enriquecimiento y de la zona de agotamiento, se determina el número de etapas de equilibrio, tal como se muestra en la figura 5.5. Se parte del punto (a) (composición de las corrientes que cruzan por debajo de la etapa 1) y se continúa verticalmente hasta la curva de equilibrio (b), punto donde se localiza la composición del vapor que sale de la etapa 1. A partir de este último punto se sigue un camino horizontal hasta tocar la línea de operación (c), composición de las corrientes que cruzan en las etapas 1 y 2. Los demás escalones se trazan de manera similar, apoyándose en las líneas de operación y la curva de equilibrio hasta que se alcanza el punto k.

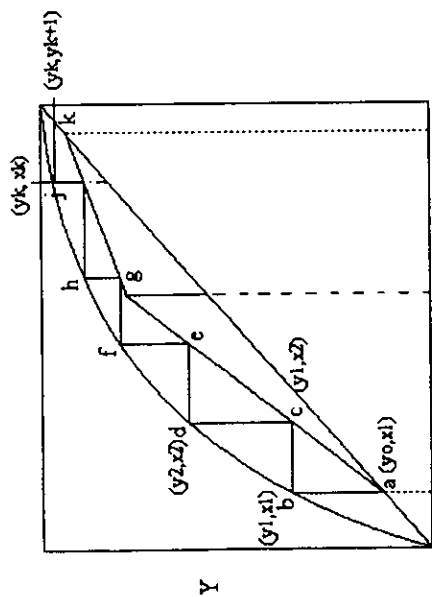
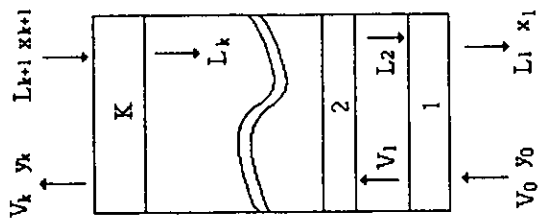


Fig. 5.5 CONSTRUCCIÓN DE MCCABE-THIELE

Si consideramos la destilación de 100 moles/hr de una mezcla líquida que contiene 80% mol de acetona y 20% mol de metanol a una $P = 100 \text{ mmHg}$, y que el destilado debe contener 95% y la recuperación debe ser del 98%, los cálculos para determinar el número de platos teóricos son:

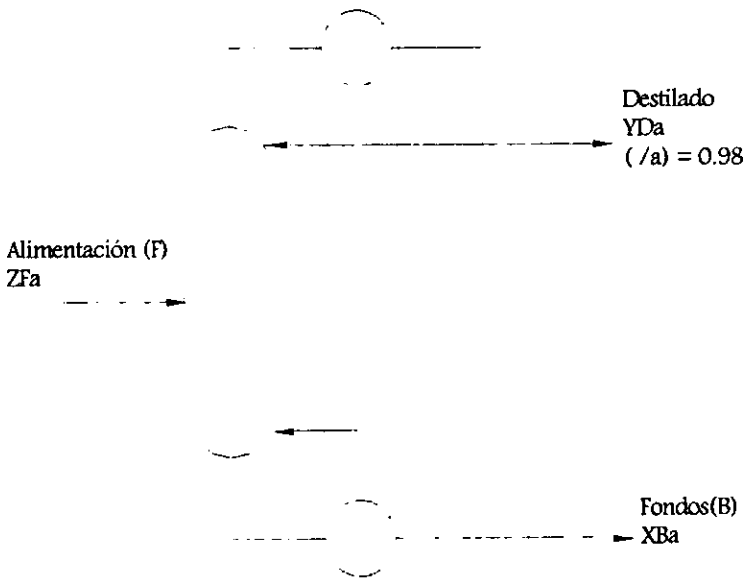


Fig. 5.6

➤ Balance total

$$F = D + B$$

➤ Balance para la acetona

$$FZ_a = DY_a + BX_a$$

$$0.98 = \frac{DY_a}{FZ_a} = \frac{D \cdot (0.95)}{100(0.8)}$$

$$D = 82.52 \text{ moles/hr}$$

Del balance total

$$B = 100 - 82.52 \text{ mol/hr}$$

$$X_{ba} = \frac{FZ_a - DY_a}{B} = \frac{100 \cdot 0.8 - 82.52 \cdot 0.95}{17.47}$$

$$X_{ba} = 0.09$$

➤ Cálculo de las relaciones de reflujo

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{min} = \frac{Y_{ad} - Y_{af}}{X_{ad} - Z_{af}} = \frac{0.95 - 0.85}{0.95 - 0.8} = 0.666$$

$$R_{min} = \frac{\left(\frac{L}{V}\right)_{min}}{1 - \left(\frac{L}{V}\right)_{min}} = \frac{0.666}{1 - 0.666} = 2$$

$$R_{op} = 1.2 \cdot R_{min} = 1.2 \cdot 2 = 2.4$$

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{op} = \frac{R_{op}}{1 + R_{op}} = \frac{2.4}{1 + 2.4} = 0.70$$

$$0.70 = \frac{Y_{ad} - Y'_{af}}{X_{ad} - Z_{af}} = \frac{0.95 - Y'_{af}}{0.95 - 0.8} = 0.845$$

$$Y'_{af} = 0.845$$

El número de platos teóricos es de 15. (Fig 5.8)

5.2 Cálculo del número de etapas en una torre de destilación con el simulador ASPEN

Para determinar el número de platos que se necesitan para separar acetona y metanol por medio de una destilación simple a 100 mmHg, se utilizó ASPEN, que es un programa de simulación, que permite predecir el comportamiento de algunos procesos químicos, empleando algunos conocimientos de ingeniería como balances de masa y energía. Para la corriente de alimentación, destilado y fondos se proporcionan los siguientes datos: temperatura, presión, flujos, los componentes y su composición, número de platos, plato de alimentación y la ecuación para correlacionar los coeficientes de actividad.

Los flujos y composiciones en las corrientes que se proporcionaron, se dieron con base a los obtenidos por McCabe Thiele. La presión del sistema se consideró de 100mmHg y con una temperatura de 10°C. Las ecuaciones que se emplearon fueron NRTL y UNIQUAC.

Se hicieron varias corridas, en las que se variaba el número de platos con la finalidad de conocer el número de platos reales necesarios para obtener acetona pura. Las siguientes gráficas muestran el perfil de composiciones en cada plato de la columna.

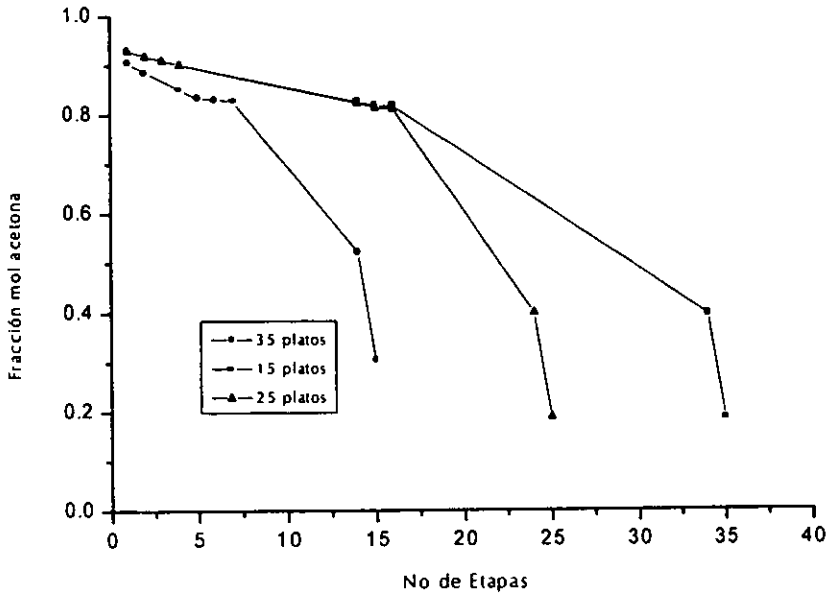
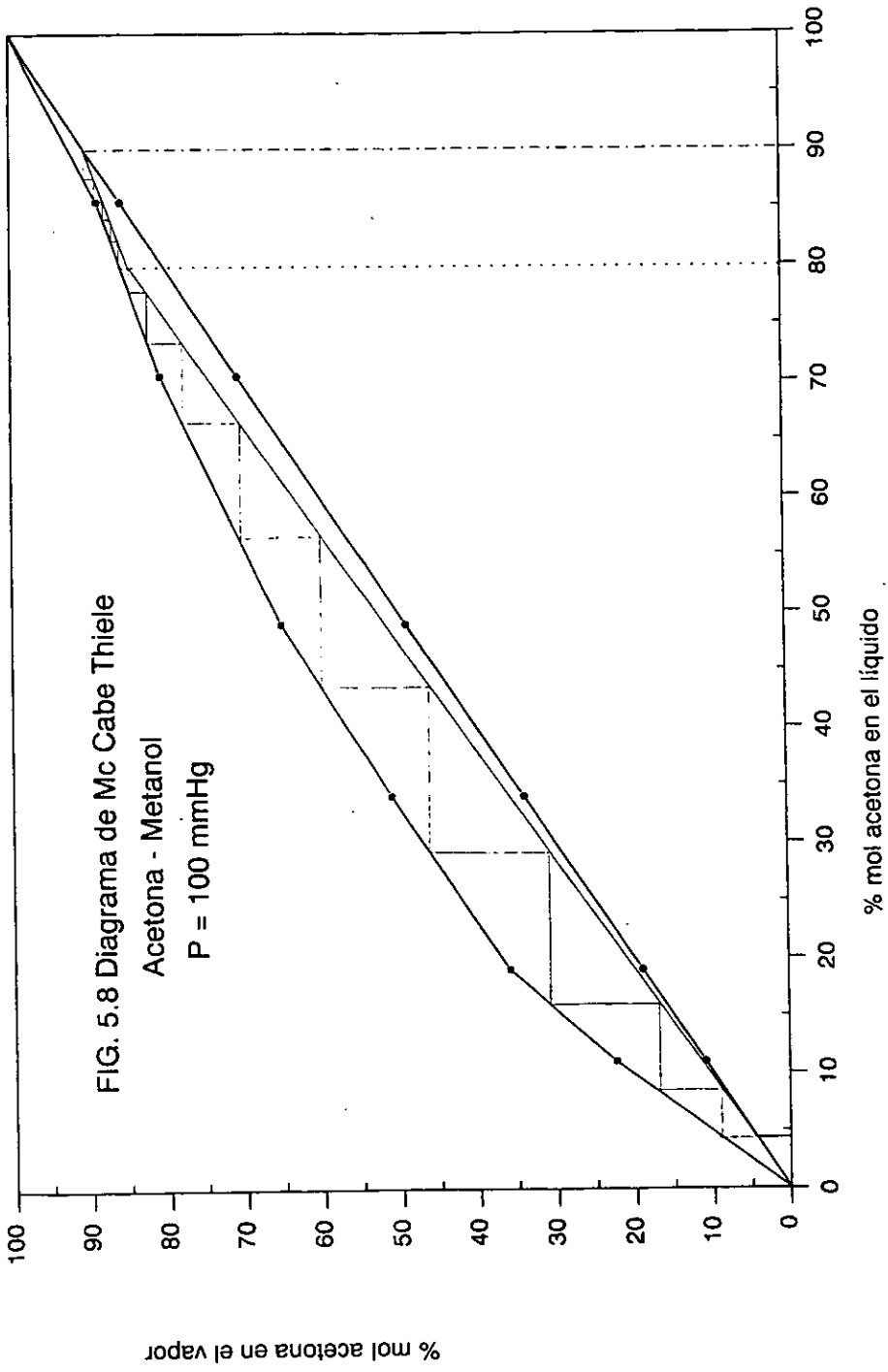


Fig. 5.7 Perfil de composición de la acetona en la columna de destilación
Ecuación NRTL

Los resultados con UNIQUAC son idénticos a los obtenidos por NRTL.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



CAPÍTULO 6

Descripción del procedimiento experimental

La mezcla acetona-metanol con la que se trabajó, proviene del proceso de fabricación de un fungicida.

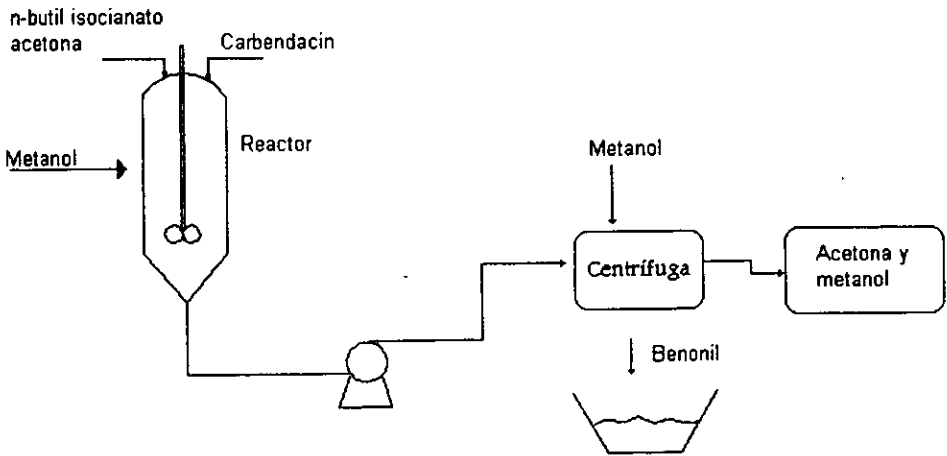
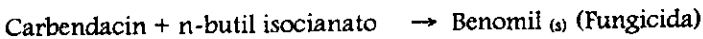


Fig. 6.1 Proceso del cual proviene la mezcla acetona-metanol

Al reactor se introduce n-butil isocianato en solución con acetona (1000-1200 litros) y Carbendacin (polvo). La reacción que se lleva a cabo es



El reactor tiene una capacidad de 4000 litros y opera a una $T = 28^{\circ}\text{C}$ y $P =$ atmosférica. Se agregan 200 litros de metanol al reactor para detener la reacción. El producto que sale del reactor se introduce a una centrifuga, donde se separan el sólido formado y la mezcla de acetona - metanol. Para eliminar el exceso de Carbendacin y n-butil isocianato, la centrifuga se lava con metanol.

La mezcla acetona-metanol se analizó por medio de cromatografía de gases con la finalidad de cuantificar la cantidad de acetona y metanol presentes. Como resultado se obtuvo, que la composición era de 0.7867 mol de acetona y 0.2133 mol de metanol.

6.1 Destilación azeotrópica

El primer paso para separar este azeótropo consistió en utilizar una destilación azeotrópica. Para ello se empleó como arrastrador el cloruro de metileno (CH_2Cl_2), el cual forma un azeótropo positivo binario con el metanol, con una temperatura de ebullición de 35.96°C y contiene 82.7% mol de cloruro de metileno. Se agregó CH_2Cl_2 al azeótropo acetona-metanol, que hierve a 48.5°C , la mezcla resultante se sometió a destilación, el nuevo azeótropo se obtuvo en el destilado y la acetona se obtenía en los fondos. Con la finalidad de optimizar este proceso se realizaron varias pruebas, en las cuales se alimentaron diferentes cantidades de este disolvente para encontrar la alimentación mínima de CH_2Cl_2 a la mezcla industrial.

Se eligió el cloruro de metileno como arrastrador porque forma un azeótropo positivo con el metanol y cuya temperatura de ebullición es menor que la del azeótropo original. Además, es fácil de separar del metanol por medio de una extracción líquido - líquido utilizando agua como disolvente.

La proporción de CH_2Cl_2 que se agregó a la mezcla azeotrópica se calculó por medio de un diagrama triangular, de la siguiente forma:

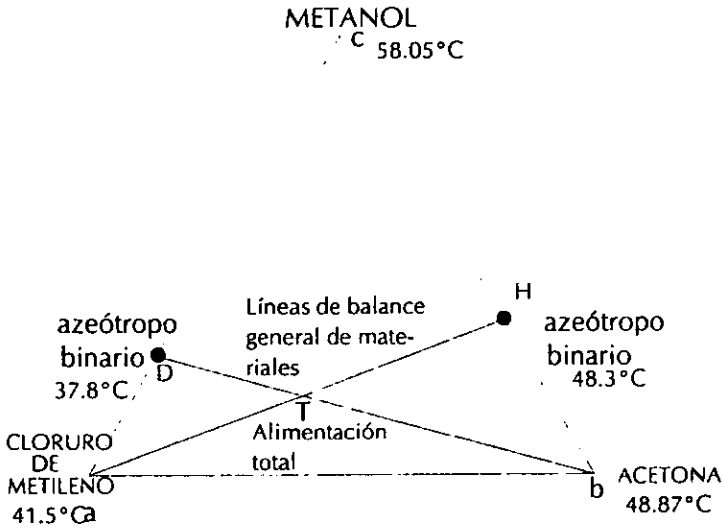


Fig. 6.2 Las líneas de balance indican la cantidad de CH_2Cl_2 que se necesita para obtener acetona pura.

Donde la alimentación total, T, es la composición de ambas mezclas al inicio de la destilación. La razón molar de la alimentación de cloruro de metileno respecto a la alimentación de acetona-metanol está representada por HT/TA . En el laboratorio, se alimentaron cantidades diferentes de cloruro de metileno.

En este proceso se requirió de un equipo de destilación simple, como refrigerante se empleó el agua a una temperatura de 25°C.

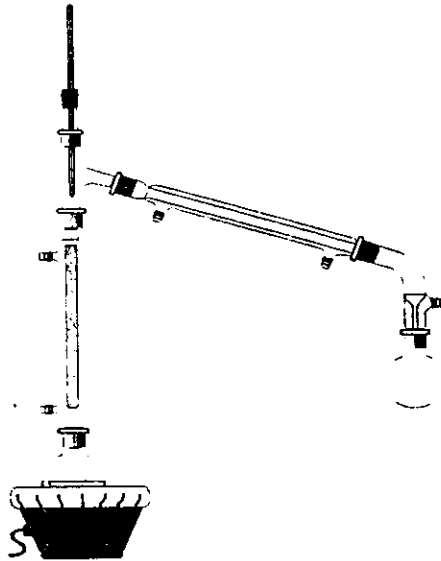


Fig. 6.3 Equipo para llevar a cabo la destilación azeotrópica

El proceso completo para separar el azeótropo acetona-metanol por medio de una destilación azeotrópica se muestra en la figura 6.4

Cuando la destilación azeotrópica ha terminado, se procede a separar el arrastrador del metanol que está presente en el producto del destilado. La separación de este nuevo azeótropo se hace agregando agua (extracción líquido-líquido), de tal manera que se forman dos fases, la parte superior está constituida por el agua y el metanol y la fase inferior es rica en cloruro de metileno. Finalmente la mezcla de H_2O y CH_3OH se separa por una destilación simple, en el destilado se obtiene el metanol y en los fondos el agua.

Antes de trabajar con la mezcla industrial, las destilaciones azeotrópicas se llevaron a cabo con compuestos puros y con la composición del azeótropo. El volumen de mezcla, con los tres compuestos, en cada destilación fue entre 200 y 300 ml.

Durante la destilación se tomaron muestras de los destilados para cuantificar la cantidad de metanol separado de la mezcla. Es recomendable mantener los destilados en hielo porque el cloruro de metileno es un compuesto muy volátil a temperatura ambiente. Para seguir el curso de la destilación, fue necesario hacer mediciones del índice de refracción, empleando el refractómetro de Abbe, para hacer una determinación cualitativa de los compuestos presentes en los destilados.

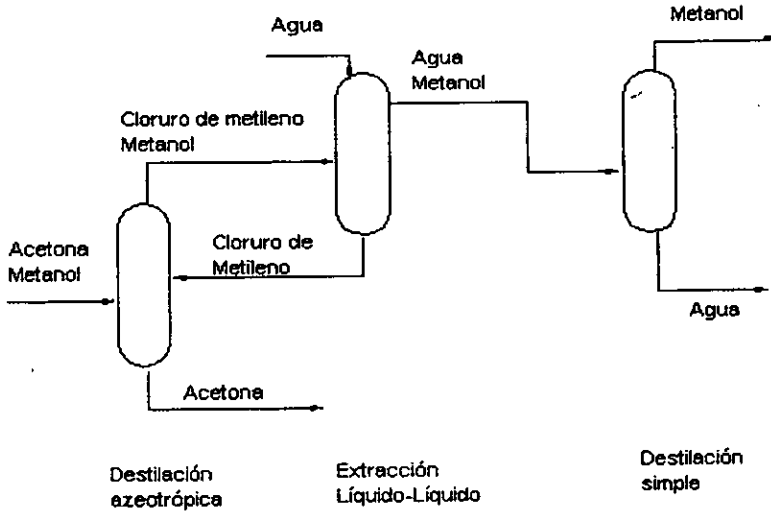


Fig.6.4 Proceso de destilación azeotrópica para separar acetona y metanol.

Tabla 6.1 Índices de refracción para el azeótropo $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ y CH_3COCH_3

		Índice de Refracción a 25°C
Azeótropo	Cloruro de metileno -	1.4090
metanol		
Acetona		1.3565

6.2 Efecto de la presión sobre el azeótropo acetona-metanol

En el laboratorio es factible trabajar con presiones reducidas para separar la mezcla acetona-metanol. Sin embargo, se debe contar con un refrigerante que opere a temperaturas menores a los -30°C , ya que al trabajar con presiones pequeñas, el sistema alcanza temperaturas de ebullición menores a esta temperatura.

Para llevar a cabo la destilación se empleó un matraz de tres bocas con capacidad de 1000 ml, un agitador magnético, una canastilla térmica y un termómetro digital. Se colocaron tres condensadores en serie, el primero se conectó a la línea de vacío del laboratorio; el segundo a un baño con capacidad de cuatro litros, que contenía 75% de agua y 15% de etilenglicol y el tercero era un dedo frío que mantenía temperaturas bajas con acetona y hielo seco. La alimentación al matraz se llevó a cabo por medio de un embudo. El volumen de mezcla fue de 400 ml en todas las pruebas. También se empleó una bomba de vacío y por medio de unos capilares de diferente diámetro se podía establecer la presión deseada en el sistema, las mediciones de la presión se hicieron con un vacuómetro. Para mantener cerrado el sistema y seguir el curso de la destilación, se colocó en el destilado un matraz con tres salidas. En cada salida había un matraz bola con capacidad de 50 ml, cubiertos con hielo seco y acetona, para recolectar los destilados a diferentes tiempos. A estos se les determinó el índice de refracción, con el refractómetro de Abbe, con la finalidad de cuantificar la acetona recolectada; para ello se empleó una curva de calibración elaborada en el laboratorio (Fig. 6.5).

Antes de alimentar la mezcla al sistema es recomendable verificar que no haya fugas en los equipos, mangueras y uniones. La única entrada de aire permitida era la de un capilar, la cual establecía la presión deseada en el sistema. Para comenzar la destilación, se encendía la bomba de vacío, esperábamos a que se evacuara el aire del equipo y una vez que se establecía la presión de trabajo en todo el sistema,

se alimentaba la mezcla. Finalmente a los destilados se les determinaba la cantidad de acetona y metanol presentes.

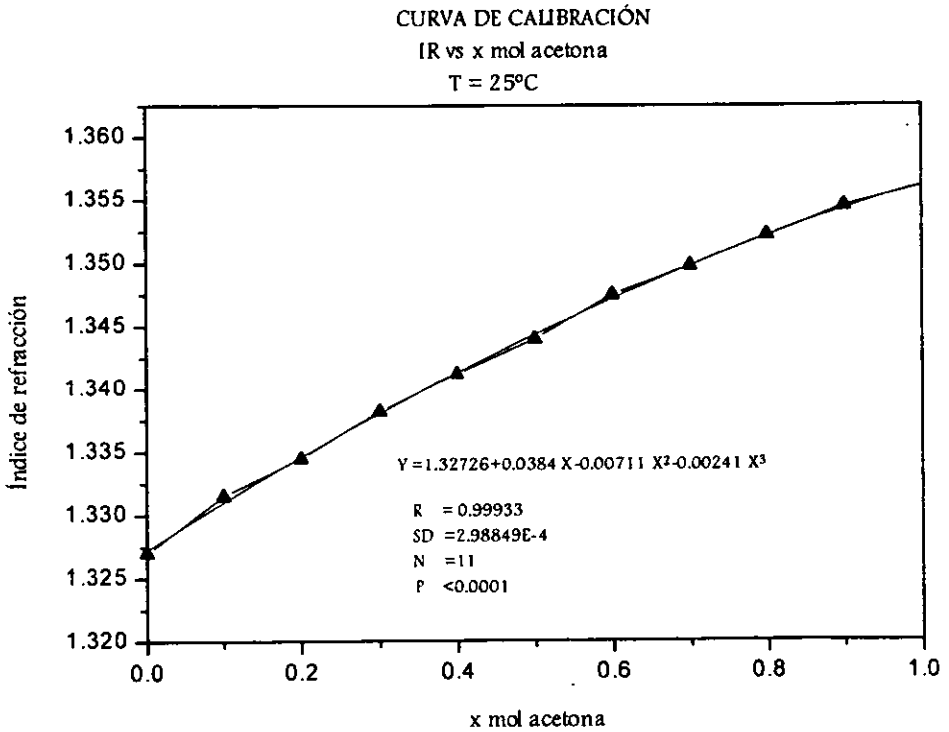


Fig.6.5 Curva de calibración

6.3 Ebulometría

Se empleó el ebulómetro de la figura (3.3) con la finalidad de determinar las temperaturas al equilibrio y composiciones del líquido y vapor de la mezcla acetona-metanol a diferentes presiones. En cada experimento se colocaron 100 ml de mezcla en el hervidor. Para presiones por debajo de los 150mmHg se requería de un sistema eficiente de refrigeración para condensar los vapores y para presiones superiores a esta, se necesitaron de resistencias para calentar el hervidor.

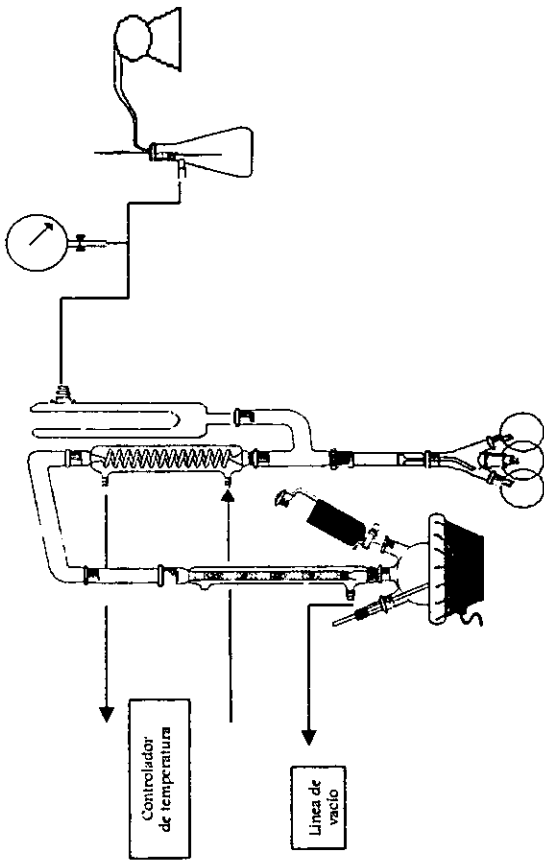


Fig. 6.6 Proceso de destilación a presión reducida para separar la mezcla acetona - metanol

CAPÍTULO 7

RESULTADOS

7.1 Destilación azeotrópica

Tabla 7.1 Resultados de la destilación azeotrópica

% mol de Cloruro de Metileno en la mezcla	Índice de refracción final en el hervidor
70	1.3680
65	1.3760
60	1.3690
50	1.3670
30	1.3735
20	1.3775
10	1.3815

A medida que la destilación avanzaba, el índice de refracción en los destilados disminuía, lo cual indicaba que la mezcla en el hervidor era cada vez más rica en acetona. Sin embargo, el proceso de separación no se terminó debido a la gran cantidad de cloruro de metileno que se requería para separar el azeótropo original.

7.2 Efecto de la presión sobre el azeótropo acetona-metanol

La siguiente tabla reporta los resultados obtenidos durante las destilaciones a diferentes presiones.

Tabla 7.2 Resultados de la destilación del sistema azeotrópico acetona-metanol a presiones reducidas

Presión manométrica (mmHg)	Presión absoluta (mmHg)	Xpso acetona en los destilados	Intervalo de temperaturas* °C	% Volumen destilado
120	465	0.8967	41.0 - 46.5	49.00
375	210	0.9025	12.0 - 30.0	60.00
		0.8967	12.0 - 32.2	
375	210	0.9378	2.0 - 39.0	26.25
		0.9319	19.8 - 12.2	
450	135	0.9289	12.9 - 14.6	28.00
		0.9025	14.7 - 16.7	
		0.9172	26.1 - 14.3	
450	135	0.9025	14.7 - 15.7	35.30
		0.9025	15.9 - 16.7	
450	135	0.9319	20.0 - 11.7	18.25
470	115	0.9025	13.0 - 12.0	-----
		0.9025	21.9 - 5.1	
510	75	0.8879	5.2 - 5.9	21.75
		0.8732	5.9 - 27.0	
		0.9325	21.1 - 13.0	
510	75	0.9325	5.4 - 3.8	50.97
		0.9325	4.6 - 4.5	
550	35	0.9910	-5.0 - -10.0	43.00
		0.8226	-10.0	
550	35	0.9172	17.8 - -16.0	21.00
		0.9319	17.1 - -12.0	

550	35	0.9378 0.9172	-12.3 - -11.6 -7.9 - -5.5	45.75
550	35	0.9378 0.9319 0.8732	16.6 - -10.4 -9.4 - -3.3 -2.4 - 0.4	63.25
570	15	0.9613	-27.7 - -23.6	3.25
570	15	0.9378 0.9378 0.9466	20.1 - 3.6 -3.0 - -14.0 -15.5 - -23.6	23.25
571	14	0.9613	-6.0 - -18.0	18.50
572	13	0.9762 0.9673	-22.0 - -26.4 -22.3 - -27.0	6.36
572.2	12.8	0.9970 0.9613 0.9762		41.00

♣ Los intervalos de temperaturas reportados, corresponden a las temperaturas a las cuales se obtuvieron los destilados.

Se observa que a medida que se trabaja con presiones pequeñas, el rompimiento azeotrópico es más eficiente. Sin embargo, las temperaturas de operación alcanzan valores por debajo de los -30°C , esto trae como consecuencia el empleo de refrigerantes que puedan trabajar a temperaturas aún menores para que logren condensar los vapores y de esta manera no dañar la bomba de vacío.

Al comparar la destilación a presión reducida con la destilación azeotrópica, el primer proceso ofrece mayores ventajas respecto al segundo ya que no requiere de energía, pues al alimentar la mezcla a temperatura ambiente se aporta la energía necesaria para destilar y de esta manera el sistema no se subenfriera. Además, no requiere de otros agentes químicos, a los cuales posteriormente hay que darles un tratamiento para separarlos.

Para que el proceso logre un buen rompimiento azeotrópico, sin tener que trabajar a presiones muy bajas, que provocan un descenso brusco en la temperatura, es recomendable operar con una columna de destilación más grande que la que se utilizó en el laboratorio y contar con un dispositivo de recirculación.

7.3 Ebulometría

Las condiciones de operación no nos permitieron obtener muestras de líquido y vapor en el equilibrio, ya que al introducir la jeringa, la presión del sistema se alteraba. Por lo tanto, únicamente se determinaron las temperaturas de equilibrio a diferentes presiones. No es recomendable que el equipo opere por un tiempo mayor a los 20 minutos, porque dadas las presiones de trabajo tan pequeñas, la composición de la mezcla de alimentación cambia constantemente y por lo tanto no es posible establecer las condiciones de equilibrio.

Tabla 7.3 Resultados de las condiciones de equilibrio determinadas en el ebulómetro, para diferentes mezclas de acetona - metanol

Presión del sistema (mmHg)	Xmol acetona en la mezcla de alimentación	Temperatura de equilibrio °C
85	0.05	10.63-10.80
85	0.80	5.49-6.01
300	0.80	33.22-33.65
460	0.80	41.87-41.96
500	0.80	45.12-45.20
585	0.58	48.70-48.80
585	0.81	48.01-48.04
585	0.91	48.30

CONCLUSIONES

Los resultados y las condiciones de operación determinadas en laboratorio permitieron evaluar la eficiencia de diferentes procesos para separar el azeótropo acetona-metanol. La alternativa de recuperación más apropiada es la destilación de la mezcla a presiones menores a los 100 mmHg. El rompimiento azeotrópico bajo estas condiciones, obtiene 90-99 % mol de acetona en los destilados. Dadas las presiones de trabajo (≤ 100 mmHg), la temperatura ambiente es suficiente para operar el hervidor.

Sobre la alternativa anterior este trabajo exploró tres modos de operación para el rompimiento azeotrópico a presiones reducidas. El primer proceso es una destilación batch, que inicia con una carga a temperatura ambiente y se reduce la presión en el sistema hasta alcanzar valores ≤ 100 mmHg. Al operar de esta forma, la destilación comienza antes de alcanzar la presión deseada, parte del volumen original de la mezcla destila sin romper el azeótropo y la composición de los productos en los destilados es semejante a la composición de la mezcla original. A medida que disminuye la presión en el sistema, aumenta la velocidad de evaporización de las especies, por lo tanto, debe regularse la presión y simultáneamente se controla la cantidad de condensados.

En el segundo proceso, se reduce la presión en el sistema (≤ 100 mmHg) y una vez lograda la presión de operación se inyecta la mezcla a separar a temperatura ambiente. De esta manera la mezcla presente en el hervidor no se subenfria ya que la alimentación proporciona la energía necesaria para destilar. El volumen de condensados y la velocidad de evaporización de la mezcla se controlan con el suministro de carga al hervidor. En esta operación las condiciones de equilibrio se alcanzan rápidamente y las composiciones en los destilados tienen un alto porcentaje de acetona.

El último proceso opera a presiones reducidas ($\leq 100\text{mmHg}$) y con temperaturas cercanas a las de equilibrio. Para ello es necesario un hervidor rodeado por un serpentín por el cual circule la mezcla de alimentación, para que simultáneamente disminuya la temperatura de esta corriente y el calor perdido sea aprovechado por la mezcla contenida en el hervidor, de tal forma que la mezcla de alimentación entre al equipo a una temperatura cercana a la temperatura de equilibrio y haya un suministro suficiente de energía.

Se considera este último proceso como el más eficiente ya que las condiciones de trabajo son cercanas a las condiciones de equilibrio. Además no hay una sobrecarga de vapores, lo cual permite una operación segura. En este proceso se obtienen altas concentraciones de acetona en los destilados y no es necesario suministrar energía adicional a la que proporciona la corriente de alimentación. Para llevar a cabo esta operación, se requiere de un control de flujo.

La destilación azeotrópica con cloruro de metileno (CH_2Cl_2) no es un proceso viable ya que requiere más de un 60% mol de este disolvente en la mezcla para romper el azeótropo acetona-metanol, además intervienen otros dos procesos: la extracción líquido-líquido para recuperar el cloruro de metileno y una destilación simple para separar el agua del metanol. El cloruro de metileno es sumamente volátil a temperatura ambiente, lo cual dificulta su manejo. Sus vapores dañan el sistema nervioso central y se le atribuyen propiedades carcinogénicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Horsley L. H. *Azeotropic Data*, Ed. American Chemical Society. Washington, 1952.
2. Wetmore F.E., LeRoy D.J. *Principles of Phase Equilibria* Ed. McGraw-Hill Book Company. 1969.
3. Maron S.H., Lando J.B. *Fisicoquímica Fundamental* Primera Edición. Ed. Limusa, México 1978.
4. Walas S. M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering* Ed. Butterworth-Heinemann, Estados Unidos, 1985.
5. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler R.N. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Segunda edición. Ed. Prentice Hall, 1986.
6. Castellan G.W. *Physical Chemistry*. Tercera edición, Ed. Addison-Wesley, 1987
7. Henley E.J., Seader J.D. *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Ed. Reverté, México, 1988.
8. Smith J.M., Van Ness H.C. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Segunda edición. Ed. McGraw-Hill, 1993.
9. Bazúa R.E. *Notas del Curso de Equilibrio Físico* U.N.A.M. 1994.
10. Gmehling J., Onken U., Arlt W. *DECHEMA. Chemistry Data Series. Vol. 1 Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*.
11. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Quinta edición. Ed. Advisory Board. Vol. A1, 79-91, 1985.
12. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Quinta edición. Ed. Advisory Board. Vol. A16, 465-484, 1985.
13. Perry R.H. *Perry Manual del Ingeniero Químico*. Sexta edición Ed. McGraw-Hill, Tomo II, Cap. 4, 1992.
14. Perry R.H. *Perry Manual del Ingeniero Químico*. Sexta edición Ed. McGraw-Hill, Tomo IV, Cap. 13, 1992.
15. Fordyce C.R., Simonsen D.R. *Cellulose Ester Solutions*. Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 41, Nº 1, 104-111, 1949.
16. Kurtyka A., Kurtyka Z. *Azeotropic Composition from the Boiling Points of Components and of the Azeotropes*. Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 19. Nº 2, 225-227. 1980.

17. Tamir E., Tamir A. King, M. B. *Explaining Characteristic Azeotropic Behaviour*. Chemical Engineering Science. Vol. 36, 759-764. 1980.
18. Rogalski M., Malanowski S. *Ebullometers Modified for the Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium*. Fluid Phase Equilibria. Vol. 5, 97-112. 1980.
19. Tamir A. *Compilation and Correlation of Binary Azeotropic Data*. Fluid Phase Equilibria Vol 5, 199-206. 1981.
20. Knight J.R., Doherty M.F., *Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences*. Ind. Eng. Res. Vol. 28, N° 5, 564-572, 1989.
21. Diwekar U. M. *An Efficient Design Method for Binary, Azeotropic, Batch Distillation Columns*. AIChE Journal Vol.37. N° 10. 1571-1577, 1991.
22. Bossen B.S. *Simulation, Design, and Analysis of Azeotropic Distillation Operations*. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 32, N° 4, 620-630, 1993.