

300618

4
209

UNIVERSIDAD LA SALLE



ESCUELA DE QUIMICA
INCORPORADA A LA U. N. A. M.

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN EQUIPO SOBRE DESTILACION
DIFERENCIAL PARA REALIZAR PRACTICAS EN EL LABORATORIO
DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD LA SALLE

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MARIA CONCEPCION FORTES RIVAS

Director de Tesis:
M² en C. ANTONIO VALIENTE B.

México, D. F.

1989

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

I N D I C E

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
I	INTRODUCCION	9
II	FUNDAMENTOS TEORICOS	12
III	DISEÑO DEL EXPERIMENTO	84
IV	DISEÑO DE LA PRACTICA	123
V	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	146
VI	BIBLIOGRAFIA	148

INDICE DE GRAFICAS

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
2.I.	Presión de vapor del liquido	19
2.II.	Gráfica de Cox	19
2.III.	Equilibrios binarios liquido-vapor	26
2.IV.	Diagrama temperatura vs. x , y^* a presión constante del sistema BENCENO - TOLUENO	31
2.V.	Diagrama x vs. y^* a presión y temperatura constantes del sistema BENCENO - TOLUENO	26
2.VI.	Equilibrio liquido-vapor a temperatura constante	37
2.VII.	Diagrama presión de vapor vs. composición	37
2.IX.	Sistemas simétricos	41
2.VIII.	Sistemas no simétricos	41
2.X.	Diagrama temperatura vs. x , y^* del sistema ETANOL - AGUA	50
2.XI.	Diagrama x vs. y^* del sistema ETANOL - AGUA	51
2.XII.	Diagrama $\log \delta^1$ vs. composición del sistema ETANOL - AGUA	52
2.XIII.	Desviación positiva del ideal a temperatura constante	55

2.XIV.	Azeótropo a temperatura constante para desviaciones positivas de la ley de Raoult	55
2.XV.	Diagrama a presión constante del punto de ebullición mínimo	55
2.XVI.	Desviación negativa del ideal a temperatura constante	57
2.XVII.	Azeótropo a temperatura constante para desviaciones negativas de la ley de Raoult	57
2.XVIII.	Diagrama a presión constante del punto de ebullición máximo	57
2.XIX.	Diagrama entalpía vs. composición (solución ideal) del sistema BENCENO - TOLUENO	64
2.XX.	Diagrama entalpía vs. composición (solución real)	65
2.XXI.	Diagrama entalpía vs. composición (solución real) del sistema ETANOL - AGUA	65
2.XXII.	Diagrama temperatura vs. x, y^* para destilación diferencial	68
2.XXIII.	Solución gráfica de la ecuación de RAYLEIGH	68
3.I.	Curva de calibración: % peso vs. índice de refracción	108

INDICE DE TABLAS

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
2.a.	Cálculos del diagrama a presión constante	29
2.b.	Cálculos de y^* con la α_{AB} promedio	33
2.c.	Cálculos del equilibrio líquido - vapor utilizando la ecuación de VAN LAAR	45
2.d.	Cálculos del diagrama entalpía vs. composición del sistema BENCENO - TOLUENO	59
3.a.	Aparato sobre destilación diferencial o A L A M B I Q U E	86
3.b.	Accesorios del alambique	87
3.c.	Cálculos del índice de refracción con ayuda del refractómetro	102
3.6.	Tablas de los datos obtenidos	118

INDICE DE FIGURAS

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
2.1.	Esquema de un destilador diferencial	68
3.1.	Alambique antiguo	88
3.2.	Representación gráfica del equipo	90
3.3.	Posición real del alambique	93
3.4.	Esquema del tanque	95
3.5.	Esquema del condensador	95
3.6.	Esquema del recipiente	95

CAPITULO I

INTRODUCCION

" INTRODUCCION "

La DESTILACION se remonta a la época de Aristóteles quien obtuvo agua potable a partir de la evaporación del agua de mar. Los Romanos y los habitantes de Alejandría (Egipto) destilaban resinas de vino para condensar el aceite de trementina. Probablemente, fueron los Arabes los primeros que utilizaron el serpentín enfriado por agua, descubriendo con estos procedimientos varios aceites esenciales para perfumes y condimentos. Sin embargo, no fue hasta la Edad Media cuando los alquimistas utilizaron un aparato denominado ALAMBIQUE y consiguieron preparar ácido nítrico (HNO_3) relativamente puro así como otros ácidos minerales (17).³

Las destilerías a gran escala comenzaron a surgir a partir del siglo XIX (17).

Este trabajo tiene como finalidad primordial establecer el esquema de una práctica sobre destilación diferencial para el estudiante de Ingeniería Química; para ello, es necesario el diseño de un equipo que facilite la comprensión de los conocimientos teóricos mediante el desarrollo de diferentes experimentos. El equipo en el que está basado el estudio, es un aparato de destilación diferencial o alambique, instalado en el nuevo Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad La Salle, con el objeto de implementar prácticas sobre este tipo de destilación.

Los materiales que se utilizarán en la experimentación son representativos, ya que sólo se usarán mezclas específicas y sencillas que visualicen el procedimiento.

El desarrollo del presente estudio incluye:

- Revisión teórica de los conceptos más sobresalientes sobre destilación diferencial que es el objeto del CAPITULO II,

- En el CAPITULO III se presenta una breve descripción del equipo empleado, así como, su técnica de operación complementada con la ECUACION DE RAYLEIGH,
- El CAPITULO IV comprende el diseño de una práctica propuesta, que aplica la información de los capítulos anteriores,
- En el CAPITULO V se exponen algunas conclusiones y recomendaciones aptas para el buen funcionamiento del aparato.

De esta forma, el trabajo presentado será un complemento de los conocimientos adquiridos durante la permanencia en la Universidad La Salle.

CAPITULO III

FUNDAMENTOS TEORICOS

CAPITULO II

DESTILACION DIFERENCIAL

<u>TEMA</u>	<u>PAGINA</u>
1. INTRODUCCION	15
2. EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR	16
1. Regla de las fases	16
2. Presión de vapor	17
3. Volatilidad relativa	20
4. Sistemas binarios ideales	21
5. Diagrama de fases:	24
1. Diagrama T vs. x, y^* a presión constante	25
2. Diagrama x vs. y^* a temperatura y presión constantes	33
3. Diagrama \bar{p} vs. x, y^* a temperatura constante	36
4. Diagrama p^0 vs. x, y^* a temperatura constante	36
6. Sistemas binarios no ideales	38
1. Fase líquida no ideal - Fase vapor ideal	39
2. Fase líquida no ideal - Fase vapor no ideal	53
7. Mezclas azeotrópicas	54
1. Desviaciones positivas del comportamiento ideal	54
2. Desviaciones negativas del comportamiento ideal	56
8. Diagramas entalpía vs. composición	58

3.	DESTILACION DIFERENCIAL	66
1.	Mecanismo teórico de la destilación diferencial	67
2.	Balace de materia de la destilación diferencial	67
3.	Resolución de la ecuación de Rayleigh	70
4.	Balace de energía de la destilación diferencial	77
5.	Uso de la destilación diferencial	77
6.	Ventajas de la destilación diferencial	78
4.	DESTILACION DIFERENCIAL EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES	79
1.	Destilación diferencial en sistemas multicomponentes a presión constante	80
2.	Destilación diferencial en sistemas multicomponentes a temperatura constante	83

" DESTILACION DIFERENCIAL "

2.1. INTRODUCCION.

La destilación es una de las operaciones unitarias más importantes de la industria química.

Se entiende con el nombre de DESTILACION, a la separación de los componentes de una mezcla líquida por medio de la vaporización parcial de la misma; de tal manera, que la composición del vapor obtenido sea distinta de la composición del líquido de partida, resultando diferente también la composición del líquido residual.

Esto es consecuencia de la diferencia en las presiones de vapor de los constituyentes individuales. Debido a que la mezcla se calienta, los vapores obtenidos son los más volátiles de los constituyentes, y por tanto, la condensación de estos vapores dará un producto de una composición diferente a la mezcla original.

La fase vapor entra en contacto con una fase líquida y la masa se transfiere simultáneamente del líquido al vapor por vaporización y del vapor al líquido por condensación. El efecto, es un aumento en la concentración del componente más volátil en el vapor por un aumento en la concentración del componente menos volátil en el líquido. El líquido y el vapor contienen, generalmente, los mismos componentes, pero en cantidades relativamente diferentes. El líquido está en su punto de burbuja y el vapor en equilibrio está en su punto de rocío.

Sin embargo, el grado de separación no depende solamente de las propiedades de los constituyentes sino también del método utilizado. Cuando la cantidad de material a ser procesado, es pequeño, son utilizados, frecuentemente, los métodos por lotes o simples.

Actualmente, la tendencia en los procesos químicos indus

triales se dirige a los procesos continuos, no obstante, las operaciones por lotes son usadas ampliamente.

La DESTILACION SIMPLE consiste en la vaporización parcial de una mezcla con producción del vapor más rico en componentes más volátiles que la mezcla líquida inicial, con dando un residuo líquido más rico en los componentes menos volátiles, sin que haya entre ambos posterior transferencia de materia. Esta operación se puede llevar a cabo de 2 maneras:

- a) DESTILACION EN EQUILIBRIO o CERRADA se produce cuando el líquido se obtiene a una temperatura intermedia entre la temperatura de inicio y la temperatura final de ebullición.
- b) DESTILACION DIFERENCIAL o ABIERTA se realiza cuando la mezcla líquida inicial se lleva hasta su temperatura de ebullición.

Para resolver los problemas de destilación se necesita encontrar el equilibrio que existe entre la fase vapor y la fase líquida entre las mezclas encontradas. Por lo tanto, se requiere de un análisis termodinámico para conocer dicho equilibrio, ya que en ocasiones se dispone de datos experimentales sobre las mezclas. Cuando se usan las mezclas binarias es muy difícil encontrar datos mediante la experimentación, y a medida que aumenta el número de componentes se vuelve casi imposible. Aquí, es donde la termodinámica se convierte en una herramienta indispensable.

2.2. EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR. (+)

2.2.1. Regla de las fases.

FASE es un estado material completamente homogéneo y

- (4) Muchos de los títulos y temas de esta tesis fueron tomados de la cita bibliográfica (21), debido a la afinidad que se tiene con ella.

uniforme. Es decir, una composición química uniforme y propiedades físicas uniformes. Por tanto, un sistema que contiene líquido y vapor tiene 2 regiones de uniformidad. En la fase vapor, la densidad es uniforme a través de toda ella. En la fase líquida, la densidad es uniforme a través de la misma pero tiene un valor diferente del de la fase vapor.

El equilibrio de 2 fases está completamente sujeto a al una variable o variables específicas, las cuales, son las variables intensivas para describir un sistema. Esto se puede ver claramente en la ecuación de las REGLAS DE LAS FASES DE J. WILLARD GIBBS (5):

$$P + F = C + 2 \quad (2.1)$$

donde:

P = Número de fases en equilibrio,

F = Número de grados de libertad del sistema,

En un sistema sin reaccionar:

C = Cantidad de compuestos químicos o elementos libres presentes.

Con esto podemos concluir que el número máximo de fases que pueden estar en equilibrio en un sistema de un solo componente, son 3; y así, sucesivamente. Por lo que, se considera que esta regla es la mayor generalización de la ciencia física.

En este caso específico, en destilación de mezclas binarias existen sólo 2 grados de libertad, lo cual significa que si la presión y la temperatura se fijan, la composición de las fases en equilibrio no puede ser variada.

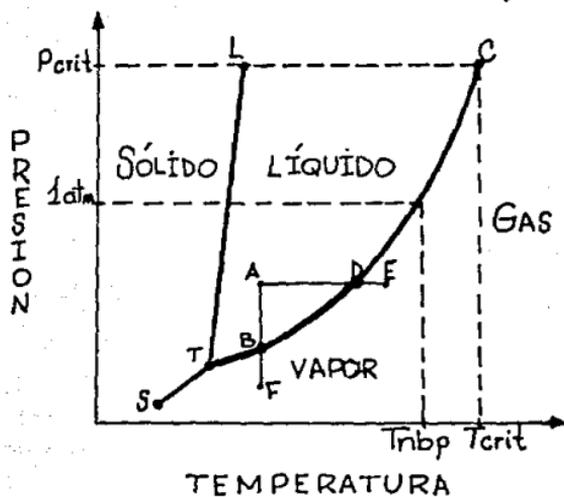
2.2.2. Presión de vapor.

La PRESION DE VAPOR es aquella en la que la fase líquida está en equilibrio con su vapor. Esta es una propiedad característica de cada componente y aumenta rápidamente con la temperatura. La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a 1 atm. se conoce como la

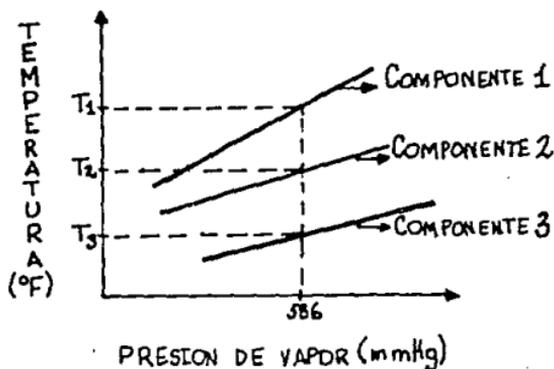
TEMPERATURA DE EBULLICION NORMAL del mismo, y se abre
ría como T_{nbp} .

Generalmente, las curvas de presión exhiben característi-
cas similares a las de la GRÁFICA 2.1. La curva separa 2
áreas de la gráfica, que representan, respectivamente, las
condiciones en que la sustancia existe completamente en esta-
do líquido y en donde se encuentra completamente en estado de
vapor. Si las condiciones impuestas a la sustancia están en
el área del estado líquido, como en el punto A, la sustancia
será completamente líquida. En todas las condiciones propias
del área inferior, como en el punto E, la sustancia es comple-
tamente un vapor. Sin embargo, en todas las condiciones que
corresponden a los puntos sobre la curva TBDC, el líquido y
el vapor pueden coexistir indefinidamente en cualquier propor-
ción. El líquido y el vapor, representados por puntos sobre
la curva de presión de vapor se llaman, respectivamente, LI-
QUIDO SATURADO y VAPOR SATURADO. El vapor o gas a una
temperatura superior a la correspondiente a la de saturación
se llama SOBRESCALENTADO. La curva de presión de vapor tiene
2 puntos terminales abruptos, en T y C. El punto T, desde
donde se originan las curvas LT y ST que separan las condicio-
nes para el estado sólido de las del líquido y del vapor, es
el PUNTO TRIPLE, en el cual, pueden coexistir los 3 esta-
dos de agregación. El punto C es el PUNTO CRÍTICO o
ESTADO CRÍTICO, cuyas coordenadas son la presión y la tem-
peratura críticas. En el punto crítico, desaparece la
distinción entre las fases líquida y vapor, y todas las pro-
piedades del líquido (como densidad, viscosidad, índice de
refracción, etc.) son idénticas a las del vapor. La sustan-
cia a una temperatura superior a la crítica se conoce como
un GAS; no se licuará a pesar de lo elevada que sea la pre-
sión que se le imponga. Sin embargo, esta distinción entre
un gas y un vapor no siempre se sigue estrictamente; con fre-
cuencia, el término gas se emplea para designar simplemente
una condición bastante alejada, relativamente, de la curva de
presión de vapor. La temperatura correspondiente a cada
presión sobre la curva es llamada el PUNTO DE EBULLICION
DEL LIQUIDO a la presión dada. Cuando un fluido se lleva
en un proceso a través de la gráfica de presión de vapor, ha-
brá un cambio de fase. Este cambio va acompañado por el
CALOR LATENTE DE EVAPORACION a una temperatura constan-
te. El calor añadido o cedido al cambiar de temperatura se
llama CALOR SENSIBLE.

GRAFICA 2.I.
Presión de vapor del líquido



GRAFICA 2.II.
Gráfica de Cox



Para conocer la presión de vapor se pueden utilizar las GRÁFICAS DE COX, como la que se muestra en la GRÁFICA 2.II., o bien, por medio de la ECUACION DE ANTOINE:

$$\log p^{\circ} = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.2)$$

donde:

p° = Presión de vapor de la sustancia en mmHg,
 T = Temperatura en $^{\circ}\text{C}$,
 A, B, C = Constantes específicas de cada sustancia. (++)

2.2.3. Volatilidad relativa.

Se denomina VOLATILIDAD de un componente en una mezcla a la relación que existe entre la presión de vapor, p° , en el estado puro y su composición en la fase líquida, x , es decir:

$$\text{Volatilidad de A} = \frac{p_A^{\circ}}{x_A} \quad (2.3)$$

$$\text{Volatilidad de B} = \frac{p_B^{\circ}}{x_B} \quad (2.3.A.)$$

Al cociente entre las volatilidades del componente más volátil y del componente menos volátil se le denomina VOLATILIDAD RELATIVA, y se denota con la letra griega, α , es decir:

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{p_A^{\circ}}{x_A}}{\frac{p_B^{\circ}}{x_B}} = \frac{y_A^* x_B}{y_B^* x_A} = \frac{p_A^{\circ}}{p_B^{\circ}} \quad (2.4)$$

(++) Se encuentran en la cita (28) y en la pág. 543 de la (13).

Cuanto más arriba de la unidad esté α , será mayor el grado de separación. Reordenando la ECUACION (2.4), tenemos:

$$\frac{y_A^*}{y_B^*} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B} \quad (2.4.A)$$

Como: $y_B^* = 1 - y_A^*$, $x_B = 1 - x_A$; se puede deducir la siguiente expresión, en que la α es un promedio:

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A} \quad (2.5)$$

La volatilidad relativa está en función de la temperatura, aunque en algunas mezclas permanece, prácticamente, constante durante el intervalo normal de operación.

Quando $\alpha = 1$, la operación no es posible, es decir, $y^* = x$, porque es el punto azeotrópico de la mezcla.

2.2.4. Sistemas binarios ideales.

Las SOLUCIONES IDEALES son mezclas en las que el volumen parcial de cada componente en la solución, es igual al volumen molar del componente puro a la misma presión y temperatura. El comportamiento ideal se presenta en mezclas cuyos componentes muestran gran semejanza química y tienen valores de presión crítica muy cercanos entre sí.

Esto se comprueba con las siguientes características:

- Las fuerzas intermoleculares promedio de atracción y repulsión de la solución no cambian al mezclar los componentes,
- El volumen de la solución varía libremente con la composición,

- La presión total de vapor de la solución varía libremente con la composición expresada en fracción mol,
- No hay absorción ni evolución de calor al mezclar los componentes. Sin embargo, en el caso de gases que se disuelven en líquidos, este criterio no incluye el calor de condensación del gas al estado líquido.

En realidad, no existen soluciones ideales y las mezclas reales sólo tienden a ser ideales como límite. La condición ideal requiere que las moléculas de los componentes sean similares en tamaño, estructura y naturaleza química; tal vez, la aproximación más cercana a dicha condición sea la ejemplificada por las soluciones de isómeros ópticos de compuestos orgánicos.

Cuando la mezcla gaseosa está en equilibrio con una solución líquida ideal, sigue también la ley de los gases ideales. La presión parcial \bar{p} de un soluto gaseoso A es igual al producto de su presión de vapor p° a la misma temperatura, por su fracción mol en la solución x . Esta es la LEY DE RAULT:

$$\bar{p}_A = p_A^{\circ} x_A \quad (2.6)$$

Para el otro componente B:

$$\bar{p}_B = (1 - x_A) p_B^{\circ} \quad (2.6.A.)$$

La naturaleza del líquido disolvente no se toma en consideración, excepto cuando establece la condición ideal de la solución; por esta causa, la solubilidad de un gas particular en una solución ideal en cualquier disolvente es siempre la misma.

Si la mezcla cumple con la LEY DE DALTON:

$$P_t = \bar{p}_A + \bar{p}_B \quad (2.7)$$

La presión necesaria para que la mezcla se encuentre en

ebullición consiste en sustituir la ECUACION (2.6) en la ECUACION (2.7):

$$P_t = \bar{p}_A + \bar{p}_B = x_A p_A^0 + (1 - x_A) p_B^0 \quad (2.8)$$

donde:

- P_t = Presión total del sistema,
- \bar{p}_A, \bar{p}_B = Presiones parciales de los componentes,
- p_A^0, p_B^0 = Presiones de vapor a la temperatura que se fija,
- x_A, x_B = Fracciones molares de los componentes en el líquido.
- $x_B = (1 - x_A)$

Por otro lado, se puede calcular la fracción molar en la fase vapor a través de la ley de Dalton la cual establece que:

$$\bar{p}_A = y_A^* P_t \quad (2.9)$$

Siendo mezclas ideales y binarias:

$$y_A^* = \frac{\bar{p}_A}{P_t} \quad (2.9.A.)$$

Sustituyendo \bar{p}_A de la ECUACION (2.6):

$$y_A^* = \frac{x_A p_A^0}{P_t} \quad (2.10)$$

Sabiendo que: $y_A^* + y_B^* = 1$, igual sucede con x_A :

$$y_B^* = \frac{p_B^0 (1 - x_A)}{P_t} \quad (2.10.A.)$$

Si sustituimos en la definición de la volatilidad re

relativa α_{AB} , en la ECUACION (2.4), se obtiene que:

$$\alpha_{AB} = \frac{\frac{p_A^o}{p_B^o}}{\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}} = \frac{\frac{p_A^o}{x_A}}{\frac{\bar{p}_B}{x_B}} \quad (2.11)$$

De ahí, que para soluciones ideales sea posible calcular los equilibrios líquido-vapor a partir de la presión de vapor de las sustancias puras.

2.2.5. Diagramas de fases.

Las MEZCLAS BINARIAS son también llamadas ORDINARIAS, para indicar que:

- (a) Los componentes líquidos se disuelven en cualquier proporción para formar soluciones homogéneas, las cuales, no son necesariamente ideales,
- (b) No hay complicación alguna de puntos de ebullición máximos o mínimos.

Para describir un sistema de 2 componentes por medio de la regla de las fases, ECUACION (2.1), si tenemos que $C = 2$, entonces $F = 4 - P$. Debido a que P es mayor o igual a 1, se deben de especificar 3 variables como máximo.

El componente A de la mezcla binaria A - B se considerará como el más volátil; esto significa que la presión de vapor de A puro a cualquier temperatura es mayor que la presión de vapor de B puro. Por supuesto, el equilibrio entre el líquido y el vapor para cada sustancia pura de la mezcla es su relación entre la presión de vapor y la temperatura, tal como se muestra en la GRAFICA 2.1.

La tercera variable que determina este sistema es la concentración. Las fracciones mol son las unidades más convenientes de concentración, así "x" será la fracción mol de

la sustancia más volátil de A en el líquido, y " y^* " la correspondiente fracción mol en el equilibrio de A en el vapor.

La representación gráfica completa del equilibrio requiere un diagrama tridimensional como el de la GRÁFICA 2.III. La curva señalada como p_A^0 es la curva de presión de vapor de A; cae completamente en el plano de composición más cercano a $x = 1$. La curva se extiende desde el punto crítico C_A hasta el punto triple T_A , pero las complicaciones de la fase sólida que no intervienen en las operaciones de destilación no se consideran. De manera parecida, la curva p_B^0 es la presión de vapor de B puro, en el plano más lejano a $x = 0$.

Las regiones del líquido y del vapor en las composiciones entre $x = 0$, y $x = 1.0$ están separadas por una superficie doble que se extiende desde p_A^0 hasta p_B^0 . La forma de esta superficie debe ser mejor estudiada considerando secciones a presión y a temperatura constantes. Estos diagramas, generalmente, se presentan como:

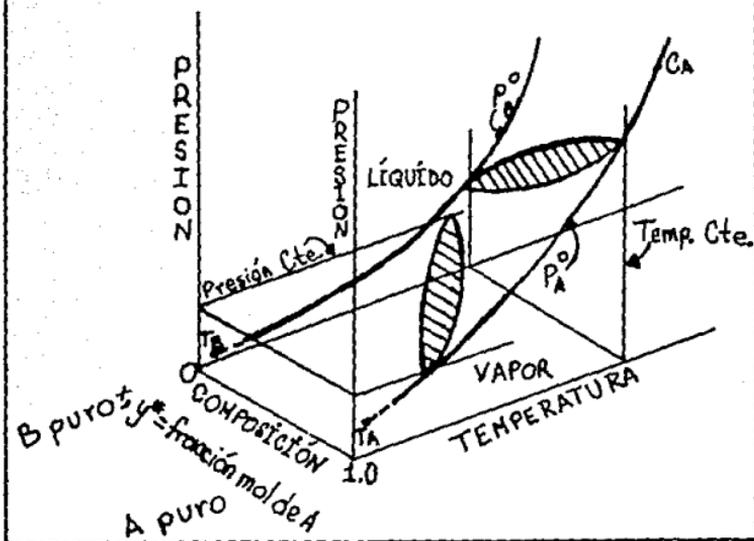
1. Diagrama temperatura (T) vs. composición (x, y^*) a presión constante,
2. Diagrama x vs. y^* a temperatura y presión constantes,
3. Diagrama presión (p) vs. composición (x, y^*) a temperatura constante,
4. Diagrama presión de vapor (p^0) vs. composición (x, y^*) a temperatura constante.

2.2.5.1. Equilibrios a presión constante o Diagramas temperatura vs. composición.

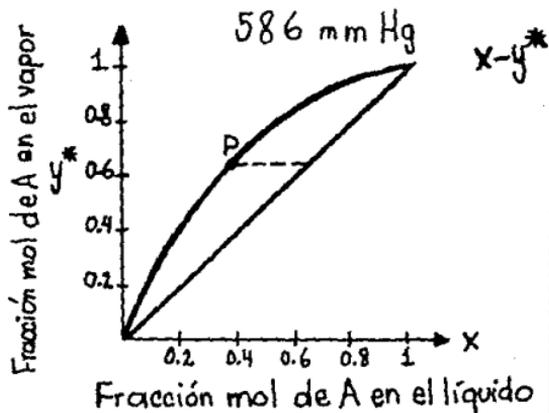
En la destilación, los DIAGRAMAS A PRESIÓN CONSTANTE son los más útiles, en ellos se representa la temperatura de ebullición en función de la composición de la mezcla.

Para mezclas cuyo comportamiento se aproxima al ideal, estos diagramas se pueden construir a partir de los datos de presión de vapor de ambos componentes.

GRAFICA 2.III.
Equilibrios binarios líquido-vapor



GRAFICA 2.V.
Sistema Benceno - Tolueno



Aplicando la ley de Raoult, se obtiene que la presión p_t necesaria para que se produzca la ebullición a una temperatura dada, se calcula por medio de la ECUACION (2.8).

El valor de x_A para cada temperatura, se calcula de la fórmula de la ECUACION (2.8):

$$x_A = \frac{p_t - p_B^0}{(p_A^0 - p_B^0)} \quad (2.12)$$

Las fracciones molares de los componentes en el vapor y_A^* , y_B^* son proporcionales a sus presiones parciales, de ahí que: y_A^* se obtenga de las ECUACIONES (2.9.A.) y (2.10) y y_B^* se calcula de la siguiente manera:

$$y_B^* = 1 - y_A^* = \frac{p_B}{p_t} = \frac{x_B p_B^0}{p_t} = \frac{p_B^0 (1 - x_A)}{p_t} \quad (2.10.A.)$$

Las ECUACIONES (2.10.A.) y (2.12) se aplican a la construcción de los diagramas de equilibrio a presión constante.

EJEMPLO 2.1.:

Elaborar el diagrama a presión constante para el sistema BENCENO - TOLUENO; a una presión de 586 mmHg.

a. Planteamiento:

A = Benceno

B = Tolueno

Las presiones de vapor para cada temperatura se calculan a través de tablas donde se computariza p^0 contra temperatura (+++).

Las fracciones mol se calculan a partir de las ECUACIONES (2.12) y (2.10), con la ayuda de:

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A^* + y_B^* = 1$$

b. Cálculos:

Los cálculos se resumen en la TABLA 2. a., y el diagrama de temperatura (T) - composición (x, y^*); se representa en la GRAFICA 2.IV.

(+++). Se tomaron de la TABLA 3-60 de la cita bibliográfica (28) y en las gráficas de la cita (32).

- c. Cálculo para obtener la concentración a la temperatura de 35°C .

A = Benceno B = Tolueno

$$P_t = 586 \text{ mmHg} = 11.33 \text{ lb} \cdot \text{in}^{-2} = 0.771 \text{ atm.}$$

$$T = 85^{\circ}\text{C} = 185^{\circ}\text{F}$$

Las presiones de vapor son (+++):

$$p_A^{\circ} = 917.13 \text{ mmHg} = 17.7344 \text{ lb} \cdot \text{in}^{-2}$$

$$= 1.2065 \text{ atm.}$$

$$p_B^{\circ} = 355 \text{ mmHg} = 6.8645 \text{ lb} \cdot \text{in}^{-2}$$

$$= 0.4671 \text{ atm.}$$

Las concentraciones (x , y^*) se calculan de la siguiente forma:

$$x_A = \frac{P_t - p_B^{\circ}}{(p_A^{\circ} - p_B^{\circ})}$$

$$= \frac{586 \text{ mmHg} - 355 \text{ mmHg}}{917.13 \text{ mmHg} - 355 \text{ mmHg}} = 0.4109$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.4109 = 0.5891$$

$$y_A^* = \frac{x_A p_A^{\circ}}{P_t}$$

$$= \frac{0.4109 (917.13 \text{ mmHg})}{586 \text{ mmHg}} = 0.6431$$

$$y_B^* = 1 - y_A^* = 1 - 0.6431 = 0.3569$$

Los demás datos se realizarán en la misma forma y los resultados se pondrán en la TABLA 2.a.

T A B L A 2.a

CALCULOS DEL DIAGRAMA A PRESION CONSTANTE

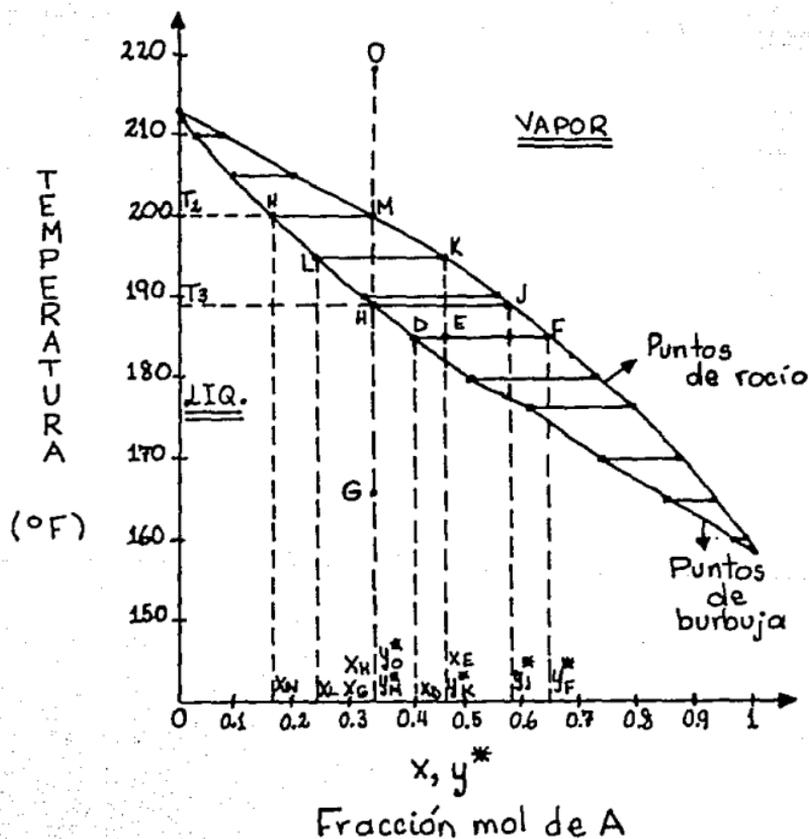
T °F	P _A ^o	P _B ^o	x _A	x _B	y _A [*]	y _B [*]
159	586.00	211.75	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000
160	594.05	216.11	0.9787	0.0213	0.9921	0.0079
165	645.33	243.88	0.8522	0.1478	0.9384	0.0616
170	696.61	271.66	0.7397	0.2603	0.8793	0.1207
176	760.00	306.00	0.6167	0.3833	0.7998	0.2002
180	828.05	327.22	0.5167	0.4833	0.7301	0.2699
185	917.13	355.00	0.4109	0.5891	0.6431	0.3569
190	1006.20	382.77	0.3259	0.6741	0.5597	0.4402
195	1095.28	418.01	0.2480	0.7520	0.4636	0.5364
200	1184.36	465.40	0.1677	0.8323	0.3390	0.6610
205	1273.43	512.79	0.0962	0.9038	0.2091	0.7909
210	1362.51	560.19	0.0322	0.9678	0.0748	0.9252
213	1411.02	586.00	0.0000	1.0000	0.0000	1.0000

$$P_t = 586 \text{ mmHg} = 11.33 \text{ lb} \cdot \text{in}^{-2}$$

$$P_A^o, P_B^o \text{ [mmHg]}$$

GRAFICA 2.IV.
 Sistema Benceno-Tolueno
 586 mmHg.

T - x, y*



En el diagrama que se muestra en la GRAFICA 2.IV., a la curva superior se le denomina CURVA DE CONDENSACION o CURVA FINAL DE EBULLICION y proporciona la relación entre la temperatura y la composición del vapor (T vs. y^*), la curva inferior representa la relación entre la temperatura y la composición del líquido (T vs. x), esta curva se le denomina CURVA DE PRINCIPIO DE EBULLICION o CURVA FINAL DE CONDENSACION.

Las mezclas de líquido y vapor en el equilibrio están a la misma temperatura y presión, de manera que, las LINEAS DE UNION, como la línea D - F, unen las mezclas de equilibrio en D y F. Existe un número infinito de líneas de unión para este diagrama. Una mezcla en la curva inferior, como el punto D, es un líquido saturado de composición x_D . Una mezcla en la curva superior, como F, es un vapor saturado de composición y_F^* . Una mezcla en E se encuentra en 2 fases y consta de una fase líquida de composición en D y una fase vapor de composición en F, en tal proporción que el promedio de toda la mezcla se representa mediante E.

Las cantidades relativas de las 2 fases en el equilibrio están relacionadas con los segmentos de la línea de unión:

$$\frac{\text{MOLES DE D}}{\text{MOLES DE F}} = \frac{\text{LINEA EF}}{\text{LINEA DE}}$$

Todo punto que se encuentra por encima de la curva superior, tal como O, corresponde a una mezcla de los componentes A y B en el estado vapor, de composición y_O^* , enfriando esta mezcla a presión constante, iniciará su condensación en el punto M a la temperatura T_2 , dando un líquido de composición x_N .

Cualquier punto que se encuentra por debajo de la curva inferior, tal como el punto G, representa una mezcla líquida de los componentes A y B de composición x_G , cuya temperatura de ebullición T_3 , se da por la intersección de la abscisa del punto con la curva inferior dando lugar a un vapor de composición y_J^* .

Considerándose una mezcla en el punto G, en un recipiente cerrado que puede mantenerse a presión constante mediante un pistón, la solución está en estado líquido. Al calentar la mezcla, la primera burbuja de vapor se forma en el punto J y ahí, su composición es más rica en la sustancia más volátil; por lo tanto, al evaporarse más mezcla, se enriquece el vapor en el componente más volátil, reduciéndose la composición de éste en el líquido; se origina entonces, por ejemplo, el líquido L y su vapor en equilibrio K, aunque la composición de la masa total es aún la original como en G. La última gota del líquido se evapora en M y tiene la composición en N, el sobrecalentamiento de la mezcla sigue la trayectoria MO.

La mezcla se ha evaporado en un intervalo de temperatura desde H hasta M, a diferencia de una sustancia pura cuya temperatura de evaporación es única. Por lo tanto, el término punto de ebullición para una solución, generalmente, no tiene sentido, porque la evaporación ocurre en un intervalo de temperaturas, es decir, desde el punto de formación de la primera burbuja hasta el punto de formación del rocío.

Por otra parte, si una solución como la que se encuentra en H, se hierve en un recipiente abierto y sus vapores escapan hacia la atmósfera, el residuo líquido se volverá cada vez más pobre, puesto que el vapor es más rico en la sustancia más volátil. La temperatura y la composición del líquido saturado residual se mueven a lo largo de la curva inferior hacia N, al continuar la destilación.

2.2.5.2. Diagramas de equilibrio líquido-vapor x vs. y^* .

Los DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR x vs. y^* representan la relación que existe entre las composiciones del líquido y el vapor que está en equilibrio a una presión constante y determinada.

Las composiciones del líquido y del vapor en equilibrio pueden mostrarse también sobre un diagrama de composición (x vs. y^*) a temperatura y presión constantes, tal como se muestra en la GRAFICA 2.V.

Por ejemplo, el punto P sobre el diagrama representa la línea de unión DF de la GRÁFICA 2.IV. Dado que el vapor es más rico en la sustancia más volátil, la curva se encuentra arriba de la diagonal de 45° que se ha trazado como comparación.

Mientras mayor sea la diferencia entre la curva de equilibrio y la diagonal de la GRÁFICA 2.V., mayor será la diferencia en las composiciones del líquido y del vapor, y mayor es la facilidad para lograr la separación. La medida de esta facilidad se conoce como FACTOR DE SEPARACION, y en el caso de destilación, a éste se le llama VOLATILIDAD RELATIVA, denotada con la letra griega, α_{AB} (ver INCISO 2.2.3.).

La construcción de esta curva es fácil cuando se dispone de los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla.

Se ejemplificará construyendo el diagrama de x vs. y^* a partir del EJEMPLO 2.1., y se obtendrá la composición y^* a partir de la volatilidad relativa promedio con los valores de la x .

Para obtener la volatilidad relativa de cada composición se utiliza la ECUACION (2.4) y para obtener la y^* se usa la ECUACION (2.5). Los datos se tabulan en la TABLA 2.b. y en la GRÁFICA 2.V. se representa el diagrama de x vs. y^* .

T A B L A 2. b.

CALCULO DE y^* CON LA α_{AB} PROMEDIO

$T^{\circ}F$	x_A	y_A^*	α_{AB}	y_A^* CON α_{AB} prom.
159	1.0000	1.0000	2.7674	1.0000
160	0.9787	0.9921	2.7488	0.9969
165	0.8522	0.9385	2.6460	0.9751
170	0.7397	0.8793	2.5642	0.9493
176	0.6167	0.7998	2.4836	0.9113
180	0.5167	0.7301	2.5305	0.8743
185	0.4109	0.6431	2.5834	0.8226
190	0.3259	0.5597	2.6287	0.7658
195	0.2480	0.4636	2.6202	0.6897
200	0.1677	0.3390	2.5448	0.5688
205	0.0962	0.2091	2.4833	0.4048
210	0.0322	0.0748	2.4322	0.1721
213	0.0000	0.0000	<u>2.4079</u>	0.0000
		α_{AB} prom. = 2.5724		

2.2.5.3. Equilibrios a temperatura constante o Diagramas de presión vs. composición, x vs. y^* .

En la GRAFICA 2.VI. se muestra una sección típica del diagrama de fases tridimensional a temperatura constante (ver GRAFICA 2.III.).

Al igual que en el diagrama anterior, hay un sin número de líneas de unión horizontales como TV, es decir, se une un vapor en el equilibrio V, con su líquido correspondiente en T. Una solución W, en un recipiente cerrado, es completamente un líquido; si la presión se reduce a una temperatura constante, la primera burbuja de vapor se forma en U, la evaporación completa sucede en S; una reducción mayor de la presión da un vapor sobrecalentado como en R.

En estos diagramas se representa la presión de ebullición en función de la composición de la mezcla líquida a temperatura constante.

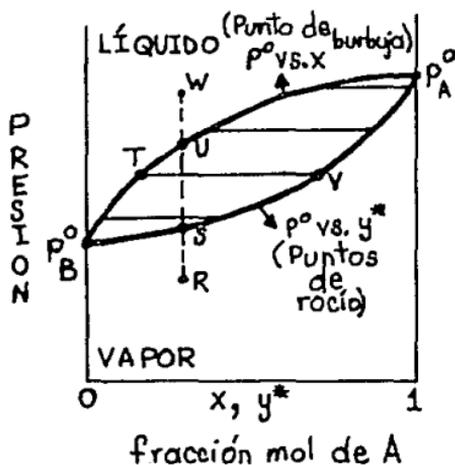
Los datos de equilibrio líquido-vapor para soluciones ideales, así como para soluciones no ideales, se deben determinar experimentalmente. El cálculo de dichos diagramas es sencillo, porque una vez que se fija la temperatura, se determina con ella las presiones de vapor. La presión total de la mezcla se calcula por medio de la ECUACION (2.9), la composición de vapor se obtiene con la ECUACION (2.10) y la composición del líquido se encuentra con la ayuda de la ECUACION (2.12).

2.2.5.4. Diagramas de presión de vapor vs. composición.

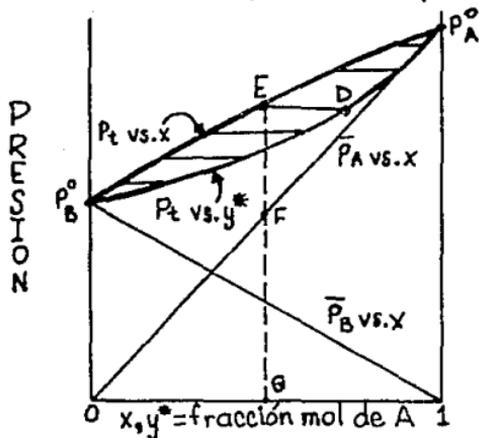
En estos diagramas se representan gráficamente las presiones totales y parciales de las diferentes soluciones en función de la fracción molar, manteniendo la temperatura constante. Los cálculos se realizan mediante las ECUACIONES (2.8), (2.9.A.), (2.10), (2.10.A.) y (2.12).

Por ejemplo, el valor y^* en el punto D sobre la GRAFICA 2.VII. es igual a la relación entre las distancias FG y EG.

GRAFICA 2.VI.
Equilibrio líquido-vapor a $T = \text{cte.}$



GRAFICA 2.VII.
Presión de vapor - Composición



2.2.6. Sistemas binarios no ideales.

En la mayoría de las mezclas, la presión total obtenida experimentalmente a una temperatura determinada es distinta de la prevista por la ley de Raoult. A las soluciones que no siguen dicha ley, se les denomina SOLUCIONES NO IDEALES. Cuando el valor de la presión total es mayor que el ideal se le llama DESVIACION POSITIVA, si el valor de la presión total es menor se trata de una DESVIACION NEGATIVA, siendo más abundantes las mezclas con desviaciones positivas.

Sin embargo, cuando la concentración de un componente se aproxima a la unidad, su comportamiento se acerca al previsto por la ley de Raoult; por lo tanto, en disoluciones muy concentradas, esta ley se puede aplicar como límite al componente que se halla en mayor proporción. Si se trata de mezclas diluidas para el componente que se encuentra en menor proporción, se puede aplicar la LEY DE HENRY, según la cual, la presión de un componente en el vapor, \bar{p}_A , es proporcional a su concentración en el líquido, x :

$$\bar{p}_A = H x_A \quad (2.13)$$

donde:

H = Constante de Henry.

Igualando la ECUACION (2.13) y la ECUACION (2.9), tenemos:

$$y_A^* P_t = H x_A$$
$$y_A^* = \frac{H x_A}{P_t} \quad (2.13.A.)$$

Comparando el intervalo de aplicación de estas dos leyes, podemos decir que la ley de Raoult es aplicable al disolvente, y, la ley de Henry es aplicable al soluto.

El comportamiento no ideal de una mezcla se manifiesta, porque los calores de mezcla y el volumen molar parcial de ca

da componente varían cuando los componentes puros se mezclan a temperatura y presión constantes.

2.2.6.1. Fase líquida no ideal - Fase vapor ideal.

Las desviaciones del comportamiento ideal se pueden tratar introduciendo un coeficiente de corrección para la fase líquida en las ECUACIONES del comportamiento ideal (2.8) y (2.9.A.), el cual, es llamado COEFICIENTE DE ACTIVIDAD, y se denota con la letra griega, γ . En donde, se define como:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o} \quad (2.14)$$

donde:

- a = Actividad,
- \hat{f}_i = Fugacidad parcial,
- x_i = Composición de la fase líquida,
- f_i^o = Fugacidad en su estado normal o de referencia.

$$P_t = x_A P_A^o + x_B P_B^o \quad (\text{ideal}) \quad (2.8)$$

$$P_t = \gamma_A x_A P_A^o + \gamma_B x_B P_B^o \quad (\text{no ideal}) \quad (2.15)$$

$$y_A^* = \frac{\bar{P}_A}{P_t} \quad y_B^* = \frac{\bar{P}_B}{P_t} \quad (\text{ideal}) \quad (2.9.A.)$$

$$y_A^* = \frac{\gamma_A x_A P_A^o}{P_t}; y_B^* = \frac{\gamma_B x_B P_B^o}{P_t} \quad (\text{no ideal}) \quad (2.16)$$

Los coeficientes de actividad γ_A y γ_B , varían de a cuerdo a la concentración y, en cada caso, ambos son mayores o menores que la unidad para la mezcla e igual a uno para com

puestos puros. En el primer caso, la presión parcial de los componentes es mayor que la calculada por la ley de Raoult, y se dice que muestra DESVIACIONES POSITIVAS respecto a dicha ley. En el segundo caso, con menor frecuencia, las DESVIACIONES son NEGATIVAS. La denominación corresponde al signo de $\log \gamma$, que es la magnitud usualmente empleada en los cálculos para todos los componentes.

En general, al aumentar la temperatura, los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad acercándose al comportamiento que predice la ley de Raoult.

Una de las formas de evaluar el coeficiente de actividad es por medio de la ECUACION DE VAN LAAR:

$$\log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{A_{12}}{A_{21}} \cdot \frac{x_1}{x_2} \right]^2} \quad (2.17)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{A_{21}}{A_{12}} \cdot \frac{x_2}{x_1} \right]^2} \quad (2.17.A.)$$

donde:

$$x_1 = 0,$$

$$\log \gamma_1^\infty = A_{12} = \text{Coeficiente de actividad a dilución infinita del componente 1 en el componente 2,}$$

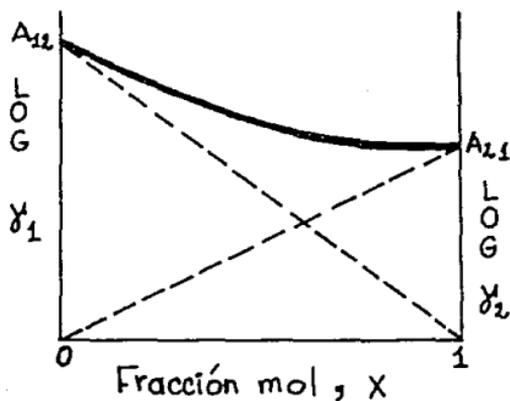
$$x_2 = 0,$$

$$\log \gamma_2^\infty = A_{21} = \text{Coeficiente de actividad a dilución infinita del componente 2 en el componente 1,}$$

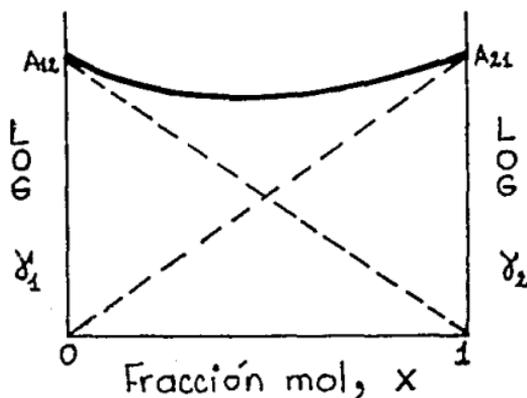
$$A_{12}, A_{21} = \text{Parámetros ajustables.}$$

Esta ECUACION se aplica a SISTEMAS NO SIMÉTRICOS, es decir, aquellos que presentan un comportamiento como el que se muestra en la GRÁFICA 2.VIII., donde se grafica $\log \gamma$ vs. x . En este caso, los parámetros ajustables son diferentes.

GRAFICA 2.VIII.
 Sistemas no Simétricos ($A_{12} \neq A_{21}$)



GRAFICA 2.IX.
 Sistemas Simétricos ($A_{12} = A_{21}$)



A partir de los coeficientes de actividad a dilución in finita es posible calcular el coeficiente de actividad para una composición dada.

Para SISTEMAS que presentan un comportamiento SIMETRICO como el que se muestra en la GRÁFICA 2.IX., en donde, los volúmenes molares de los componentes y los parámetros \underline{A} justables, A_{12} y A_{21} , son iguales; podemos utilizar para el cálculo, la ECUACIÓN DE MARGULES que establece:

$$\log \gamma_1 = x_2^2 (A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})) \quad (2.18)$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 (A_{21} + 2x_2 (A_{12} - A_{21})) \quad (2.18.A.)$$

donde:

x_1, x_2 = Fracción mol del componente 1 y 2, respectivamente.

Para encontrar los coeficientes de actividad a las diferentes concentraciones es necesario contar con los coeficientes de actividad a dilución infinita. Estos valores generalmente, se pueden encontrar en la BIBLIOGRAFIA.

Los sistemas que presentan un AZEOTROPO, se pueden evaluar de la siguiente manera:

En el punto azeotrópico: $x = y^*$, lo cual, quiere decir que:

$$\bar{p}_{iL} = p_i^o \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad \dots\dots\dots \text{ Fase líquida}$$

$$\bar{p}_{iG} = P_t \cdot y_i^* \quad \dots\dots\dots \text{ Fase gaseosa}$$

donde:

$$\bar{p}_{iG} = \bar{p}_{iL}$$

\bar{p}_{iG} = Presión parcial del componente i en la fase gaseosa,

\bar{p}_{iL} = Presión parcial del componente i en la fase líquida.

Entonces:

$$p_i^o \cdot x_i \cdot \gamma_i = p_t \cdot y_i^*$$

$$\gamma_1 = \frac{p_t}{p_1^o} \quad \gamma_2 = \frac{p_t}{p_2^o} \quad (2.19)$$

De ahí que, a partir de estos datos se pueden obtener las constantes A_{12} y A_{21} :

$$A_{12} = \log \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\log \gamma_2}{\log \gamma_1} \right]^2 \quad (2.20)$$

$$A_{21} = \log \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\log \gamma_1}{\log \gamma_2} \right]^2 \quad (2.20.A.)$$

A continuación, se presentará una mezcla binaria con las mismas características que lo anterior.

EJEMPLO 2.2.:

Calcule las Constantes de Van Laar (coeficientes de actividad a dilución infinita). Elabore las gráficas $\log \gamma$ vs. x , y^* vs. x y T vs. x , y^* para el sistema ETANOL - AGUA que tiene un punto azeotrópico correspondiente a una composición de 90.52% en mol de etanol a 586 mmHg de presión y a una temperatura de 71.75°C. Las constantes de Antoine del sistema son (32):

	A	B	C
ETANOL	8.16290	1623.22	228.980
AGUA	7.96681	1668.21	228.000

(a) Planteamiento:

1. Calcule la presión de vapor p^o de ambos componentes a la temperatura del punto azeotrópico a partir de la ECUACION DE ANTOINE, (2.2).
2. En el punto azeotrópico:

$$\gamma_1 = \frac{P_t}{p_1^o} \qquad \gamma_2 = \frac{P_t}{p_2^o}$$

3. Calcule a partir de estos datos el coeficiente de actividad a dilución infinita:

$$\Lambda_{12} = \log \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\log \gamma_2}{\log \gamma_1} \right]^2$$

$$\Lambda_{21} = \log \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\log \gamma_1}{\log \gamma_2} \right]^2$$

4. Se calcula:

$$\bar{p}_i^G = P_t \cdot y_i^*$$

$$y_i^* = \frac{p_i^o x_i \gamma_i}{P_t}$$

para lo cual, se necesitará la temperatura de ebullición. El cálculo de esta temperatura se puede realizar de la siguiente manera:

- I. Fije la composición,
- II. Suponga una temperatura de ebullición,

- III. Calcule la presión de ambos componentes,
- IV. Con γ , la composición y las presiones de vapor calculadas a la temperatura supuesta de ebullición, sustituya en la siguiente ecuación:

$$P_t = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2$$

- V. Si la presión total obtenida es igual a la del sistema, la temperatura de ebullición supuesta es correcta, si no, deberá suponerse una temperatura y repetirse los cálculos anteriores.

(b) Cálculos:

1 = E T A N O L 2 = A G U A

$$T = 71.75^\circ \text{C} \quad x_1 = 0.9052 \quad x_2 = 0.0948$$

$$P_t = 586 \text{ mmHg.}$$

$$1. \quad \log p_1^0 = 8.1629 - \frac{1623.220}{228.98 + T} = 2.7553$$

$$p_1^0 = 582.50659 \text{ mmHg.}$$

$$\log p_2^0 = 7.96681 - \frac{1668.21}{228 + T} = 2.4015$$

$$p_2^0 = 252.0416 \text{ mmHg.}$$

$$2. \quad \gamma_1 = \frac{586}{582.50659} = 1.0059072$$

$$\log \gamma_1 = 0.0025967$$

$$\gamma_2 = \frac{586}{252.041} = 2.325$$

$$\log \gamma_2 = 0.36642$$

$$3. \quad A_{12} = 0.00259 \left[1 + \frac{0.0948}{0.9052} \cdot \frac{0.36642}{0.00259} \right]^2$$

$$= 0.64645$$

$$A_{21} = 0.36642 \left[1 + \frac{0.9052}{0.0948} \cdot \frac{0.00259}{0.36642} \right]^2$$

$$= 0.41769$$

4. Cálculo de la temperatura de ebullición, se realizarán los cálculos para las siguientes composiciones: 0.00, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.9052, 0.95, 1.00.

I. Para $x = 0.1$,

II. Temperatura supuesta = 81°C ,

$$\text{III. } \log p_1^{\circ} = 8.1629 - \frac{1623.22}{228.98 + 81}$$

$$= 2.9264$$

$$p_1^{\circ} = 844.0508 \text{ mmHg}$$

$$\log p_2^{\circ} = 7.96681 - \frac{1668.21}{228 + 81}$$

$$= 2.5680$$

$$p_2^{\circ} = 369.8896 \text{ mmHg}$$

$$\text{IV. } \log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{A_{12}}{A_{21}} \right]^2}$$

$$= 0.47066$$

$$\gamma_1 = 2.9557$$

$$\log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{A_{21}}{A_{12}} \right]^2}$$

$$= 0.0089928$$

$$\gamma_2 = 1.0209228$$

$$\begin{aligned} V. \quad P_t &= p_1^o \gamma_1 x_1 + p_2^o \gamma_2 x_2 \\ &= (844.0508) (2.9557) (0.1) + \\ &\quad + (369.8896) (1.0209228) (0.9) \\ &= 589.34196 \text{ mmHg.} \end{aligned}$$

La presión total es muy alta, por lo tanto, la temperatura supuesta debe disminuir.

VI. Cálculo con la nueva temperatura supuesta:

$$I. \quad x = 0.1,$$

$$II. \quad \text{Temperatura supuesta} = 80.8567^\circ \text{C},$$

$$\begin{aligned} III. \quad \log p_1^o &= 8.1629 - \frac{1623.22}{228.98 + 80.85} \\ &= 2.92394 \end{aligned}$$

$$p_1^o = 839.35695 \text{ mmHg.}$$

$$\begin{aligned} \log p_2^o &= 7.96681 - \frac{1668.21}{228 + 80.85} \\ &= 2.56556 \end{aligned}$$

$$p_2^o = 367.76236 \text{ mmHg.}$$

$$IV. \quad \log \gamma_1 = 0.47066$$

$$\gamma_1 = 2.9557$$

$$\log \gamma_2 = 0.0089928$$

$$\gamma_2 = 1.0209228$$

$$\begin{aligned} V. P_t &= (839.35695) (2.9557) (0.1) \\ &+ (367.76236) (1.0209228) \\ &\quad (0.9) \\ &= 586.000 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

El cálculo se considera correcto.

VII. La composición de la fase vapor es:

$$\begin{aligned} y_1^* &= \frac{P_1^o \gamma_1 x_1}{P_t} \\ &= \frac{(839.35695) (2.9557) (0.1)}{586.00} \\ &= 0.42336 \end{aligned}$$

Los cálculos se resumen en la TABLA 2. a. y se presentan las gráficas en la siguiente numeración:

- GRAFICA 2.X. T vs. x, y*
- GRAFICA 2.XI. x vs. y*
- GRAFICA 2.XII. LOG γ vs. x

CALCULO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR UTILIZANDO LA ECUACION DE VAN LAAR

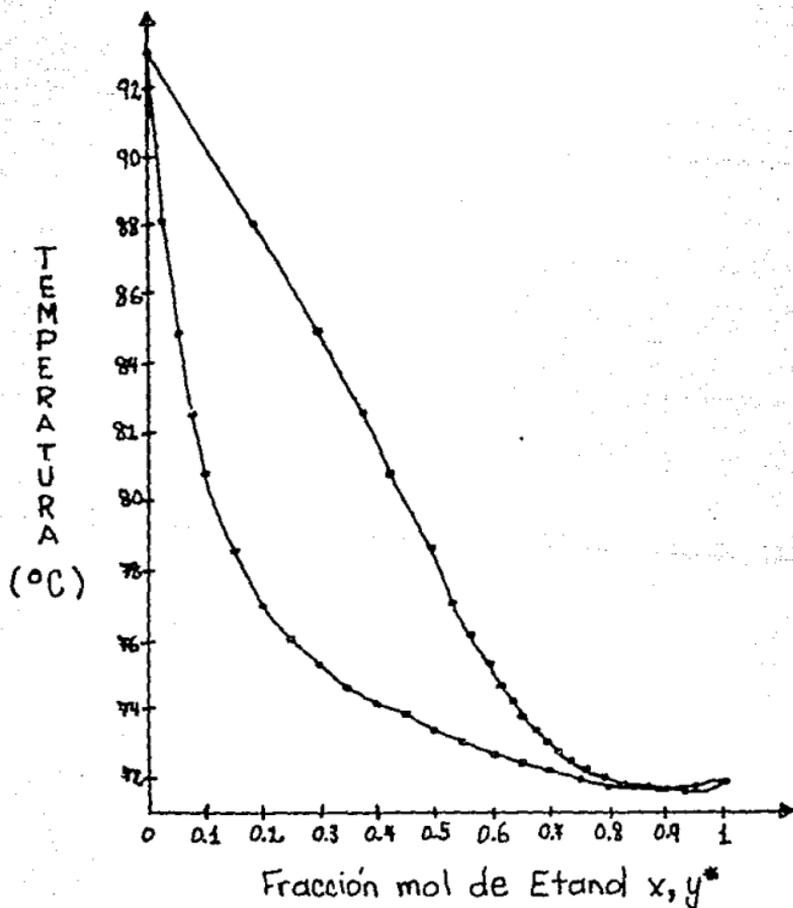
T °C	x ₁	P ₁ ^o	P ₂ ^o	log γ ₁	γ ₁	log γ ₂	γ ₂	P ₁	P ₂	P _t	Error (%)	γ ₁ [*]
92.87	0.0000	1317.043	586.00	0.64645	4.4304	0.00000	1.0000	0.000	586.00	586.00	0.0000000	0.0000
88.05	0.0250	1103.796	488.17	0.59804	3.9631	0.00061	1.0014	109.363	476.63	586.00	1 x 10 ⁻⁶	0.1866
84.83	0.0500	977.908	430.71	0.55273	3.5705	0.00237	1.0054	174.583	441.41	586.00	4 x 10 ⁻⁷	0.2979
82.54	0.0750	896.075	393.49	0.51033	3.2384	0.00519	1.0120	217.640	369.35	586.00	-1 x 10 ⁻⁷	0.3714
80.95	0.1000	839.357	367.76	0.47066	2.9556	0.00899	1.0209	248.068	337.91	586.00	1 x 10 ⁻⁶	0.4233
79.56	0.1500	767.156	335.09	0.39884	2.5005	0.01922	1.0452	288.200	297.71	586.00	1 x 10 ⁻⁷	0.4919
77.10	0.2000	723.934	315.58	0.33607	2.1680	0.03250	1.0777	313.208	270.09	586.00	-2 x 10 ⁻⁷	0.5356
76.09	0.2500	695.315	302.68	0.28132	1.9112	0.04837	1.1178	332.222	253.06	586.00	0.0000000	0.5660
75.34	0.3000	674.711	293.41	0.23367	1.7196	0.06642	1.1652	346.664	233.33	586.00	5 x 10 ⁻⁷	0.5846
74.75	0.3500	658.276	286.25	0.19332	1.5571	0.08630	1.2109	353.032	226.06	586.00	-2 x 10 ⁻⁷	0.5926
74.26	0.4000	645.206	280.38	0.15659	1.4341	0.10771	1.2615	357.417	215.58	586.00	2 x 10 ⁻⁷	0.6021
72.73	0.4500	634.507	275.35	0.12586	1.3361	0.13040	1.3202	361.520	204.48	586.00	1 x 10 ⁻⁷	0.6040
73.45	0.5000	624.637	270.92	0.09959	1.2577	0.15414	1.4200	362.822	193.47	586.00	0.0000000	0.6003
73.10	0.5500	615.813	266.06	0.07731	1.1948	0.17477	1.5092	364.694	184.30	586.00	-2 x 10 ⁻⁷	0.6006
72.78	0.6000	607.917	263.42	0.05859	1.1444	0.20404	1.5997	367.437	168.56	586.00	-3 x 10 ⁻⁷	0.6023
72.50	0.6500	600.926	260.29	0.04307	1.1042	0.22740	1.6878	371.324	154.67	586.00	0.0000000	0.6030
72.26	0.7000	594.886	257.58	0.03040	1.0725	0.25617	1.8037	366.615	139.38	586.00	0.0000000	0.6021
72.05	0.7500	589.864	255.34	0.02030	1.0478	0.28277	1.9476	363.584	122.41	586.00	-3 x 10 ⁻⁷	0.6011
71.89	0.8000	586.045	253.62	0.01250	1.0292	0.30459	2.0308	362.509	103.47	586.00	2 x 10 ⁻⁷	0.6024
71.79	0.8500	583.525	252.49	0.00677	1.0157	0.32656	2.1705	362.720	82.30	586.00	-2 x 10 ⁻⁷	0.6007
71.75	0.9052	582.506	252.04	0.00259	1.0059	0.36642	2.3200	360.447	55.55	586.00	-3 x 10 ⁻⁷	0.6052
71.78	0.9500	583.246	252.37	0.00069	1.0016	0.39087	2.4585	354.977	31.02	586.00	3 x 10 ⁻⁷	0.6070
71.89	1.0000	586.000	253.60	0.00000	1.0000	0.47769	2.4163	586.000	0.00	586.00	0.0000000	1.0000

1 = E T A N O L

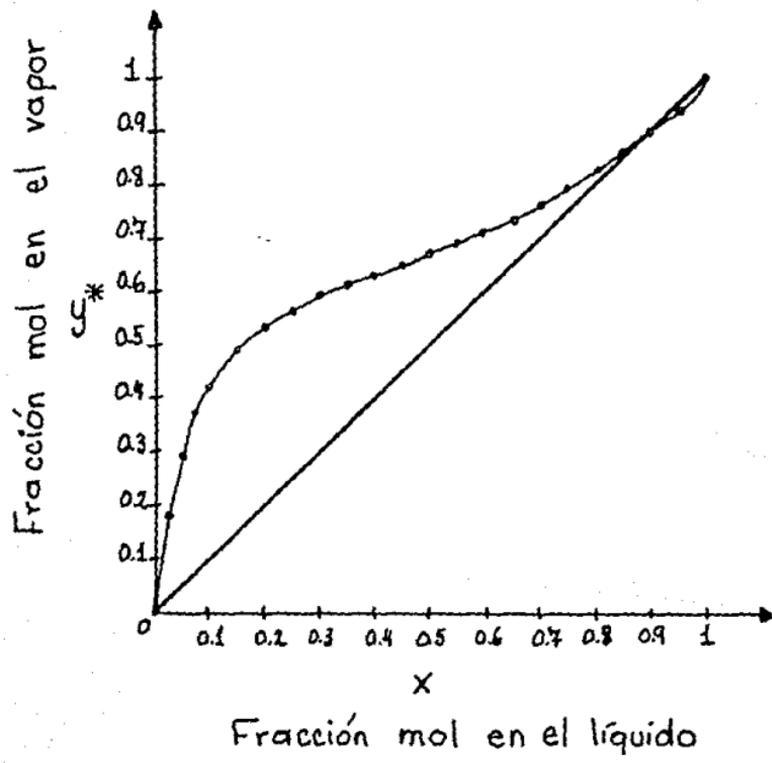
2 = A G U A

GRAFICA 2.X.
Sistema ETANOL - AGUA
586 mmHg

TEMPERATURA - x, y^*

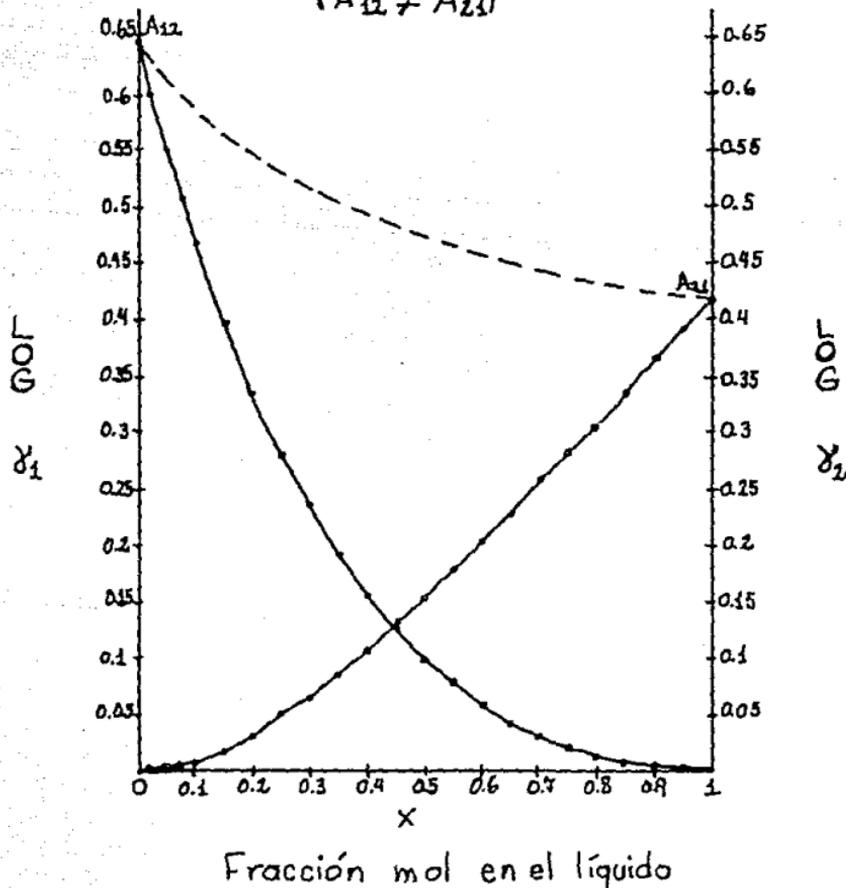


GRAFICA 2.XI.
Sistema ETANOL - AGUA
586 mm Hg
DIAGRAMA Equilibrio $x - y^*$



GRAFICA 2.XII.
 Sistema ETANOL - AGUA
 586 mmHg

COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
 ($A_{12} \neq A_{21}$)



2.2.6.2. Fase líquida no ideal - Fase vapor no ideal.

Para este tipo de mezclas se requiere un criterio que establezca el equilibrio entre las fases líquido y vapor a una temperatura y presión determinadas, de ahí que:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L \quad (2.21)$$

donde:

$$i = 1, 2, \dots, N,$$

\hat{f}_i^v = Fugacidad parcial del componente i en la fase vapor,

\hat{f}_i^L = Fugacidad parcial del componente i en la fase líquida.

Para un componente i en la fase vapor es:

$$\hat{f}_i^v = y_i^* \nu_i P_t \quad (2.22)$$

donde:

ν_i = Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor.

$$\nu_i = \nu(T, P, y_1^*, y_2^*, \dots, y_{N-1}^*)$$

Para un componente i en la fase líquida es:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i^o \quad (2.23)$$

$$\hat{f}_i^o = f(T, P)$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$$

Igualando las ECUACIONES (2.22) y (2.23) y considerando que la actividad de la ECUACION (2.14) también, es igual a: $a = \bar{p}_i \cdot (p^o)^{-1}$, luego tenemos que:

$$y_i^s = \frac{p_i^o x_i \gamma_i}{V_i P_t} \quad (2.24)$$

2.2.7. Mezclas azeotrópicas.

En una **MEZCLA AZEOTROPICA**, la composición del vapor es idéntica a la composición del líquido, y por lo tanto, la mezcla ebulle sin cambio en la composición a una temperatura constante. Presentan las siguientes características:

- Cuando las desviaciones de la ley de Raoult son grandes y las presiones de vapor de los componentes no están muy alejadas entre sí, las curvas de presión total vs. composición pueden presentar un máximo o un mínimo.

2.2.7.1. Desviaciones positivas del comportamiento ideal.

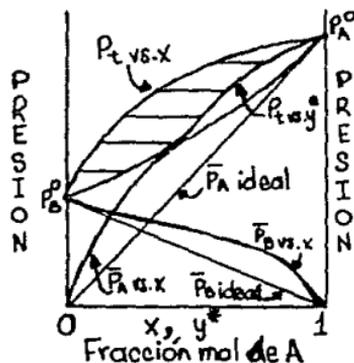
En la mayoría de las mezclas cuando la presión total es mayor que la calculada para el ideal, se dice que muestra **DESVIACIONES POSITIVAS DE LA LEY DE RAOULT**. En estos casos, las presiones parciales de cada componente son mayores que la presión ideal, como se muestra en la **GRAFICA 2.XIII**. Además, conforme las concentraciones de cada componente se aproximan a la unidad en fracción mol, las presiones parciales para dicha sustancia tienden tangencialmente al i deal.

Cuando las desviaciones positivas del ideal son lo suficientemente grandes y cuando las presiones de vapor de los dos componentes no están muy alejadas entre sí, las curvas de presión total a temperatura constante, pueden aumentar a través de un **MAXIMO** a cierta concentración, como se muestra en la **GRAFICA 2.XIV**. Se dice que una mezcla de este tipo forma un azeótropo o mezcla con un punto de ebullición constante.

En la **GRAFICA 2.XV.b.**, las curvas de composición del líquido y del vapor son tangentes en el punto **L**, que es el punto de azeotropismo que representa la **TEMPERATURA DE E BULLICION MINIMA** para el sistema. En cambio, en la

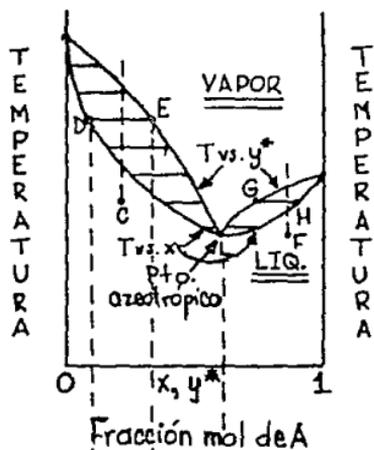
GRAFICA 2.XIII.

Desviación positiva del ideal
(Temperatura cte.)



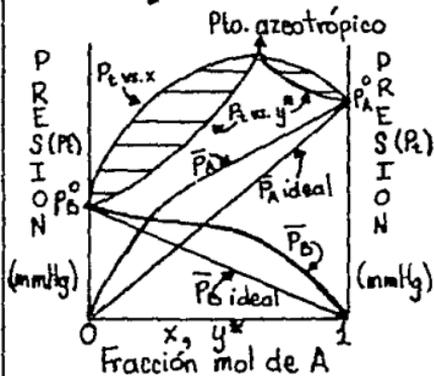
GRAFICA 2.XV.a.

Diagrama a $P = cte.$ del
punto de ebullición mínimo

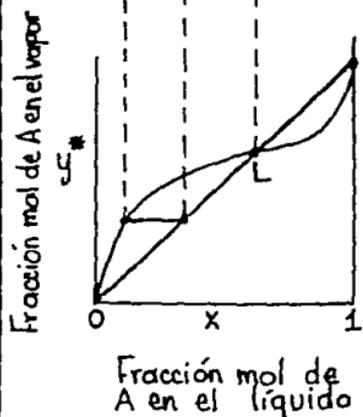


GRAFICA 2.XIV.

Azeótropo a $T = cte.$ para
desviaciones positivas de la
ley de Raoult

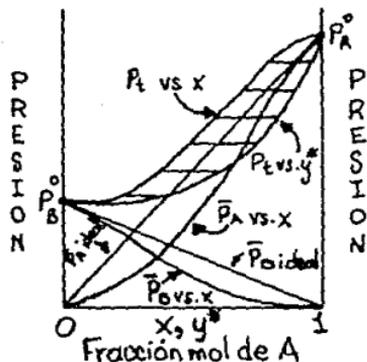


GRAFICA 2.XV.b.



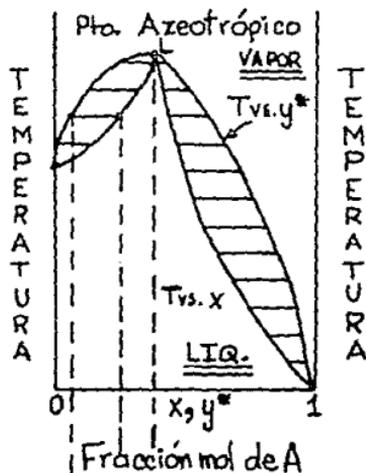
GRAFICA 2.XVI.

Desviación negativa del ideal
(Temperatura=cte.)



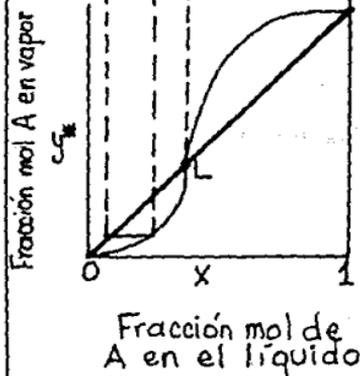
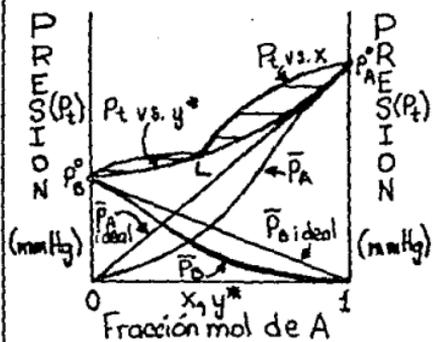
GRAFICA 2.XVIII.

Diagrama a Presión cte.
del punto de ebullición
máximo



GRAFICA 2.XVII.

Azeótropo a $T=cte.$ para
desviación negativa de la
ley de Raoult



más volátil para los líquidos cuya x es menor que la concentración azeotrópica y posee mayor cantidad de dicha sustancia si x es mayor.

Las soluciones en cualquier lado del azeotrópo, si se hierven en un recipiente abierto, finalmente dejarán un líquido residual de la composición azeotrópica.

Los azeótropos de punto de ebullición máximo son menos comunes que los de punto de ebullición mínimo. Uno de ellos, es el formado por ACIDO CLORHIDRICO (HCl) - AGUA (H₂O), (a 1 atm., 110°C, 11.1% en mol de HCl). Esto puede observarse en la GRAFICA 2.XVIII.

Cuando se trata de desviaciones positivas, el LOG γ , es mayor de uno y menores que la unidad para las mezclas con desviaciones negativas.

2.2.8. Diagramas entalpia vs. composición.

Los equilibrios binarios líquido-vapor también pueden graficarse utilizando como coordenadas la ENTALPIA vs. CONCENTRACION a presión constante. Las ENTALPIAS DE SOLUCION DEL LIQUIDO, \tilde{H}_L , incluyen tanto el calor sensible como el calor de mezclado de los componentes:

$$\text{(no ideal)} \quad \tilde{H}_L = \tilde{C}_L (T_L - T_0) + \Delta \tilde{H}_S \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \text{(ideal)} \quad \tilde{H}_L = & x_A \tilde{C}_{P_A} (T_L - T_0) + \\ & + (1 - x_A) \tilde{C}_{P_B} (T_L - T_0) + \Delta \tilde{H}_S \quad (2.25.A.) \end{aligned}$$

donde:

\tilde{C}_L = Capacidad calorífica molar de la solución,

T_L = Temperatura del punto de formación de burbuja correspondiente a la concentración del líquido a la presión dada, cuando se trata de líquidos saturados,

- T_0 = Temperatura inicial,
 $\Delta \tilde{H}_S$ = Calor de disolución a T_0 . Si se desprende calor durante el mezclado, éste será negativo; para soluciones ideales es cero,
 x_A = Composición líquida del componente A, y se obtiene del diagrama Temperatura vs. composición,
 $\tilde{C}_{PA}, \tilde{C}_{PB}$ = Capacidad calorífica molar del componente puro respectivo, en fase líquida.

Las ENTALPIAS DEL VAPOR saturado, \tilde{H}_v , se pueden calcular suponiendo que los líquidos se calientan por separado como líquidos a la temperatura del vapor T_v (en el punto de formación del rocío), evaporando cada uno de ellos a esta temperatura y mezclando los vapores:

$$\begin{aligned}
 \text{(no ideal)} \quad \tilde{H}_v &= y_A^* (\tilde{C}_{L,A} (T_v - T_0) + \tilde{\lambda}_A) + \Delta \tilde{H}_S + \\
 &+ (1 - y_A^*) (\tilde{C}_{L,B} (T_v - T_0) + \tilde{\lambda}_B) \quad (2.26)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(ideal)} \quad \tilde{H}_v &= y_A^* (\tilde{C}_{PA} (T_v - T_0) + \tilde{\lambda}_A) + \Delta \tilde{H}_S + \\
 &+ (1 - y_A^*) (\tilde{C}_{PB} (T_v - T_0) + \tilde{\lambda}_B) \quad (2.26.A.)
 \end{aligned}$$

donde:

- y_A^* = Composición molar del vapor, se obtiene del diagrama de equilibrio x vs. y^* ,
 $\tilde{\lambda}_A, \tilde{\lambda}_B$ = Calores latentes de evaporación de las sustancias puras en T_v ,
 $\tilde{C}_{L,A}, \tilde{C}_{L,B}$ = Capacidad calorífica molar a presión constante de cada componente en la solución.

La entalpía del vapor también se puede calcular como la suma de la entalpía líquida y el calor latente de la solución.

EJEMPLO 2.3.:

Construya un diagrama ENTALPIA - CONCENTRACION del sistema BENCENO - TOLUENO a 586 mmHg (++++).

(a) Planteamiento:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_L = & x_A \tilde{C}_{P_A} (T_L - T_0) + \\ & + (1 - x_A) \tilde{C}_{P_B} (T_L - T_0) + \Delta \tilde{H}_S \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_V = & y_A^* (\tilde{C}_{P_A} (T_V - T_0) + \tilde{\lambda}_A) + \\ & + (1 - y_A^*) (\tilde{C}_{P_B} (T_V - T_0) + \tilde{\lambda}_B) + \\ & + \Delta \tilde{H}_S \end{aligned}$$

donde:

$$\tilde{C}_{P_{A,L}} = 26.5 \frac{\text{cal}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}$$

$$\tilde{C}_{P_{B,L}} = 33.5 \frac{\text{cal}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}}$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{P_{A,v}} \left(\frac{\text{cal}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}} \right) = & - 8.65 \\ & + 11.578 \times 10^{-2} T \\ & - 7.540 \times 10^{-5} T^2 \\ & + 18.540 \times 10^{-9} T^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{P_{B,v}} \left(\frac{\text{cal}}{\text{gmol } ^\circ\text{K}} \right) = & - 8.213 \\ & + 13.357 \times 10^{-2} T \\ & - 8.230 \times 10^{-5} T^2 \\ & + 19.200 \times 10^{-9} T^3 \end{aligned}$$

(++++) Los datos de equilibrio liquido-vapor son tomados del EJEMPLO 2.1. (TABLA 2.a.), los calores latentes de vaporización se obtuvieron de la tabla 3-172, cita (28) y los C_p de la tabla 6, cita (13).

Como se trata de una solución ideal, el valor de ΔH_S es cero. Las entalpías, se darán en $\text{cal} \cdot \text{gmol}^{-1}$ y los calores latentes de vaporización son dados en $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$; la temperatura de referencia, T_0 , es de 20°C .

A partir de este diagrama se puede obtener el diagrama x vs. y^* .

(b) Cálculos:

A = BENCENO	B = TOLUENO
$T = 165^\circ\text{F} = 73.88^\circ\text{C}$	$T_0 = 20^\circ\text{C} =$
$= 347^\circ\text{K}$	$= 293.15^\circ\text{K}$
$M_A = 78.11 \text{ g} \cdot \text{gmol}^{-1}$	$M_B = 92.13 \text{ g} \cdot \text{gmol}^{-1}$
$\tilde{\lambda}_A = 95.20299 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$	$\tilde{\lambda}_B = 91.84 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$
$x_A = 0.8522$	$x_B = 0.1478$
$y_A^* = 0.9384$	$y_B^* = 0.0616$

$$1. \quad \tilde{H}_L = (0.8522)(26.5)(347 - 293.15) + (0.1478)(33.5)(347 - 293.15) = 1483.808 \text{ cal} \cdot \text{gmol}^{-1}$$

$$2. \quad \tilde{C}_{P,A,v} = -8.65 + (11.578 \times 10^{-2})(347) - (7.54 \times 10^{-5})(347)^2 + (18.54 \times 10^{-9})(347)^3 = 23.2241 \text{ cal} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\tilde{C}_{P,B,v} = -8.213 + (13.357 \times 10^{-2})(347) - (8.23 \times 10^{-5})(347)^2 + (19.2 \times 10^{-9})(347)^3 = 29.0316 \text{ cal} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\tilde{H}_v = (0.9384)((23.2241)(347 - 293.15) + (95.20299)(78.11)) + (0.1478)((29.0316)(347 - 293.15) + (91.84)(92.13)) = 8770.1319 \text{ cal} \cdot \text{gmol}^{-1}$$

(c) Resultados:

Los cálculos se encuentran en la TABLA 2.d. y se grafican en GRAFICA 2.XIX., la cual contiene el diagrama \tilde{H}_v vs. x , y con el diagrama de x vs. y^* . Se pueden trasladar los datos de la GRAFICA 2.XIX., a los que se muestran en la GRAFICA 2.V., con solo prolongar las líneas de unión del diagrama \tilde{H} vs. x, y^* .

En la GRAFICA 2.XIX. se presenta el diagrama típico de una solución ideal para una mezcla binaria; se han graficado las entalpías de los vapores saturados en sus puntos de formación de rocío \tilde{H}_v vs. y^* ; las entalpías de los líquidos saturados se graficaron en sus puntos de formación de burbuja \tilde{H}_L vs. x . Las distancias verticales entre las 2 curvas a $x = 0$ y $x = 1$ representan, respectivamente, los calores latentes molares de B y A. El calor necesario para evaporar completamente la solución E' es $\tilde{H}_F - \tilde{H}_G$, energía.mol⁻¹ solución. Los líquidos y vapores en equilibrio pueden unirse mediante líneas de unión de las cuales, la línea EF es típica. La relación entre este diagrama de fases en equilibrio y la curva x, y^* se muestra en la parte inferior de la GRAFICA 2.XIX. Aquí el punto G representa la línea de unión EF, localizado en la curva inferior de dicha gráfica. Cuando se proyectan otras líneas de unión hasta la curva x, y^* , se produce completa la CURVA DE DISTRIBUCION en el equilibrio.

Las curvas \tilde{H}_v vs. y^* y \tilde{H}_L vs. x son líneas paralelas rectas cuando los calores latentes molares de A y B son iguales, cuando las capacidades caloríficas son constantes sobre el rango predominante de temperatura y cuando no hay calor de disolución de la mezcla, lo cual nos dice que se trata de una solución ideal. La gráfica para una solución no ideal se representa en la GRAFICA 2.XX.

Además, en la GRAFICA 2.XXI. (37) se muestra el diagrama de una mezcla azeotrópica del tipo ETANOL - AGUA, cuya temperatura de referencia es a 20°C. Los otros diagramas se realizaron en el EJEMPLO 2.2. En la parte inferior de la curva se prolongaron las líneas de unión hasta que se formó el diagrama como en la GRAFICA 2.XI.

T A B L A 2.d.

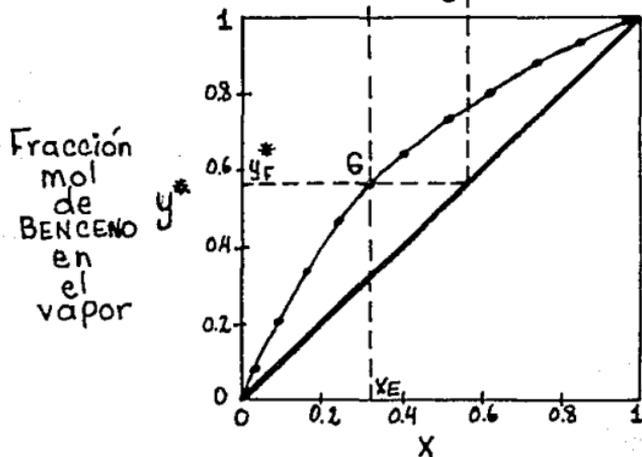
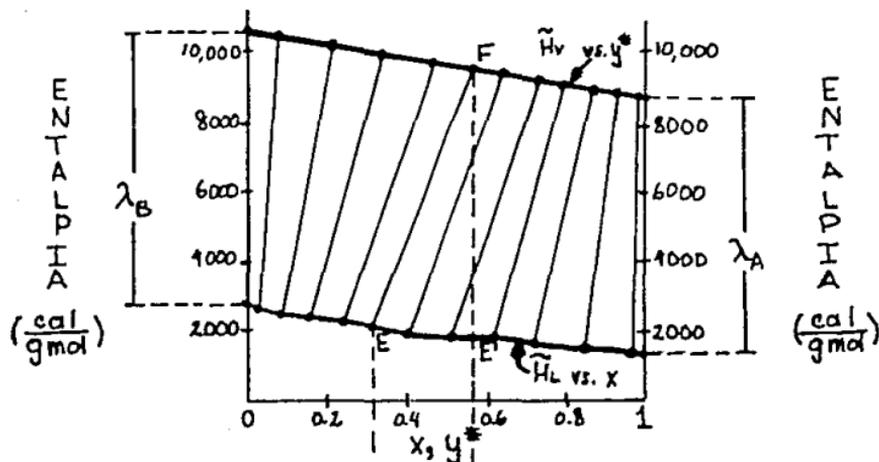
CALCULOS DEL DIAGRAMA ENTALPIA VS. COMPOSICION

T °P	x _A	y _A *	$\tilde{\lambda}_A$	$\tilde{\lambda}_B$	$\tilde{C}_{P_{A,v}}$	$\tilde{C}_{P_{B,v}}$	\tilde{H}_L	\tilde{H}_V
159	1.0000	1.0000	95.75	92.28	22.998	28.762	1342.888	8644.698
160	0.9787	0.9921	95.67	92.22	23.028	28.799	1362.066	8660.795
165	0.8522	0.9384	95.20	91.84	23.224	29.031	1483.808	8770.128
170	0.7397	0.8793	94.72	91.45	23.418	29.262	1604.920	8890.065
176	0.6167	0.7998	94.15	91.00	23.657	29.547	1753.887	9053.287
180	0.5167	0.7301	93.77	90.69	23.807	29.722	1859.395	9183.771
185	0.4109	0.6431	93.30	90.31	23.996	29.950	1990.524	9354.283
190	0.3259	0.5597	92.82	89.93	24.187	30.177	2116.898	9524.451
195	0.2480	0.4636	92.35	89.55	24.377	30.404	2241.107	9717.787
200	0.1677	0.3390	91.87	89.17	24.567	30.629	2370.560	9958.603
205	0.0962	0.2091	91.39	88.79	24.755	30.854	2498.501	10213.830
210	0.0322	0.0748	90.92	88.41	24.943	31.077	2625.013	10482.664
213	0.0000	0.0000	90.66	88.20	25.044	31.198	2693.455	10634.493

$$\tilde{\lambda}_A, \tilde{\lambda}_B \text{ [=} \frac{\text{cal}}{\text{K}} \quad \tilde{C}_{P_{A,v}}, \tilde{C}_{P_{B,v}} \text{ [=} \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot \text{K}} \quad \tilde{H}_L, \tilde{H}_V \text{ [=} \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

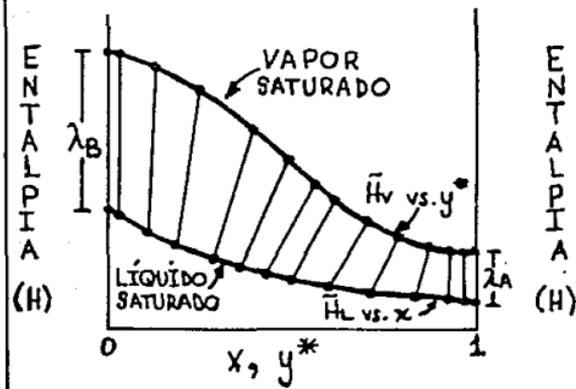
GRAFICA 2.XIX.
 Sistema BENCIENO - TOLUENO
 586 mmHg

ENTALPIA - CONCENTRACION (SOLUCIÓN IDEAL)



GRAFICA 2.XX.

H - x, y* (Solución real)

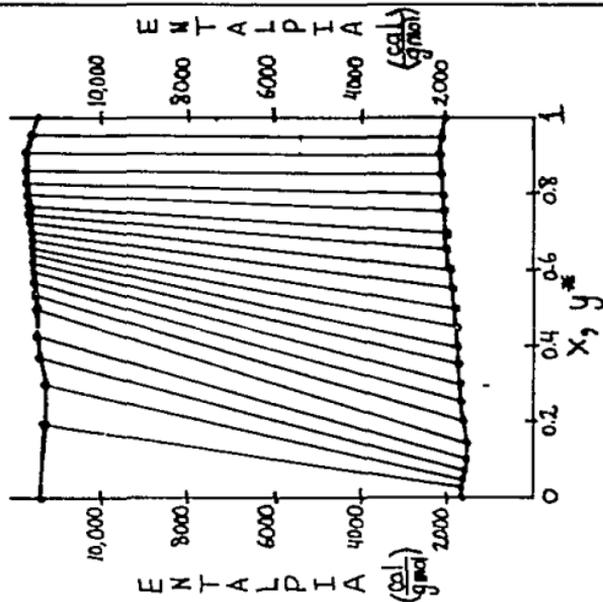


GRAFICA 2.XXI.

Sistema ETANOL - AGUA

586 mmHg

ENTALPIA - CONCENTRACIÓN (SOLUCIÓN REAL)



2.3. DESTILACION DIFERENCIAL.

Si durante un número infinito de evaporaciones instantáneas y sucesivas de un líquido, sólo se evaporase una porción infinitesimal del líquido cada vez, el resultado neto sería equivalente a una DESTILACION DIFERENCIAL. También es llamada DESTILACION SENCILLA, INTERMITENTE, BATCH, RAY LEIGH, ABIERTA o POR LOTES. Estos nombres sólo son para complementarla y poco conocidos.

LA DESTILACION DIFERENCIAL es una parte de la destilación muy rudimentaria y poco utilizada. En la práctica, consiste en la vaporización de una mezcla sin agregar alimento nuevo a la unidad. En tales circunstancias, uno de los componentes de la mezcla es más volátil que el otro, la composición de los vapores y la composición del líquido residual varía durante todo el curso de la operación. En esta destilación simple; es decir, de una sola etapa; el primer destilado tiene la composición en equilibrio con la alimentación, y es más rico en el componente más volátil. Sin embargo, la concentración del componente ligero en el destilado disminuye continuamente. De esta manera, el destilado medio no puede ser más rico en el componente más volátil que la concentración en equilibrio de la alimentación. En cambio, el vapor total formado no está en equilibrio con el líquido residual. Por lo tanto, el destilado puede recolectarse en varios lotes separados llamados FRACCIONES, con lo cual, se obtiene una serie de productos destilados de diferente pureza.

Todo ocurre cuando la mezcla es calentada hasta el punto de burbuja. En dicho punto empieza la ebullición, el vapor que se genera, se va separando a medida se va formando del líquido y, posteriormente, se condensa fuera del tanque. El líquido se empobrece en los componentes más volátiles, ascendiendo continuamente su temperatura de ebullición y produciendo un vapor que es también más pobre en los componentes volátiles.

Así, la destilación se lleva a cabo hasta el punto deseado. La composición del líquido cambia continuamente durante el proceso de destilación, y la composición del elemento diferencial del vapor, también cambia continuamente, pero se supone que está en equilibrio en algún instante con la composición del líquido residual del tanque.

La destilación diferencial se efectúa en mezclas de componentes solubles.

2.3.1. Mecanismo teórico de la destilación diferencial.

Supongamos que introducimos una mezcla binaria con composición inicial, x_0 , en un tanque (alambique). La ebullición comienza a la temperatura, T_0 , con producción de un vapor de composición inicial, y_0^* , correspondiente al equilibrio a esa temperatura. Al separarse este vapor, la composición del líquido se desplaza hacia la izquierda, siguiendo la curva de equilibrio, y , en consecuencia, aumenta la temperatura de ebullición. Cuando la composición del líquido residual es x , la burbuja de vapor que se desprende de él tiene la composición, y^* ; si hemos recogido todo el destilado en el mismo recipiente, su composición global será intermedia entre y_1^* e y_0^* .

Este proceso fue propuesto por el Lord RAYLEIGH, y también se puede representar en los diagramas de T vs. x , y^* ; como se muestra en la GRAFICA 2.XXII.

2.3.2. Balance de materia de la destilación diferencial.

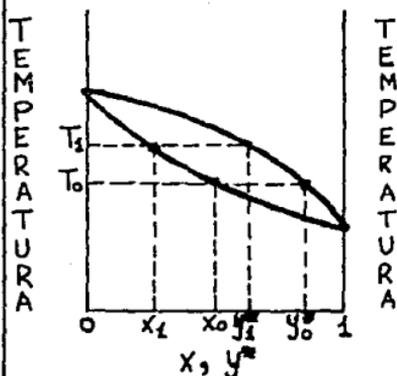
En el esquema de la FIGURA 2.1. se muestra un proceso de destilación diferencial, al cual, puede aplicarse el siguiente balance de materia para la evaluación cuantitativa.

Debido a que la composición del líquido en el recipiente varía con el tiempo, la relación entre las concentraciones y las cantidades del líquido inicial y final se establecen fácilmente mediante un balance de materia, que por la naturaleza del proceso ha de aplicarse en forma diferencial.

Sea x la concentración del líquido en un momento dado de la destilación; L , la cantidad del mismo en moles. Al transformarse en vapor, la cantidad dL que se condensará de una cantidad de líquido será $(L - dL) = dD$, de concentración, $(x - dx)$. El balance de materia entre ambos estados, aplicado al componente más volátil, se expresa así:

GRAFICA 2.XXII.

DIAGRAMA T-x, y* para destilación diferencial



GRAFICA 2.XXIII.

Solución gráfica de la ecuación de Rayleigh

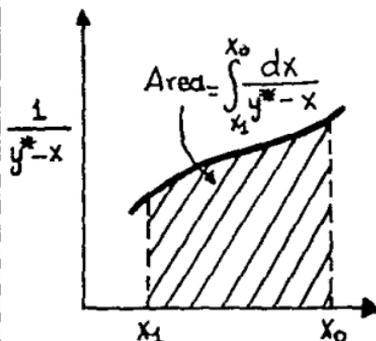
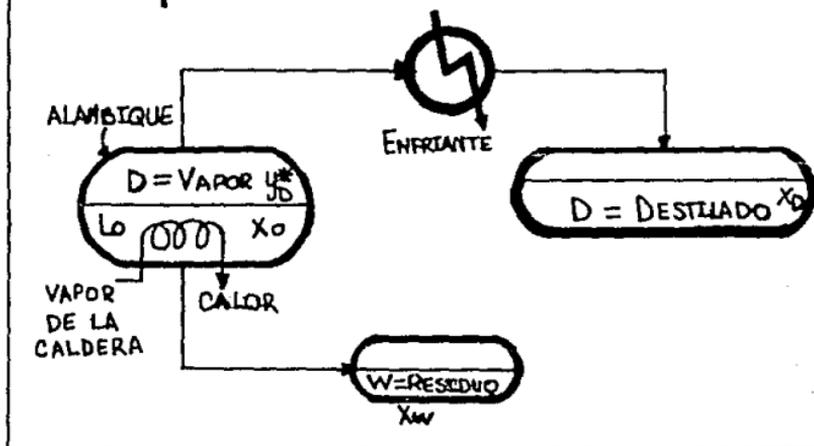


FIGURA 2.1.

Esquema de un destilador diferencial



Entrada (E) + Generación (G) = Salida (S) + Acumulación (A)

Como no hay reacción química en el sistema:

$$\text{Generación (G)} = 0$$

	Materia total	Componente más volátil
Moles entrantes	$L = 0$	$L = 0$
Moles salientes	$L - dL = dD$	$y^* dD = (L - dL) y^*$
Moles acumuladas	dL	$d(Lx) = Ldx + xdL$
(E) - (S) = (A)	$0 - dD = dL$	$0 - y^* dD = Ldx + xdL$

Resolviendo el balance de materia para el componente más volátil:

$$\begin{aligned} 0 - y^* dD &= Ldx + xdL \\ dD &= L - dL \\ -y^* (L - dL) &= Ldx + xdL \\ -y^* L + y^* dL &= Ldx + xdL \end{aligned}$$

Como no existen concentraciones ni flujos de líquidos negativos, entonces el término: $-y^* L = 0$;

$$\begin{aligned} y^* dL &= Ldx + xdL \\ y^* dL - x dL &= Ldx \\ dL (y^* - x) &= Ldx \end{aligned}$$

Integrando los 2 miembros de la anterior ecuación, y tomando como límites, las condiciones inicial y final del proceso, tenemos:

$$\int_{L_1}^{L_0} \frac{dL}{L} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x}$$

Al integrar con dichas condiciones como límites, se obtuvo la ECUACION DE Lord Rayleigh, quien la desarrolló:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x} \quad (2.27)$$

donde:

- L_0 = Moles iniciales de la mezcla a destilar; también conocida como F (alimentación),
- L_1 = Moles finales o residuales de líquido; también conocida como W (residuo o líquido residual),
- x_0 = Fracción mol inicial del componente más volátil en la alimentación; también conocida como x_F ,
- x_1 = Fracción mol final del líquido residual en el componente más volátil en un lapso de tiempo, también conocida como x_W ,
- y^* = Fracción mol del vapor en equilibrio con el líquido residual del componente más volátil, en un lapso de tiempo,
- dx = Cantidad diferencial del líquido con su composición.

La ECUACION (2.27) se establece con otras literales:

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx}{y^* - x} \quad (2.27.A.)$$

2.3.3. Resolución de la ecuación de Rayleigh.

Para realizar una separación completa es necesario que la volatilidad relativa, α , sea infinita.

La integración del segundo miembro sólo se puede efectuar analíticamente cuando se conoce una relación matemática entre las concentraciones de equilibrio x , y^* ; como se indica a continuación:

- (a) Si en el intervalo de operación, la volatilidad relativa, α , permanece constante; las composiciones de

equilibrio x , y^* están relacionados entre sí; y nos lleva a sustituir la ECUACION (2.5) en la ECUACION (2.27):

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\alpha x}{1 - x - \alpha x} - x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\alpha x - x - \alpha x^2 + x^2}{1 - x - \alpha x}}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{((1-x) - \alpha x) dx}{(\alpha - 1)x(1-x)}$$

Separando las integrales, obtenemos:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{(\alpha - 1)x} - \int_{x_1}^{x_0} \frac{\alpha dx}{(\alpha - 1)(1-x)}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha - 1} \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{x} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{(1-x)}$$

Integrando:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha - 1} (\ln x) \Big|_{x_1}^{x_0} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} (\ln(1-x)) \Big|_{x_1}^{x_0}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_0}{x_1} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1 - x_0}{1 - x_1} \quad (2.28)$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_0}{x_1} + \frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1 - x_1}{1 - x_0} \quad (2.28.A.)$$

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x_F}{x_W} + \frac{\alpha}{\alpha - 1} \ln \frac{1 - x_W}{1 - x_F} \quad (2.28.B.)$$

De esta forma, se concluye que:

$$\frac{L_0}{L_1} = \sqrt[\alpha - 1]{\frac{x_0}{x_1} \cdot \left[\frac{(1 - x_1)^\alpha}{(1 - x_0)^\alpha} \right]} \quad (2.29)$$

$$\frac{F}{W} = \sqrt[\alpha - 1]{\frac{x_F}{x_W} \cdot \left[\frac{(1 - x_W)^\alpha}{(1 - x_F)^\alpha} \right]} \quad (2.29.A.)$$

- (b) Si en el intervalo de operación, la relación entre las composiciones de equilibrio, x , y^* está dada por la ecuación de una recta, de la forma:

$$y^* = Kx + b$$

donde:

K = Constante de equilibrio.

Así, la ECUACION (2.27) se convierte en:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{Kx + b - x} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{(K-1)x + b}$$

Integrando:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{(K-1)} (\ln ((K-1)x + b)) \Big|_{x_1}^{x_0}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{(K-1)} \ln \frac{(K-1)x_0 + b}{(K-1)x_1 + b} \quad (2.30)$$

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{(K-1)} \ln \frac{(K-1)x_F + b}{(K-1)x_W + b} \quad (2.30.A.)$$

Se concluye:

$$\frac{L_0}{L_1} = \sqrt[K-1]{\frac{(K-1)x_0 + b}{(K-1)x_1 + b}} \quad (2.31)$$

$$\frac{F}{W} = \sqrt[K-1]{\frac{(K-1)x_F + b}{(K-1)x_W + b}} \quad (2.31.A.)$$

- (o) Si en el intervalo de operación, la relación analítica entre las composiciones de equilibrio x, y^* obedecen a la ley de Henry, como en la ECUACION (2.13.A.), o sí, la ECUACION (2.27) se transforma en:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\frac{Hx}{P_t} - x} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\left(\frac{H}{P_t} - 1\right)x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\frac{H}{P_t} - 1} \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{x}$$

Integrando:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\frac{H}{P_t} - 1} (\ln x) \Big|_{x_1}^{x_0}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\frac{H}{P_t} - 1} \ln \frac{x_0}{x_1} \quad (2.32)$$

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\frac{H}{P_t} - 1} \ln \frac{x_F}{x_W} \quad (2.32.A.)$$

Se concluye:

$$\frac{L_0}{L_1} = \sqrt{\frac{\frac{H}{P_t} - 1}{\frac{x_0}{x_1}}} \quad (2.33)$$

$$\frac{F}{W} = \sqrt{\frac{\frac{H}{P_t} - 1}{\frac{x_F}{x_W}}} \quad (2.33.A.)$$

- (d) Para sistemas reales, donde los datos del coeficiente de actividad y de fugacidad se conocen, se utiliza la ECUACION (2.24) para calcular la composición de la fase vapor, y^v . Cuando $y^v = Kx$, la solución es la ECUACION del INCISO (e), de lo contrario, la ECUACION (2.27) debe ser transformada en:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\gamma x p_0}{\nu P_t} - x} = \frac{1}{\left(\frac{\gamma x p_0}{\nu P_t} - 1\right)} \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{x}$$

$$\ln \frac{L_o}{L_1} = \frac{1}{\left(\frac{\gamma x p^o}{\mu P_t} - 1 \right)} (\ln x) \Big|_{x_1}^{x_o}$$

$$\ln \frac{L_o}{L_1} = \frac{1}{\left(\frac{\gamma x p^o}{\mu P_t} - 1 \right)} \ln \frac{x_o}{x_1} \quad (2.34)$$

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\left(\frac{\gamma x p^o}{\mu P_t} - 1 \right)} \ln \frac{x_F}{x_W} \quad (2.34.A.)$$

$$\frac{L_o}{L_1} = \sqrt{\frac{\frac{\gamma x p^o}{\mu P_t} - 1}{\frac{x_o}{x_1}}} \quad (2.35)$$

$$\frac{F}{W} = \sqrt{\frac{\frac{\gamma x p^o}{\mu P_t} - 1}{\frac{x_F}{x_W}}} \quad (2.35.A.)$$

(e) Para mezclas de hidrocarburos que formen soluciones no ideales, donde los datos de K o constante de equilibrio se encuentran en la literatura (32);

$$y^* = K x \quad (2.36)$$

La ECUACION (2.27) se transforma en:

$$\ln \frac{L_o}{L_1} = \int_{x_1}^{x_o} \frac{dx}{Kx - x} = \int_{x_1}^{x_o} \frac{dx}{(K-1)x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{K-1} \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{K-1} (\ln x) \Big|_{x_1}^{x_0}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{K-1} \ln \frac{x_0}{x_1} \quad (2.37)$$

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{K-1} \ln \frac{x_F}{x_W} \quad (2.37.A.)$$

$$\frac{L_0}{L_1} = \sqrt[K-1]{\frac{x_0}{x_1}} \quad (2.38)$$

$$\frac{F}{W} = \sqrt[K-1]{\frac{x_F}{x_W}} \quad (2.38.A.)$$

Quando la relación es TABULAR se recurre a la integración gráfica, mediante la representación de la función $(y^* - x)^{-1}$ frente a x , midiendo el área limitada por la misma, entre el eje de las abscisas y el de las ordenadas extremas. Para dichos casos, se usa la composición promedio del destilado y_D^* , que se puede determinar mediante un sencillo balance de materia:

$$L_0 x_0 = D y_D^* + L_1 x_1$$

$$D = L_0 - L_1 \quad (2.39)$$

$$L_0 x_0 = (L_0 - L_1) y_D^* + L_1 x_1$$

$$y_{D, \text{prom.}}^* = \frac{(L_0 x_0 - L_1 x_1)}{L_0 - L_1} \times 100 \quad (2.40)$$

Posteriormente, la gráfica se resuelve por la REGLA DE SIMPSON o algún método numérico sencillo, como lo muestra la GRÁFICA 2.XXIII.

2.3.4. Balance de energía de la destilación diferencial.

EL BALANCE DE ENERGÍA se representa por medio de las entalpías del líquido y del vapor, las cuales, están descritas en el INCISO 2.2.8.

La cantidad de calor necesario para llevar a cabo la operación, q , se determina con ayuda de un balance entálpico aplicado a todo el sistema.

Calor suministrado al sistema:

$$L_0 \tilde{H}_{L_0} + q = D \tilde{H}_v + L_1 \tilde{H}_{L_1} \quad (2.41)$$

2.3.5. Usos de la destilación diferencial.

Este tipo de destilación se usa en los trabajos de laboratorio y en las plantas piloto cuando se trabaja sin columna de reflujo, con el fin de concentrar el material deseable. Ya sea, en el destilado o en el residuo; donde algunas pérdidas del material pueden ser toleradas.

También es utilizado para la evaluación analítica de las características de las mezclas en el intervalo de ebullición y su vaporización como, por ejemplo, en el ASTM o destilación Engler.

Se usa ampliamente en las industrias alcoholeras para la producción de whisky, brandy, ron, vodka, ajeno, aguar diente, licor de anís, Armagnac, arrack, calvados, licor

de cereza, crema de cacao, crema de menta, licor de Curacao, licor de flores alpinas, cerveza con especias y frutas, cdnel, orujo, mescal o tequila, brandy de durazno, slivo vits, strega, Drambuie, Chartreuse, Cointreau, Grand Marnier, Raspail, Vieille Cure, entre otros muchos.

2.3.6. Ventajas de la destilación diferencial.

La ECUACION DE RAYLEIGH se usa en la separación de componentes, en la cual, una fase está bien mezclada y se carga en forma discontinua y la otra fase es formada y removida continuamente, aquí se produce una fase pura, pero sólo en cantidades infinitesimales.

En una separación binaria continua, es imposible obtener una separación completa o producir siempre un producto puro hecho a partir de un componente, en donde, la volatilidad relativa es infinita, o el residuo siempre contiene algunos ebulientes bajos y su concentración varía constantemente.

Cuando la volatilidad relativa es constante, el componente menos volátil será puro pero en ningún momento, el vapor acumulado lo será. Esto corresponde a que $y^* = x$, es decir, se trata de un azeótropo. En destilación, cuando las composiciones de los productos en equilibrio son iguales en algún punto intermedio, esto significa que tiene un azeótropo de punto de ebullición máximo o mínimo, o que su destilación es pura.

La destilación no es efectiva, para mezclas cuyos componentes tengan puntos de ebullición muy separados entre sí. Esta operación unitaria es adecuada cuando el producto obtenido aquí, se somete a una destilación más rigurosa; cuando no se requiere alto grado de pureza; y donde, la mezcla se separa fácilmente.

Los aparatos de destilación continua resultan antieconómicos o poco flexibles cuando la materia prima a separar es relativamente pequeña y de composición variable, o cuando no se dispone de ella de una manera continua, entonces, se recurre a la destilación discontinua.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

La destilación sencilla o diferencial se aproxima a los procesos comerciales discontinuos en los que el vapor se elimina a medida que se va formando sin condensación apreciable.

Es difícil que la destilación diferencial se realice perfectamente, ya que, ello requiere el empleo de precauciones especiales destinadas a impedir el contacto de los vapores con cualquier partícula del líquido procedente de su condensación y el consiguiente efecto de rectificación.

2.4. DESTILACION DIFERENCIAL EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

En la práctica, las plantas de destilación diferencial se utilizan en mezclas de destilación de MULTICOMPONENTES, para producir fracciones de composición específica o intervalos en el punto de ebullición, y de ahí, pasar a columnas de rectificación. Por eso, se dará una breve información acerca de este tema.

En la DESTILACION DIFERENCIAL en SISTEMAS DE MULTICOMPONENTES, los componentes más ligeros (los componentes de puntos de ebullición más bajos) están concentrados en el vapor y los más pesados están concentrados en el líquido. El proceso puede ser conducido a presión constante, durante el cual, la temperatura se incrementa gradualmente a medida que la destilación progresa hasta que el destilado deseado o el residuo es obtenido; o por medio del proceso a temperatura constante, durante el cual, la presión se decreta gradualmente mientras el líquido y el vapor se mantienen a temperatura constante durante toda la destilación. Estos procesos, en ocasiones, fueron ampliamente usados en las industrias del petróleo: en el cracking de la gasolina natural y en los gases licuados del petróleo (Gas L. P.). Actualmente, la tendencia es para fraccionar el material obteniendo como ventajas, mejorar la calidad del producto.

Actualmente, en Kuwait se usa este método para transformar el agua de mar en agua potable; la energía para producir el calor requerido por ese procedimiento es proporcionado por el abundante gas natural de los campos petroleros adyacentes.

2.4.1. Destilación diferencial en sistemas multicomponentes a presión constante.

Las ecuaciones que se usan para describir este proceso son básicamente las mismas que para sistemas binarios. Las letras a, b, c, etc., designan las moles de a, b, c, etc., (componentes), y da, db, dc, etc., designan las moles de los componentes vaporizados sobre un periodo diferencial de tiempo. Así,

$$y \, dL = L \, dx + x \, dL$$

$$L x_a = a \qquad L x_b = b \qquad L x_c = c \qquad \text{etc.,}$$

$$da = L \, dx_a + x_a \, dL$$

$$db = L \, dx_b + x_b \, dL$$

.....

$$\frac{da}{db} = \frac{y_a^* \, dL}{y_b^* \, dL} = \frac{y_a^*}{y_b^*} \qquad (2.42)$$

Esta ecuación se puede expresar en función de las presiones cuando se trata de vapores y líquidos no ideales; esto es evidente en la relación de la y^* que existe entre la ECUACION (2.24) y la ECUACION (2.38), expresándose:

$$\frac{y_a^*}{y_b^*} = \frac{\frac{\gamma_a x_a p_a^0}{\nu_a P_t}}{\frac{\gamma_b x_b p_b^0}{\nu_b P_t}} = \frac{\gamma_a x_a p_a^0}{\gamma_b x_b p_b^0} \qquad (2.42.A.)$$

Cuando se trate de mezclas no ideales de hidrocarburos donde interviene la K o constante de equilibrio (32), se puede igualar la ECUACION (2.24) y la ECUACION (2.36), dando como resultado:

$$K_a = \frac{\gamma_a P_a^o}{P_a P_t} \quad (2.43)$$

Con ello, la ECUACION (2.42.A.), se convierte en:

$$\frac{y_a^*}{y_b^*} = \frac{x_a K_a}{x_b K_b}$$

Como: $\alpha_{AB} = K_a \cdot (K_b)^{-1}$; luego al sustituirla en la ecuación anterior, ésta se transforma en la ECUACION (2.42.A.). En cambio, para sistemas ideales se utiliza la ECUACION (2.4).

Con todas estas consideraciones, la ecuación de Rayleigh se transforma en:

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \alpha_{AB} \ln \frac{b_1}{b_2} = \alpha_{AC} \ln \frac{c_1}{c_2} = \dots \quad (2.44)$$

Lo más común en los cálculos del proceso de destilación diferencial consiste en evaluar el flujo y la composición tanto del destilado como del residuo, con las características deseadas. Para una operación a presión constante, es necesario evaluar el intervalo de temperaturas, por lo que, en la ECUACION (2.44) se ocupa la volatilidad relativa promedio. El método a seguir es:

1. La temperatura inicial será la temperatura del punto de burbuja, y esto, se calcula mediante las tablas de vapor, (INCISO (2.2.2.)) a partir de las volatilidades relativas y la presión total:

$$\sum y^* = \sum Kx = 1.0$$

2. Se supone que la temperatura final es la temperatura de burbuja del líquido residual debido a que la volatilidad relativa promedio no varía significativamente con esta consideración.

3. Determinar las volatilidades relativas promedio para to dos los componentes, tomando como referencia al componente más pesado:

$$\alpha_{in, \text{ prom.}} = \frac{\alpha_{in, T_{\text{inicial}}} + \alpha_{in, T_{\text{final}}}}{2} \quad (2.45)$$

4. Las moles finales de algún componente que queda en el líquido residual se suponen, (generalmente, el componente más pesado pero debe ser algún componente que tenga la volatilidad relativa promedio de las 2 temperaturas intermedias).
5. Las moles de los otros componentes que quedan en el líquido son calculadas por medio de:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \alpha_{an} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

.....

$$\ln \frac{i_1}{i_2} = \alpha_{in} \ln \frac{n_1}{n_2}$$

6. La composición final es calculada como:

$$x_{i2} = \frac{i_2}{\sum_1^n i_2} \quad (2.47)$$

7. La presión del punto de burbuja de la mezcla se calcula a la temperatura final. Si la presión calculada así, no es igual a la presión de la destilación; se realiza una nueva suposición desde el paso 4. El procedimiento se repite hasta encontrar una solución correcta.

La solución obtenida así es única, solamente si las volatilidades relativas de los hidrocarburos son relativamente insensibles a la temperatura. Y los resultados calculados son razonablemente concordantes (calculados - no aproximados; por ejemplo: se redondean las composiciones hasta el tercer decimal).

2.4.2. Destilación diferencial en sistemas multicomponentes a temperatura constante.

En la destilación diferencial en sistemas de multicomponentes a TEMPERATURA CONSTANTE, los valores de las volatilidades relativas son consideradas constantes.

La suposición de que el nivel de la presión no es suficientemente alto y el cambio en la presión desde el inicio hasta el final del proceso no es muy grande; son suficientes para afectar significativamente los valores de la volatilidad relativa considerada constante.

Si existe mucha variación, entonces se utilizan los valores promedio de volatilidad relativa. Para solucionar este problema se utiliza el siguiente método:

1. La presión en el punto de burbuja de la mezcla a ser destilada se determina con la temperatura, a la cual, se realizará este proceso. Este valor es la presión inicial del proceso,
2. Determinar la presión final de la destilación por medio de la temperatura especificada con ayuda de las tablas de vapor o con la gráfica de Cox. También se puede calcular por medio de las composiciones,
3. Suponer las moles finales del componente de referencia como se indicó en el INCISO 4 del procedimiento a presión constante,
4. Calcular las moles finales de cada componente, excepto las moles del de referencia por medio de la ECUACION (2.46),
5. Calcular la composición del residuo, al final de la destilación, por medio de la ECUACION (2.47),
6. Determinar la presión en el punto de burbuja en el residuo con ayuda de su composición y las tablas de vapor o la gráfica de Cox.
7. Si la presión calculada es igual a la presión final de la destilación, la solución está completa. Si no, repetir los cálculos desde los pasos 3 al 6 hasta obtener la solución correcta.

CAPITULO III

DISEÑO DEL EXPERIMENTO

CAPITULO III

DISEÑO DEL EXPERIMENTO

<u>NUMERO</u>		<u>PAGINA</u>
1.	INTRODUCCION	87
2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	87
	1. Descripción del equipo	87
	2. Cotizaciones obtenidas de los materiales utilizados	98
3.	MEZCLA A DESTILAR	101
	1. Selección de la mezcla a destilar	101
	2. Selección del método analítico	102
	3. Determinación de la composición	105
4.	DESCRIPCION DE OPERACION DEL EQUIPO UTILIZADO	109
5.	METODOLOGIA DEL CALCULO	111
	1. Trazo de la curva de equilibrio x, y^*	112
	2. Cálculo de la ecuación de Rayleigh	112
	1. Determinación de la composición del destilado y del líquido residual	112
	2. Cálculo de la fracción mol	113
	3. Peso molecular de la mezcla	113

4.	Balace de materia.	
	Flujos molares	114
	1. Flujo de la alimentación	114
	2. Flujo del destilado	114
	3. Flujo del residuo o del líquido residual	115
	4. Flujo del vapor de la caldera	115
5.	Resolución de la ecuación de Rayleigh	115
6.	EJEMPLIFICACION DE LOS DATOS OBTENIDOS	118
7.	COMENTARIO	122

" DISEÑO DEL EXPERIMENTO "

3.1. INTRODUCCION.

" Aplicar los conocimientos adquiridos sobre Destilación Diferencial en la construcción de un aparato llamado ALAMBIQUE ".

Los ALAMBIQUES o retortas, los más antiguos, constan de una olla o caldera, llamada CUCURBITA, para la ebullición, a la que se ajusta una cobertura o CAPITEL, que recoge los vapores y los conduce a un CONDENSADOR. Los vapores pasan por el capitel, que suele tener forma de una retorta, y salen del condensador en forma líquida, que es el destilado. El producto de la primera destilación de uno de estos alambiques es, generalmente, impura y tiene 40 a 50 proof de pureza. Este producto de baja graduación se vuelve a destilar 2 ó 3 veces, hasta que tiene la pureza y concentración deseadas.

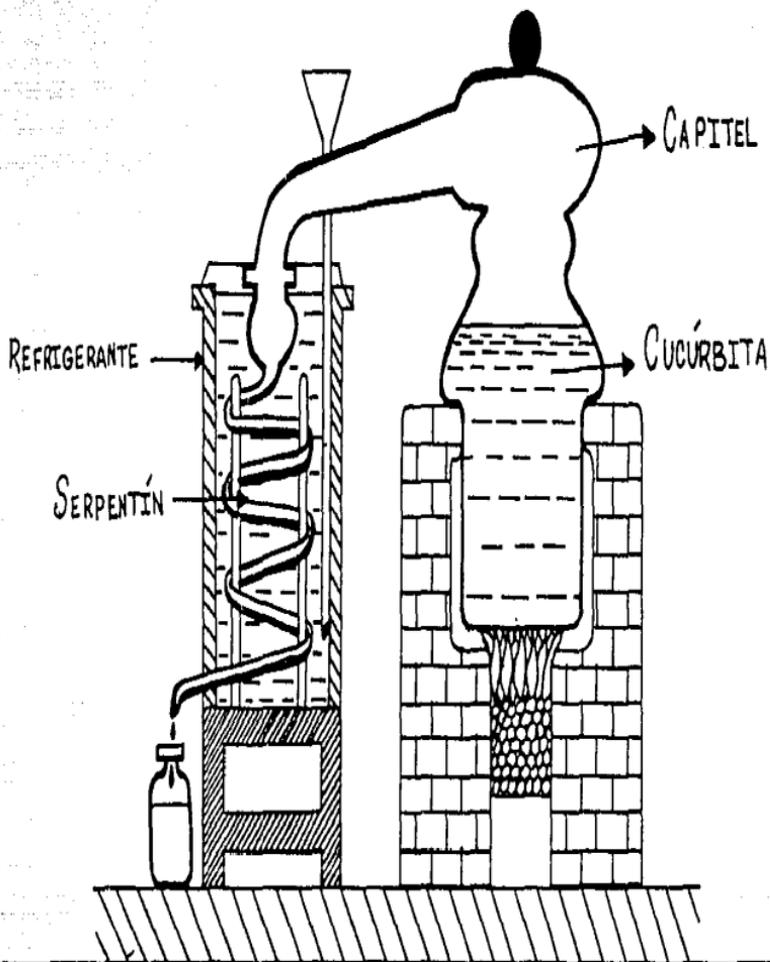
Los alambiques son de vidrio y de cobre. Los alambiques de olla se calientan a fuego, directa o indirectamente por columna de vapor, serpentín o calandria, respectivamente. Si se desea un destilado más puro se puede emplear un alambique mejorado, provisto de un capitel rectificador y recubierto en su interior de estaño. Este tipo de alambiques se pueden observar en el dibujo de la FIGURA 3.1.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.2.1. Descripción del equipo.

El equipo utilizado para el desarrollo de la práctica se instaló en el nuevo Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad La Salle. Se ubicó en un lugar en el cual se cuenta con los servicios requeridos como son: agua, vapor de la caldera y drenaje.

FIGURA 3.1.
ALAMBIQUE ANTIGUO



El equipo se construyó en su totalidad de cobre, debido a que este elemento es un buen conductor del calor, tiene gran durabilidad, puede soldarse con facilidad por cualquier procedimiento y posee gran resistencia a la corrosión; además, cuando se emplea para destilar las bebidas alcohólicas les da un sabor característico. Su costo es elevado pero se compensa con los resultados obtenidos.

En las uniones se utilizó la soldadura de plata, en lugar, de la soldadura de estaño, porque eleva la resistencia a la tracción, a la corrosión y a la conductividad eléctrica; sella perfectamente, impidiendo pérdidas del vapor o deterioro del material al ponerse en funcionamiento. También puede construirse de vidrio pero tomando en cuenta las dimensiones, sería muy difícil realizarlo, y su costo sería demasiado elevado porque necesitaría esmerilados en algunos puntos; como en las entradas y salidas del tanque. Además, al utilizar el vidrio tendría que usarse una cámara de vapor, a cambio del serpentín, variando así el diseño del equipo, al igual que su eficiencia.

El equipo utilizado en este experimento, el cual se muestra en la FIGURA 3.2., está constituido por los equipos que se encuentran en la TABLA 3.a. y los accesorios en la TABLA 3.b.

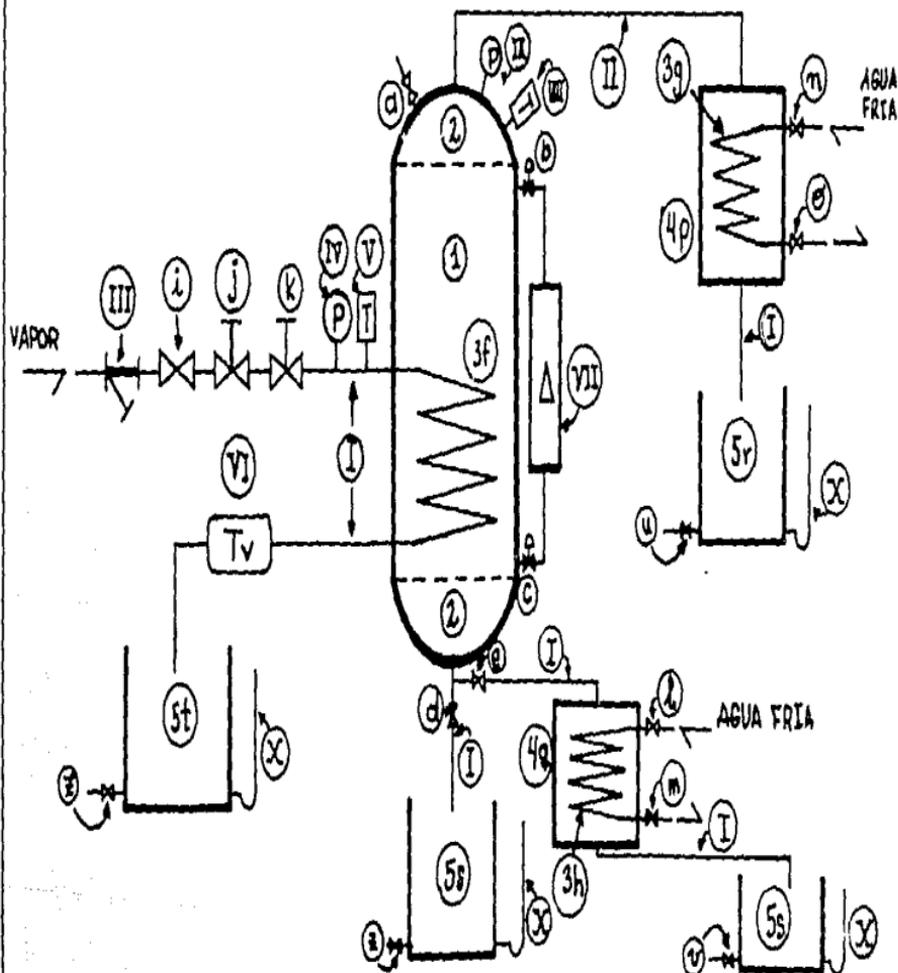
A continuación, se describe la forma en que está conectada el equipo.

El ALAMBIQUE está colocado en la parte izquierda de un soporte de hierro pintado de color negro que mide 40 cm. de ancho por 75 cm. de largo y 70 cm. de altura. Todos los accesorios colocados en la mesa se pueden observar en la FIGURA 3.3.

Este diseño está constituido por los siguientes equipos: una olla vaporizadora o tanque (1) que consta de 2 tapas torisféricas (2) y un serpentín (3) para calentar la mezcla, 2 condensadores o refrigerantes (4) y 3 recipientes (5) para recoger el líquido obtenido.

La OLLA VAPORIZADORA (1) consta de 2 tapas torisféricas (2), con la tapa superior se mantiene el vapor y se

FIGURA 3.2.
 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL EQUIPO



— 02 —

T A B L A 3.a.

APARATO SOBRE DESTILACION DIFERENCIAL O
A L A M B I Q U E

LISTA DE EQUIPO

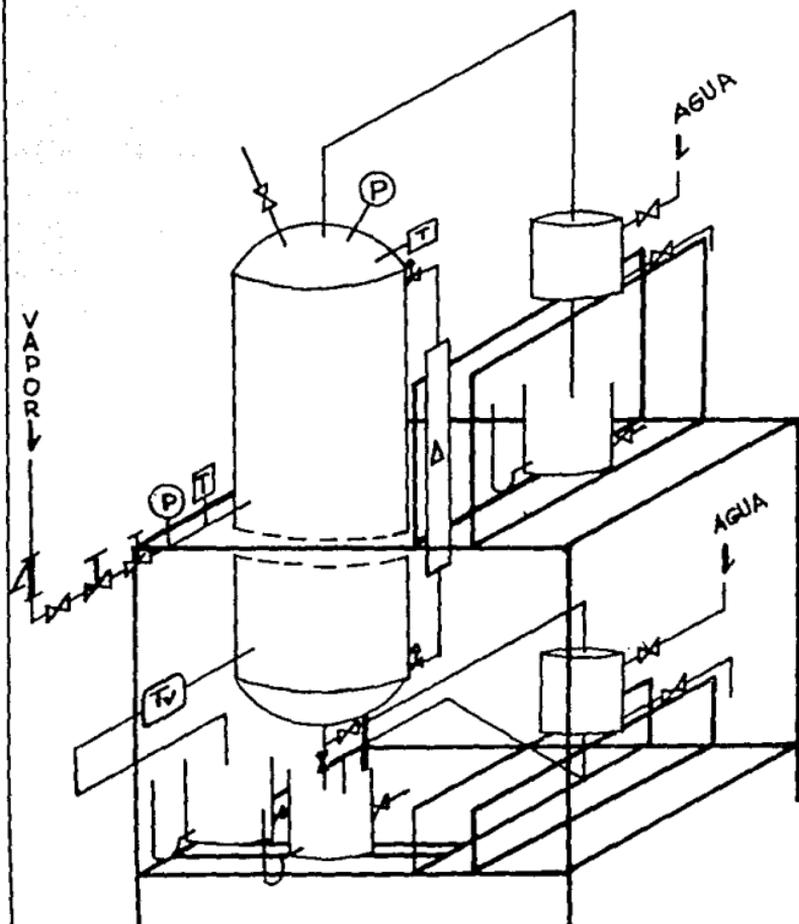
DESCRIPCIONES	NUMERO
Olla vaporizadora o tanque Válvulas de nivel: b, c	1
Tapas toriesféricas Válvulas de compuertas: a, d, e	2
Serpentín (f, g, h) Válvulas: i, j, l, k, m, n, o	3
Condensadores o enfriadores (p, q)	4
Recipientes (r, s, t) Válvulas de compuertas: u, v, w	5

T A B L A 3.b.

ACCESORIOS DEL ALAMBIQUE

NUMERO	DESCRIPCIONES
I	Tubería de cobre de media pulgada de diámetro
II	Tubería de cobre de dos pulgadas de diámetro
III	Filtro o Strainer "Y" de cobre para tubería de media pulgada de diámetro
IV	Manómetro de 0 a 4 kg. cm ⁻²
V	Termómetro bimetalico de 0° a 300°C
VI	Trampa de vapor termostática de cobre para tubería de media pulgada de diámetro
VII	Indicador de nivel de tubo de vidrio blanco, PYREX
VIII	Termómetro bimetalico de 0° a 150°C
IX	Manómetro de 0 a 1 kg. cm ⁻²
X	Tubo de vidrio de un cuarto de pulgada de diámetro que funciona como indicador de nivel en los recipientes

FIGURA 3.3.
POSICION REAL DEL ALAMBIQUE



conduce al condensador (4) por medio de una línea de cobre de 2 in. de diámetro, designada con el no. I. Además, en su interior contiene un serpentín de cobre como calefactor, tal como se muestra en la FIGURA 3.2.

El tanque es una lámina de cobre que se unió con soldadura de plata y mide 30 cm. de diámetro por 75 cm. de altura, como se puede apreciar en la FIGURA 3.4.

El tanque (1), en el lado derecho, cuenta con un indicador de nivel, tipo PYREX, denotado con el no. VII; para conocer el volumen de la mezcla que hay al inicio y al final de la experimentación, y así, poder conocer los flujos durante la destilación. Estas válvulas de nivel que tienen esta función, son identificadas con las letras b, c.

En la parte inferior del tanque existe una salida que se bifurca para vaciar el tanque o para analizar la concentración del líquido residual. Cuenta con 2 válvulas de compuerta, identificadas con las letras d, e. Esta salida es por medio de una línea de cobre de media pulgada; (no. I), y la salida que se desvía en forma horizontal hacia la derecha llega hasta un condensador (4), con la misma línea de cobre.

Las TAPAS TORIESPÉRICAS (2) son 2, una está colocada en la parte inferior del tanque y la otra en la parte inferior; las cuales, miden 30 cm. de diámetro y tienen una curvatura de 5 cm. de altura. Son de cobre y están selladas con la misma soldadura que la olla vaporizadora (1). La tapa superior, en ocasiones, sirve como capitel y la inferior es la que da la forma cilíndrica al tanque.

En la tapa superior, se cuenta, a la izquierda, con una válvula de compuerta, identificada como (a) para la alimentación o la introducción de la mezcla a ser analizada; y a la derecha tiene un termómetro (no. VIII) y un manómetro (no. IX) que miden la temperatura y la presión, respectivamente, tal como se puede observar en la FIGURA 3.4.

El SERPENTIN (3, tipo f) es una línea de cobre de media pulgada de diámetro (no. I) que lleva en su interior vapor de la caldera para que la sustancia o mezcla que se encuentra en el interior de la olla vaporizadora (1) ebulle.

FIGURA 3.4.
ESQUEMA DEL TANQUE

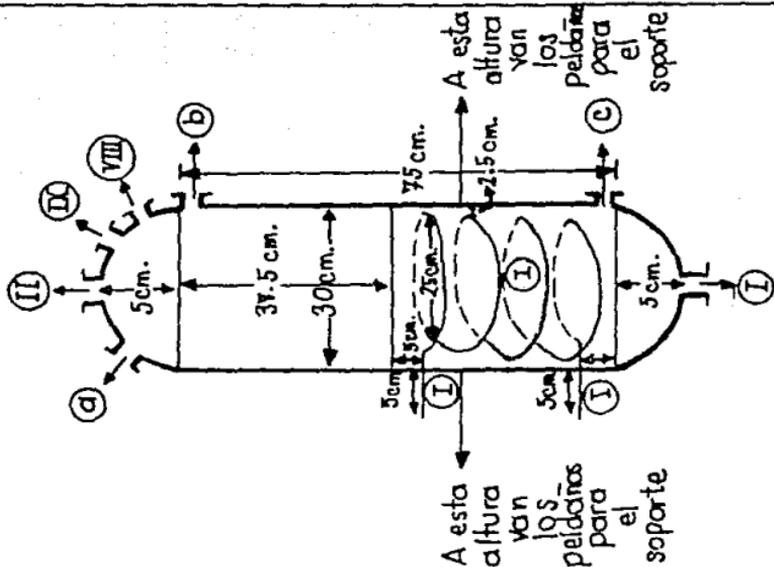


FIGURA 3.5.
ESQUEMA CONDENSADOR

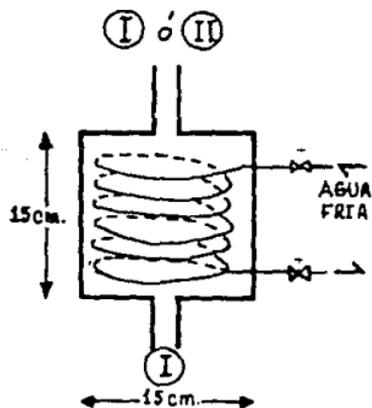
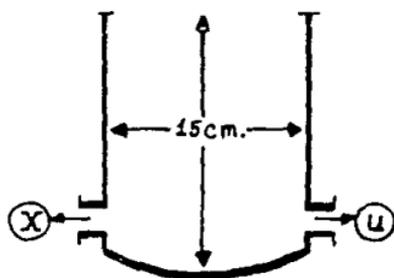


FIGURA 3.6.
ESQUEMA RECIPIENTE



Este serpentín tiene una longitud de 3 m., un diámetro de 25 cm., el diámetro nominal del tubo es de media pulgada, (no. I), el diámetro externo es de 1.34 cm. y el diámetro interno del tubo es de 1.59 cm. Está colocado dentro de la olla vaporizadora a 42 cm. de la tapa superior, dando 4 vueltas espaciadas para ocupar una distancia de 28 cm. Existe un intervalo de 5 cm. entre la tapa inferior y el serpentín. La salida del serpentín del tanque hacia la conexión del vapor de la caldera se localiza en la parte izquierda, tal como se describe en la FIGURA 3.4.

Estos datos están de acuerdo con el método descrito por K. F. Pavlov (26), el cual nos indica la relación máxima que debe existir entre la longitud del serpentín (L) y el diámetro del tubo (D), en función de la presión de vapor que haya en la línea.

Suponiendo que nosotros trabajamos a una presión de vapor máxima de 3 atmósferas, tendremos un $(L \cdot D^{-1})$ de 225, y si el diámetro externo del tubo es de 1.59 cm., tendremos:

$$L = 225 \times 1.59 \text{ cm.} = 357.75 \text{ cm.}$$

Considerando que nuestras diferencias máximas de temperatura son de 50°, el valor de $(L \cdot D^{-1})$ deberá multiplicarse por el factor de $(6 \cdot \Delta Tm^{-1})$, entonces:

$$L = 357.75 \times \frac{6}{50} = 303.6 \text{ cm.}$$

De esta manera, la longitud del serpentín es de 3 metros. El área externa disponible del serpentín para transferencia de calor es de 0.15 cm².

La alimentación del vapor al serpentín (en la parte media del tanque) es controlada mediante un arreglo constituido por una válvula de compuerta de media pulgada (i), una válvula reguladora de presión de media pulgada (j), una válvula de aguja de media pulgada (k), un termómetro bimetalico de 0° a 300°C (no. V) y un manómetro de 0 a 4 kg. cm⁻² (no. IV), de manera que, el vapor pueda entrar a una presión máxima de 4 kg. cm⁻². Además, al inicio de la entrada del vapor se encuentra un filtro o strainer, tipo Y (no. III), que evita toda impureza que pueda entrar al serpentín y modificar el diámetro interno de la tubería de cobre.

A la salida del condensado (en la parte inferior del tanque) se encuentra instalada una trampa de vapor termostática del catálogo MISCO, no. VI, la cual, sirve para dejar pasar solamente el líquido que viene condensado con el vapor a la misma temperatura.

Para poder enroscar los serpentines fue necesario introducir arena en el tubo con el fin de evitar imperfecciones cuando se dobló, que pudiesen afectar la eficiencia del serpentín.

En los condensadores (4) existen unos pequeños serpentines (3, tipo g y 3, tipo h) que condensan ya sea los vapores del destilado, o bien, una pequeña porción de la mezcla que está ebullendo, y así poder ser analizada, tal como se puede observar en la FIGURA 3.2. Ellos son 2 serpentines y cada uno está formado por una línea de cobre de media pulgada (1), de 10 cm. de diámetro, ocupando un espacio de 15 cm. con 6 vueltas, y llevan en su interior agua como enfriante. Tanto a la entrada como a la salida de cada serpentín se encuentra una válvula de compuerta identificadas con las letras n, o; y l, m; respectivamente.

Los CONDENSADORES (4) son recipientes cilíndricos de cobre de 15 cm. de diámetro por 15 cm. de altura y cada uno tiene un serpentín (3, tipo g ó 3, tipo h) en su interior, como se puede apreciar en la FIGURA 3.5.; se localizan a la salida del destilado o del líquido residual. Son identificados con las letras p, q; y están unidos al tanque por una línea de cobre.

Para poder recolectar tanto el destilado como el residuo existen unos RECIPIENTES (5) cuya finalidad es obtener la solución, y posteriormente, analizarla. Estos recipientes (r, s) son de cobre con el mismo espesor que la olla vaporizadora, miden 15 cm. de diámetro por 15 cm. de altura, como se muestra en la FIGURA 3.6.; y, cada uno tiene un indicador de nivel que es un tubo de vidrio en forma de U (no. X). Además, contiene cada uno una válvula de compuerta para retirar la solución o el producto, denotados con las letras u, v; como se observa en la FIGURA 3.2. También sirve para recoger todo el líquido residual que se encuentre en la olla vaporizadora al terminar la operación, se identifica con la letra (s).

Existe otro recipiente denotado con la letra t que tiene la función de recoger todo el líquido condensado con el vapor del serpentín (3, tipo f) después de pasar por una trampa de vapor (no. VI); y así comprobar a que temperatura sale y conocer el flujo del vapor de la caldera que se ocupa en un determinado tiempo en este serpentín. Tiene un indicador de nivel similar al de los otros recipientes y una válvula de compuerta para descargarlo (s), como se muestra en la FIGURA 3.2.

3.2.2. Cotizaciones obtenidas de los materiales utilizados.

CANTIDAD	M A T E R I A L	\$ / UNIDAD	T O T A L
1	Válvula reguladora de presión de media pulgada de cobre para vapor de la caldera	\$ 735,114.00	\$ 735,114.00
1	Válvula de aguja de media pulgada de bronce	\$ 31,029.30	\$ 31,029.30
8	Válvulas de compuerta de media pulgada para tubería de cobre	\$ 6,000.00	\$ 48,000.00
1	Filtro o Strainer "Y" tipo At, de media pulgada	\$ 31,112.10	\$ 31,112.10
1	Termómetro bimetalico de 0° a 300°C, de diámetro de 3 pulgadas, vástago de 2 pulgadas y media y una cara posterior de media pulgada	\$ 39,381.50	\$ 39,381.50
1	Manómetro de 0 a 4 kg . cm ⁻² , de diámetro 2 y media pulgadas y un cuarto de pulgada de cara inferior	\$ 16,520.30	\$ 16,520.30

1	Trampa de vapor termos tática de cobre para tubería de media pulga da	\$ 185,529.00	\$ 185,529.00
1	Termómetro bimetalico de 0° a 150°C de diá metro de tres pulgadas, vástago de 2 y media pulgadas y media pulga da de cara posterior	\$ 39,381.50	\$ 39,381.50
1	Manómetro de 0 a 1 kg . cm ⁻² , 2 y media pul gadas de diámetro y un cuarto de pulgada de cara inferior	\$ 14,458.50	\$ 14,458.50
1	Juego de válvulas de nivel de bronce para tubería de media pulga da	\$ 69,272.55	\$ 69,272.55
1	Tubo de nivel blanco, para las válvulas de nivel con una longitud de 117 cm. y un diá metro de media pulgada	\$ 25,911.25	\$ 25,911.25
1	Tanque de cobre de 75 cm. de largo por 30 cm. de diámetro con 2 tapas de 5 cm. de al tura y en su interior tiene un serpentín de cobre de 25 cm. de diámetro y 4 vueltas. Además, lleva un repor te para este tanque		(++++)

(++++) La cantidad de \$ 1'400,000.00 incluye el tanque de
cobre, los dos condensadores de cobre y los tres
recipientes de cobre.

2 Condensadores de cobre
de 15 cm. de altura
por 15 cm. de diáma
tro, en el interior
tiene un serpentín de
cobre de 10 cm. de
diámetro, al igual que
el del tanque pero con
6 vueltas

(+++++)

3 Recipientes de cobre
para recoger el líqui
do, de 15 cm. de
diámetro por 15 cm.
de altura

\$1'400,000.00 \$1'400,000.00

1 m. Tubería de cobre de 2
pulgadas de diámetro

3 m. Tubería de cobre de
media pulgada de diáma
tro

(++++++)

Gastos de instalación
como: soldaduras, se
portería, etc.

Mano de obra

T O T A L : \$ 2'635,710.00

El Impuesto al Valor Agregado (I. V. A.) se incluye
en todos los precios de estos accesorios.

(++++++) Como la Universidad La Salle realizó la construc
ción de un nuevo Laboratorio de Química; estos
materiales fueron proporcionados por esta ing
titución.

3.3. MEZCLA A DESTILAR (+).

3.3.1. Selección de la mezcla a destilar.

Los experimentos del laboratorio se llevan a cabo, en su mayoría, por destilación de una mezcla binaria. Dichas mezclas deben poseer las siguientes características:

1. La separación de los constituyentes debe ser obtenida con un alto grado de pureza,
2. Debe ser estable y no corroer el equipo,
3. Debe ser capaz de ofrecer un análisis fácil y sencillo,
4. Si los constituyentes no forman una solución ideal, el equilibrio líquido-vapor, a la presión atmosférica debe ser fácil de obtener.

De acuerdo con estas condiciones, se analizaron tres mezclas; con el objeto de seleccionar la mezcla más adecuada para la experimentación, y con ello, poder obtener su equilibrio líquido-vapor, si en algún momento, ésta no fuese ideal.

La primera mezcla que se consideró fue la mezcla ideal BENCENO - TOLUENO. Sin embargo, no se pudo utilizar este sistema debido primordialmente a que los índices de refracción de ambos componentes son muy parecidos entre sí ($n_{C_6H_6} = 1.4999$ y $n_{C_7H_8} = 1.4969$), lo que dificulta la determinación de la composición de la mezcla, pues no es posible obtener una curva de calibración adecuada con el refractómetro (3) que se encuentra en el nuevo Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad La Salle.

La siguiente mezcla considerada fue el sistema ideal ACIDO ACETICO - AGUA. En este caso, puede obtenerse fácilmente su composición en el refractómetro ($n_{C_2H_4O_2} = 1.3745$ y $n_{H_2O} = 1.3330$). Pero esta mezcla no fue seleccionada porque el ácido acético se obtendría como líquido residual, ya que posee un punto de ebullición mayor que

el del agua; ($T_{C_2H_4O_2}$ a 586 mmHg = $109^\circ C$ y T_{H_2O} a 586 mmHg = $92.87^\circ C$), lo cual, no demuestra lo que se afirma en los fundamentos teóricos. Además, el ácido acético es un ácido orgánico muy fuerte que desgasta el espesor del equipo porque éste es de cobre y reacciona con él, dando productos no deseados como son los acetatos de cobre. Estos en mayor concentración que el ácido acético. Su costo es un poco más elevado que el de otras sustancias.

Finalmente, se seleccionó la mezcla no ideal ETANOL - A
QUA, que presenta las siguientes ventajas:

1. El punto de ebullición del etanol está muy por debajo del agua ($T_{C_2H_6O}$ a 586 mmHg = $71.89^\circ C$), siendo posible obtener la composición de la mezcla a partir del índice de refracción, de una manera segura y confiable ($n_{C_2H_6O}$ = 1.3613),
2. Los componentes no son de un costo muy elevado y son de gran disponibilidad comercial,
3. No se tienen fugas en las embonaduras, ya que ninguno de los materiales del equipo son afectados por corrosión con esta mezcla.

3.3.2. Selección del método analítico.

La composición de las muestras del destilado y del líquido residual se pueden determinar a partir del análisis cuantitativo.

Se cuenta con 3 diferentes alternativas para realizar el análisis de dichas muestras, éstas se describen a continuación:

A. ALCOHOLIMETRIA.

Es un instrumento que sirve para determinar la cantidad absoluta de alcohol contenido en una solución acuosa por medio de la densidad de la misma. Uno de los tipos de

alcoholímetro más usado es el de GAY LUSSAC o CENTESIMAL, el cual, está graduado de tal manera, que al sumergirlo en una mezcla de alcohol y agua a la temperatura de 20°C; señala, inmediatamente, en la escala graduada, el 1% en volumen de alcohol contenido en la mezcla.

B. CROMATOGRAFIA DE GASES.

La CROMATOGRAFIA DE GASES es un método analítico para la separación de sustancias gaseosas y volátiles. También, es un método relativamente barato y sencillo, además de eficiente para la separación. Está basado en la distribución de la muestra en 2 fases: una fase estacionaria, normalmente con una gran área de contacto, y una fase móvil. En esta cromatografía, se hace pasar el material gaseoso a través de una columna empacutada que contiene un absorbente sólido o líquido retenido por un sólido inerte. El gas inerte o portador limpia la columna para eliminar cualquier material de las separaciones previas; después se introduce la muestra. El gas acarreador continúa circulando por la columna, haciendo que los componentes de la muestra pasen a través de la misma y aparezcan, finalmente, en el gas efluente. La muestra se fracciona entre el gas de arrastre y un disolvente no volátil que es la fase estacionaria soportada en una columna capilar que absorbe y desorbe selectivamente los componentes de una mezcla basándose en la diferencia de los coeficientes de distribución, siendo ésta básicamente, resultante de las diversas polaridades y pesos moleculares de los mismos. El disolvente retarda los diferentes compuestos de la mezcla hasta que forman bandas separadas en el gas de arrastre, estas bandas salen de la columna en la corriente de gas y son registradas en función del tiempo por un detector que indica y mide por separado la cantidad de cada uno de ellos que se encuentran en el gas portador. El gas que sale de la columna es controlado por un detector que "siente" cada componente de la mezcla conforme sale.

C. REFRACTOMETRIA.

Cuando un haz de luz atraviesa oblicuamente de un medio a otro de diferente densidad, la dirección de la luz cambia al cruzar la superficie, a esto se le denomina REFRACCION.

Este fenómeno tiene como medida el INDICE DE REFRACCION, que se define como la relación del seno del ángulo de incidencia de un rayo de luz en el aire, con respecto al seno del ángulo de refracción en el líquido. Este índice de refracción es una de las constantes físicas clásicas que puede usarse para describir una especie química; aunque no es una propiedad específica, pocas sustancias tienen índices de refracción idénticos a una temperatura y longitud de onda determinadas, por lo que, esta constante es útil para confirmar la identidad de un compuesto y medir su pureza. También, se emplea para el análisis cuantitativo de las mezclas binarias, por lo que, se ha hecho importante la aplicación de la refractometría en la evaluación de aparatos de destilación. A menudo, se obtiene una curva de calibración en línea recta si las concentraciones se expresan en gramos de soluto por 100 ml. de solución, al contrario, para mezclas de líquidos orgánicos se observa más a menudo la linealidad cuando se emplea el % en volumen. Por supuesto, la linealidad no es un requisito para el trabajo cuantitativo porque puede prepararse siempre una curva de calibración adecuada, en este caso, es necesario el complemento de un método alterno.

Los métodos analíticos anteriormente mencionados podrían utilizarse considerando las siguientes limitaciones:

- El ALCOHOLIMETRO tiene una precisión de 1.0% en volumen. El error que se obtiene por la precisión del equipo en la composición es de 0.01 gramos. Su aplicación requiere de un volumen de 100 ml. aproximadamente, por lo tanto, es difícil su empleo cuando se manejan flujos de productos muy pequeños,
- La CROMATOGRAFIA DE GASES tiene una alta precisión de aproximadamente 0.0001 moles. La ventaja de la cromatografía de gases es que se trata de una técnica rápida, sensible y relativamente simple que la hace ideal para mezclas de 3 ó más componentes, donde la refractometría se vuelve demasiado compleja. Sin embargo, su limitante fundamental es el tiempo de análisis de aproximadamente 20 minutos, que comparado con el que se emplea en la refractometría, alrededor de un minuto, representa una desventaja para la aplicación de esta técnica en la realización de una práctica,

La precisión del REFRACTOMETRO es de 0.0001, el error que se obtiene en la determinación de la composición es de 0.005 gramos. Su limitación fundamental es que se puede aplicar a mezclas de 4 ó más componentes y es sumamente complicada para mezclas ternarias. En la aplicación de esta técnica se requiere de 1 a 2 gotas de muestra.

A partir de las limitaciones anteriormente mencionadas, se concluye que el método analítico más adecuado para las características de la mezcla a cuantificar, que en este trabajo es el sistema binario ETANOL - AGUA, es la REFRACTOMETRIA con ayuda de la ALCOHOLIMETRIA, debido a la forma de la curva de calibración: INDICE DE REFRACCION vs. x . La alcoholimetría nos ayuda a rectificar los valores de la composición, obtenidos experimentalmente.

3.3.3. Determinación de la composición.

Para determinar la composición de cada muestra, se obtuvo experimentalmente la curva de calibración anteriormente mencionada. Dicha curva muestra el % en masa o % en volumen de una mezcla, así como el índice de refracción.

Experimentalmente, para el sistema estudiado, la curva de calibración de la mezcla se hace como se indica a continuación:

1. Se determina la temperatura, a la cual, se realizará la medición,
2. Se toman 10 ml. de etanol anhidro y 10 ml. de agua,
3. Se pesa el frasco PF,
4. Se añaden aproximadamente 5 ml. de agua,
5. Se pesa el frasco con los 5 ml. de agua PA,
6. Se añaden aproximadamente 0.5 ml. de etanol,
7. Nuevamente, se pesa el frasco PE,

8. PA - PF = Peso del agua,
9. PE - PF = Peso del (agua + etanol),
10. Peso del etanol = Peso del (agua + etanol) -
- Peso del agua,
11. % en peso del etanol = $\frac{\text{Peso del etanol}}{\text{Peso del (agua + etanol)}}$,
12. Se determina el índice de refracción de dicho peso con a
yuda del refractómetro de Abbé (3),
13. El procedimiento se repite desde el PASO no. 5, aña
diendo cada vez 0.5 ml. más de etanol, es decir, se
establece una relación de: $\frac{0.5 \text{ ml. de etanol}}{5.0 \text{ ml. de agua}}$,
 $\frac{1 \text{ ml. de etanol}}{5 \text{ ml. de agua}}$, hasta alcanzar $\frac{5 \text{ ml. de etanol}}{5 \text{ ml. de agua}}$,
14. La siguiente etapa consiste en repetir el procedimiento,
pero éste se inicia con $\frac{0.5 \text{ ml. de agua}}{5.0 \text{ ml. de etanol}}$, de esta
manera, se cubre con el intervalo de composición. En es
te caso:
- PE = Peso del frasco más 5 ml. de etanol,
PA = Peso del frasco con etanol + agua.
15. Posteriormente, se determina el índice de refracción co
mo en el PASO 12.

Quando para un mismo valor de índice de refracción se
tienen 2 valores diferentes de composición, este problema
se resuelve introduciendo una nueva variable que es la densi-
dad de la mezcla determinada por los grados GAY - LUSSAC.
Estos son una medida del % en volumen de alcohol de la mezcla.
De esta manera, se puede determinar la composición en % peso
de la mezcla, que como se mencionó anteriormente, no es tan
precisa como la conocida por el índice de refracción. El va
lor del índice de refracción que deberá tomarse en cuenta, es
aquél que indica un valor de composición más cercano al deter-
minado por alcoholimetría. Esto puede observarse claramente
en el INCISO 3.5.

CALCULO DEL INDICE DE REFRACCION CON AYUDA DEL REFRACTOMETRO
(T = 20°C)

En 5 ml. de agua:

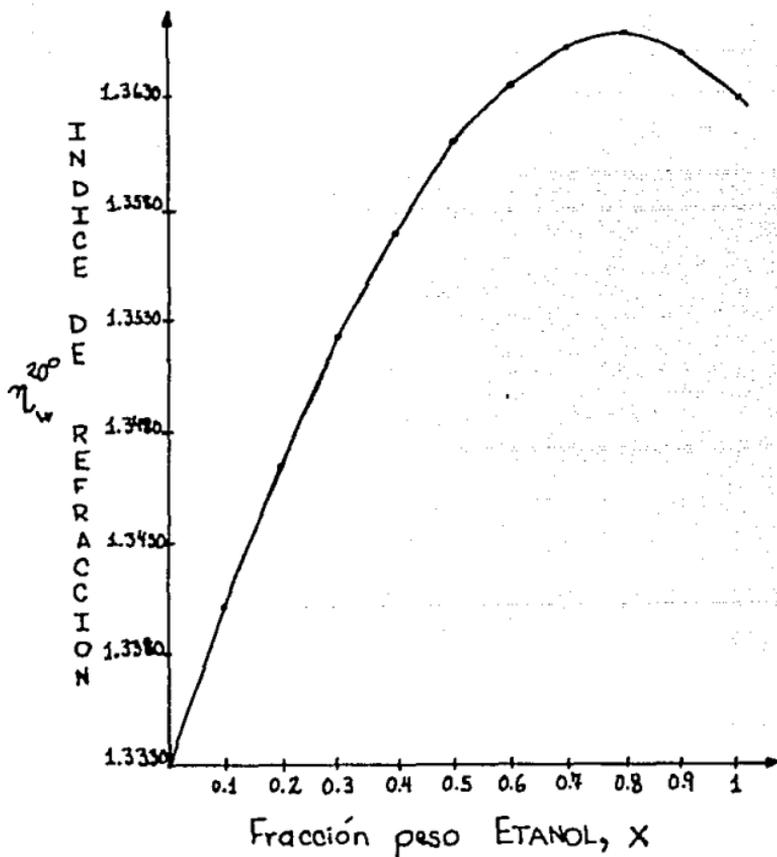
ml. de etanol	PF(gr.)	PA(gr.)	PE(gr.)	$\frac{PE - PA}{PE - PF} = x_A$	$n_w^{20^\circ C}$
0.0	27.60	32.70	32.70	0.00	1.3330
0.5	27.60	32.70	32.92	0.04	1.3358
1.0	27.60	32.70	33.33	0.11	1.3405
1.5	27.60	32.70	33.67	0.16	1.3437
2.0	27.60	32.70	33.97	0.20	1.3467
2.5	27.60	32.70	34.25	0.23	1.3485
3.0	27.60	32.70	34.60	0.27	1.3509
3.5	27.60	32.70	34.90	0.30	1.3526
4.0	27.60	32.70	35.57	0.36	1.3555
4.5	27.60	32.70	36.55	0.43	1.3585
5.0	27.60	32.70	37.80	0.50	1.3611

En 5 ml. de etanol:

ml. de agua	PF(gr.)	PA(gr.)	PE(gr.)	$\frac{PA - PE}{PA - PF} = x_A$	$n_w^{20^\circ C}$
0.0	29.10	34.10	34.10	1.00	1.3632
0.5	29.10	34.36	34.10	0.95	1.3647
1.0	29.10	34.72	34.10	0.89	1.3658
1.5	29.10	35.27	34.10	0.81	1.3665
2.0	29.10	35.60	34.10	0.77	1.3664
2.5	29.10	35.77	34.10	0.75	1.3662
3.0	29.10	36.04	34.10	0.72	1.3661
3.5	29.10	36.35	34.10	0.69	1.3657
4.0	29.10	37.04	34.10	0.63	1.3647
4.5	29.10	38.03	34.10	0.56	1.3631
5.0	29.10	39.10	34.10	0.50	1.3611

GRAFICA 3.I.
CURVA DE CALIBRACIÓN
% PESO - INDICE DE REFRACCIÓN

SISTEMA ETANOL - AGUA
586 mmHg T = 20°C



Si siguiendo todos estos pasos se realizó una curva de calibración de % en peso (x) vs. índice de refracción (n), que se muestra en la GRÁFICA 3.1., y los datos obtenidos a 20°C, se resumen en la TABLA 3.c.

3.4. DESCRIPCIÓN DE OPERACIÓN
DEL EQUIPO UTILIZADO (+++++).

Antes de iniciar la operación es necesario:

- El equipo debe estar perfectamente limpio, tanto en el interior como en el exterior,
- Cerciorarse que la válvula de salida (d, e) esté en la posición correcta para iniciar la operación,
- Preparar la mezcla que se va a destilar, y tomar una muestra de ella para analizarla, posteriormente,
- Suministrar esta mezcla a la olla vaporizadora (1), a briendo la válvula de la alimentación (a). Abrir el juego de válvulas de nivel (b, c) para controlar el volumen de la mezcla, con el indicador de nivel (no. VII),
- Una vez obtenido el volumen deseado, el cual, siempre debé cubrir el serpentín (3, tipo f); se cierra la válvula de la alimentación (a) y se abre el arreglo de válvulas (i, j, k), para la entrada de la corriente de vapor de la caldera,
- Abrir las 4 válvulas (n, o; l, m) para dar paso al agua en los serpentines (3, tipo g y 3, tipo h), colocados en el interior de los condensadores (4).

El calor que se suministra a la olla vaporizadora (1) es por medio del vapor de la caldera, el cual, recorre todo el serpentín (3, tipo f) y al salir de la olla vaporizadora

(+++++) Todas las letras que aparecen entre paréntesis en este inciso se refieren a la designación que se le dió en el INCISO 3.2.1.

pasa por una trampa de vapor termostática (no. VI), con el fin de mezclar los vapores que pudiesen quedar en el tubo con el líquido; este líquido se recoge en un recipiente (5t), y, posteriormente, se desecha. Si se mide la cantidad del líquido que se obtiene en un minuto y se establece una relación en función del tiempo que dura la operación, se puede conocer la cantidad de vapor utilizado durante toda la destilación.

El serpentín que lleva en su interior el vapor de la caldera hace que la mezcla se caliente hasta alcanzar la ebullición. Esto sucede siempre y cuando el serpentín esté totalmente cubierto con esta solución, de lo contrario, este calor se disiparía y la mezcla no alcanzaría una ebullición perfecta, dando como resultado una menor eficiencia del equipo.

En el momento en que la mezcla ebulla, los vapores ascienden a través de todo el equipo y llegan al condensador (4p) donde al ser enfriados con agua se condensan totalmente.

Los serpentines (3, tipo g y 3, tipo h) colocados en los condensadores (4) llevan en su interior agua a temperatura ambiente, en lugar, de vapor. Esto tiene como finalidad de absorber el calor del vapor del destilado y, así poder condensarlo en líquido a la temperatura ambiente, sin variar su composición durante este lapso. Posteriormente, se toma una muestra de dicho líquido para conocer su índice de refracción.

A continuación, se indican los pasos a seguir en la experimentación:

1. Se inicia la operación del equipo y se toma una muestra de la alimentación inicial, x_0 ,
2. Es necesario esperar a que la mezcla ebulla para continuar con la toma de muestras. Debe verificarse constantemente la temperatura y la presión en los instrumentos correspondientes, (no. VIII, no. IX),
3. El etanol ebulle aproximadamente a la temperatura de 72°C , cuando se registre dicha temperatura en el termómetro (no. VIII) se toma una muestra del destilado y se abre la válvula (e) para tomar una muestra del líquido

residual, para que ambas puedan ser analizadas para de terminar la composición mediante el índice de refracción y los grados Gay Lussac.

4. Se toman varias muestras tanto del destilado como del líquido residual durante varios intervalos de tiempo hasta que la composición del destilado haya variado notablemente, las cuales, también serán analizadas para determinar la composición mediante el índice de refracción y los grados Gay-Lussac.

Una vez obtenidos los datos experimentales y terminada la operación, se procederá a vaciar el equipo mediante la apertura de la válvula de salida (d); se cierran las válvulas que estén abiertas (i, j, k, b, c, n, o, l, m) y se vacían los recipientes (5, tipo r, s, t); mediante la apertura de las válvulas (u, v, z).

Posteriormente, se limpiará todo el equipo para ser utilizado de nuevo.

Si los datos obtenidos de la destilación no son muy buenos se puede repetir el procedimiento, o bien, regresar lo obtenido en los recipientes (5) a la olla vaporizadora (1), iniciando de nuevo el proceso y teniendo una mejor pureza del producto.

3.5. METODOLOGIA PARA EL CALCULO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES U OBTENIDOS.

En esta sección, se describe la secuencia del cálculo que se recomienda para obtener:

- El flujo del destilado,
- El flujo del líquido residual o residuo,
- El flujo del vapor utilizado durante la destilación,
- Las concentraciones del destilado y del líquido residual a diferentes lapsos de tiempo.

Al finalizar la práctica, la información con que se cuenta es la siguiente:

- Índice de refracción de todas las concentraciones obtenidas en un lapso de tiempo, tanto del destilado como del líquido residual.

3.5.1. Trazo de la curva de equilibrio.

La CURVA DE EQUILIBRIO para el sistema puede ser calculada con los métodos descritos en el CAPITULO II, o bien, ésta puede tomarse de datos experimentales.

En este trabajo, los datos de equilibrio del sistema E TANOL - AGUA fueron calculados en el EJEMPLO 2.2., y se encuentran en la GRAFICA 2.XI.

3.5.2. Cálculo de la ecuación de Rayleigh.

Para poder aplicar la ECUACION DE RAYLEIGH, (ECUACION (2.27)), es necesario calcular el flujo molar de la alimentación, las composiciones del líquido residual, la composición promedio del destilado durante toda la operación y el balance global de materia para poder solucionarla.

3.5.2.1. Determinación de la composición del destilado y del líquido residual.

La composición se obtiene a partir del análisis de las muestras de destilado y del líquido residual mediante el índice de refracción, la curva de calibración (GRAFICA 3.I.) y los grados Gay-Lussac, ($^{\circ}$ G.L.).

Como puede observarse en la GRAFICA 3.I., (índice de refracción vs. % en peso de etanol), se obtienen 2 valores diferentes de composición para un mismo índice de refracción. Este problema se resuelve introduciendo los grados Gay-Lussac, los cuales, determinan el % en volumen de la mezcla al momento en que se especificuen:

$$^{\circ}\text{G.L.} = \frac{(\text{ml. de etanol})}{(\text{ml. de etanol} + \text{ml. de agua})} \quad (3.1)$$

que al transformarse a % en peso nos permite conocer cuál de los 2 valores es el correcto para dicho índice de refracción:

$$\text{Fracción en peso} = \frac{(^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Etanol})}{(^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Etanol}) + (100 - ^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Agua})} \quad (3.2)$$

3.5.2.2. Cálculo de la fracción mol.

$$\text{Fracción mol de A} = \frac{(\text{Fracción peso A}) \left(\frac{1}{\text{PM}_A}\right)}{(\text{Fracción peso A}) \left(\frac{1}{\text{PM}_A}\right) + (1 - \text{Fracción peso A}) \left(\frac{1}{\text{PM}_B}\right)} \quad (3.3)$$

$$\text{Fracción mol de B} = \frac{(\text{Fracción peso B}) \left(\frac{1}{\text{PM}_B}\right)}{(\text{Fracción peso A}) \left(\frac{1}{\text{PM}_A}\right) + (1 - \text{Fracción peso A}) \left(\frac{1}{\text{PM}_B}\right)} \quad (3.3.A.)$$

donde:

- A = Componente más volátil = Etanol,
- B = Componente menos volátil = Agua,
- PM_A = Peso molecular del componente más volátil,
- PM_B = Peso molecular del componente menos volátil.

3.5.2.3. Peso molecular de la mezcla.

$$\text{PM}_{\text{mezcla}} = (\text{Fracción mol A}) (\text{PM}_A) + (\text{Fracción mol B}) (\text{PM}_B) \quad (3.4)$$

o, también:

$$PM_{mezcla} = (\text{Fracción mol A}) (PM_A) + (1 - \text{Fracción mol A}) (PM_B) \quad (3.4.A.)$$

3.5.2.4. Balanza de materia. Flujos molares.

El flujo molar del destilado y del líquido residual se obtienen a partir de un balance global de materia del equipo de la FIGURA 3.2., el cual, sería:

$$L_o = D + W \quad (3.5)$$

donde:

$$L_o = F = \text{Flujo de la alimentación} = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1},$$

$$L_i = W = \text{Flujo del líquido residual} = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1},$$

$$D = \text{Vapor que se genera en la olla vaporizadora y constituye el destilado que se extrae como producto} = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1}.$$

3.5.2.4.1. Flujo de la alimentación.

La ALIMENTACION se introduce al equipo en estado líquido y en unidades de volumen; ésta debe ser transformada a moles $\cdot \text{hora}^{-1}$:

$$F = (\text{Flujo volumétrico de la alimentación}) (\text{Densidad de la mezcla en la alimentación}) (\text{Peso molecular de la mezcla en la alimentación})^{-1} = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1}$$

3.5.2.4.2. Flujo del destilado.

El DESTILADO se puede calcular mediante la toma de flujo en un determinado tiempo:

$$D = (\text{Flujo volumétrico del destilado}) (\text{Densidad de la mezcla en el destilado}) (\text{Peso molecular de la mezcla en el destilado})^{-1} = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1}$$

O bien, por medio de la ECUACION (3.5), porque al resolver la ecuación de Rayleigh, conocemos los flujos molares de F y W, con lo que, despejando la D es:

$$D = F - W \quad (3.5.A.)$$

3.5.2.4.3. Flujo del residuo o líquido residual.

El RESIDUO o el líquido que queda en la olla vaporiza después de haberse realizado la destilación, se transforma a unidades disponibles de la siguiente manera:

$$W = (\text{Flujo volumétrico del líquido residual}) \\ (\text{Densidad de la mezcla en el líquido residual}) \\ (\text{Peso molecular de la mezcla en el líquido residual})^{-1} \\ = \text{mol} \cdot \text{hora}^{-1}$$

3.5.2.4.4. Flujo del vapor de la caldera.

La cantidad de vapor de la caldera que se utiliza durante toda la operación, se establece como:

$$\text{Flujo volumétrico} \\ \text{de vapor} = (\text{Cantidad de vapor}) (\text{Unidad de tiempo})^{-1} \\ = \text{litros} \cdot \text{tiempo}^{-1}$$

Este vapor se toma cuando ya ha pasado por el interior del tanque y sale a través de la trampa de vapor en forma de líquido condensado. Para transformarlo a moles \cdot tiempo⁻¹ se multiplica por: la densidad del agua a la temperatura que se encuentre y por el inverso del peso molecular del agua.

3.5.2.5. Resolución de la ecuación de Rayleigh.

Todo el desarrollo y el balance de materia de esta ecuación se encuentra en el INCISO 2.3.2. del CAPITULO II. Así, la ECUACION DE RAYLEIGH es:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x} \quad (3.6)$$

donde:

- $x_0 = x_F$ = Fracción mol inicial del componente más volátil en la alimentación,
- $x_1 = x_W$ = Fracción mol final del componente más volátil en el líquido residual,
- y^* = Composición del vapor en equilibrio con el líquido residual,
- x = Composición experimental del líquido obtenida en un lapso de tiempo.

Esta ecuación puede resolverse por integración gráfica, como se muestra en la GRÁFICA 2.XXIII., o por medio de la ECUACION DE SIMPSON, que a continuación se presenta:

- Cuando $n = 2$,

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{2} (f(x_0) + f(x_1)) \quad (3.7.A.)$$

- Cuando $n = 3$,

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{3} (f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)) \quad (3.7.B.)$$

- Cuando $n = 4$,

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{2h}{45} (7f(x_0) + 32f(x_1) + 12f(x_2) + 32f(x_3) + 7f(x_4)) \quad (3.7.C.)$$

- Cuando $n = 5$,

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{5h}{288} (19f(x_0) + 75f(x_1) + 50f(x_2) + 50f(x_3) + 75f(x_4) + 19f(x_5)) \quad (3.7.D.)$$

- Cuando $n = 6$,

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \frac{h}{120} (41f(x_0) + 216f(x_1) + 27f(x_2) + 272f(x_3) + 27f(x_4) + 216f(x_5) + 41f(x_6)) \quad (3.7.D.)$$

donde:

$$h = \frac{x_n - x_0}{n}, \quad x_n > x_0$$

h = Paso de integración,

n = Número de intervalos,

$x_n = x_F$ = Fracción mol del componente más volátil en la alimentación,

$x_0 = x_W$ = Fracción mol del componente más volátil en el líquido residual,

$f(x)$ = Función a integrar por este método,

$$f(x) = \frac{1}{y^* - x}$$

También se puede utilizar otro método numérico o algún programa de computación que solucione esta función en una forma sencilla.

Una vez obtenido esto, se cuenta con el valor de la integral, el flujo molar de la alimentación, por lo que, se procede a conocer el flujo molar del líquido residual, el cual, deberá coincidir con el que se obtuvo experimentalmente. Con estos resultados se procede a calcular el flujo del destilado con la ECUACION (3.5.A.).

Posteriormente, se calculará la fracción mol promedio del destilado, tanto de los datos que se obtuvieron experimentalmente como la calculada mediante un balance de materia:

$$y_{D, \text{prom.}}^* = \frac{P x_F - W x_W}{P - W} \quad (3.8)$$

3.6. EJEMPLIFICACION DE LOS DATOS OBTENIDOS.

La información que se obtiene de la experimentación es:

PLUJO VOLUMETRICO DE LA ALIMENTACION (F)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
INDICE DE REFRACCION DE LA ALIMENTACION (η)	
GRADOS GAY-LUSSAC DE LA ALIMENTACION ($^{\circ}\text{G.L.}$)	
FRACCION EN PESO DE LA ALIMENTACION (x_F)	
PLUJO VOLUMETRICO DEL VAPOR DE LA CALDERA (Q)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
PLUJO VOLUMETRICO DEL DESTILADO (D)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
PLUJO VOLUMETRICO DEL LIQUIDO RESIDUAL (W)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
PRESSION DE OPERACION (P)	$\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$
TIEMPO DE OPERACION (t)	hora

MUESTRA	1	2	3	4	5
T (°C)					
P ($\frac{kg}{cm^2}$)					
Indice de refracción DESTILADO (η_D)					
° G. L. del DESTILADO					
Fracción en peso (x_D)					
Indice de refracción LIQ. RESID. (η_W)					
° G. L. del LIQ. RESID.					
Fracción en peso (x_W)					
Tiempo (minutos)					
Volumen del tanque (lts.)					

Con todos estos valores, obtenidos de la experimentación, se procederá a realizar el cálculo como se indicó en el INCI SO 3.5. A continuación, se muestra la secuencia para calcular la ecuación de Rayleigh:

1. Convertir los índices de refracción a fracción en peso mediante la curva de calibración (η vs. fracción en peso) de la GRAFICA 3.1., y con ayuda de los grados Gay Lussac ($^{\circ}$ G.L.) se conocerá cuál de las 2 concentraciones es la correcta, cuando se encuentra un valor de índice de refracción con 2 diferentes valores de fracción en peso. Esto se resuelve con la ECUACION (3.2):

$$\text{Fracción en peso} = \frac{(^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Etanol})}{(^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Etanol}) + (100 - ^{\circ}\text{G.L.}) (\text{Densidad Agua})}$$

Las densidades del etanol y del agua se pueden encontrar en las citas bibliográficas (11) y (26).

2. Una vez que se tenga todas las fracciones en peso, éstas serán convertidas a fracción mol de etanol, mediante la ECUACION (3.3):

$$\text{Fracción mol de A} = \frac{\left(\frac{\text{Fracción peso A}}{\text{PM}_A} \right)}{\left(\frac{\text{Fracción peso A}}{\text{PM}_A} \right) + \left(1 - \frac{\text{Fracción peso A}}{\text{PM}_A} \right) \left(\frac{1}{\text{PM}_B} \right)}$$

donde, el subíndice A se refiere al componente ETANOL.

3. Cuando tengamos las fracciones mol del líquido residual, x_H , se buscarán las correspondientes fracciones mol del vapor en equilibrio, y^* ; estos valores se encuentran en el diagrama de equilibrio x vs. y^* del sistema ETANOL - AGUA de la GRAFICA 2.XI.
4. Ahora, se calculará $\frac{1}{x_P^*}$ desde la fracción mol de la alimentación, x_P^* , hasta la última fracción mol del líquido residual que se obtuvo, esto es con respecto

a todas las concentraciones que se tomaron del líquido que se encuentra en el tanque, x_W .

5. Luego, se grafica $\frac{1}{y^* - x}$ vs. x_W y se calcula el área que se produce bajo la curva, ya sea, por el método de Simpson, otro método numérico sencillo o gráficamente.
6. Una vez que se tiene el resultado de la parte integral de la ecuación de Rayleigh, se procede a calcular el flujo molar del líquido residual mediante un sencillo despeje:

$$W = \frac{e^{\int_{x_W}^{x_P} \frac{dx}{y^* - x}}}{P}$$

y se compara con el que se obtuvo experimentalmente, calculando el % de error que se haya tenido.

7. Por último, se calcula el flujo molar del destilado, medante la ECUACION (3.5.A.):

$$D = F - W$$

y la composición del destilado, y_D^* , será por medio del promedio de todos los datos que se obtuvieron experimentalmente, o bien, a partir de la siguiente ecuación:

$$y_{D, \text{prom.}}^* = \frac{F x_P - W x_W}{F - W}$$

también se compara el resultado, con esto se puede calcular el % de error que se haya obtenido durante la operación.

C O M E N T A R I O

No se pudieron completar las tablas de experimentación, realizar los cálculos y determinar la eficiencia de este equipo debido a que el nuevo Laboratorio en la Escuela de Química se entregó con retraso.

Por este motivo se dió por terminado el trabajo sin realizar la experimentación. Sin embargo, se plantea el diseño de una práctica que incluye los cálculos necesarios, para que los alumnos de la Escuela de Química y en particular los del Laboratorio de Transferencia de Masa puedan disponer de este aparato.

Se considera que el método planteado para calcular la ECUACION DE RAYLEIGH se puede utilizar con facilidad y realizar así la experimentación omitida.

CAPITULO IV

DISEÑO DE LA PRACTICA

CAPITULO IV

DISEÑO DE UNA PRACTICA

<u>TEMA</u>	<u>PAGINA</u>
I OBJETIVOS	125
II FUNDAMENTOS TEORICOS	125
a. Generalidades	125
b. Balance de materia	126
III DESCRIPCION DEL EQUIPO	130
IV MEZCLA A DESTILAR	138
V DESCRIPCION DE OPERACION DEL EQUIPO UTILIZADO	138
VI ESQUEMA DE LA TABULACION DE LOS DATOS OBTENIDOS	142
VII CUESTIONARIO	143
VIII ANALISIS DE LOS DATOS OBTENIDOS	144
IX DISTRIBUCION DE ACTIVIDADES	144
X BIBLIOGRAFIA	145

I - TEMA:

" DISEÑO DE UNA PRACTICA EXPERIMENTAL PARA UN EQUIPO SOBRE DESTILACION DIFERENCIAL LLAMADO A L A M B I Q U E ".

II - OBJETIVOS.

1. El alumno identificará los componentes, accesorios y dispositivos de control y medición usados al operar el alambique.
2. El alumno determinará la mezcla que se usará en el equipo al igual que buscará todos los diagramas de equilibrio para poder solucionar los obstáculos que se presenten.
3. El alumno operará el equipo efectuando metódicamente las mediciones y recomendaciones dadas, las cuales, serán tomadas al pie de la letra para lograr una mayor eficiencia de la operación.
4. El alumno calculará experimentalmente la ecuación de Rayleigh y la eficiencia de la misma al igual que determinará los balances de materia.

El maestro podrá valorar el logro de estos objetivos con cuestionarios previos a la práctica y posteriores a la misma.

III - FUNDAMENTOS TEORICOS.

III.a. Generalidades.

Durante nuestra permanencia en la Universidad, utilizamos el método de la destilación sin reflujo para obtener el agua destilada u otras sustancias. En esta práctica, comenaremos los pasos teóricos de este procedimiento que

en muchas ocasiones, son utilizados a nivel industrial.

La DESTILACION es una de las operaciones unitarias más importantes para la industria química y consiste en separar los componentes de una mezcla líquida al estado de sustancias puras o casi puras.

La DESTILACION DIFERENCIAL se efectúa en mezclas de componentes solubles y es la vaporización infinitesimal de una mezcla, sin agregar alimento nuevo a la unidad. Uno de los componentes de la mezcla es más volátil que el otro, por lo que, la composición de los vapores y del líquido residual varían durante todo el curso de la operación. De esta forma, la concentración del componente ligero en el destilado disminuye continuamente.

Esto ocurre cuando la mezcla es calentada hasta el punto de burbuja. En dicho punto, empieza la ebullición, el vapor que se genera, se va separando a medida que se va formando del líquido y, posteriormente, se condensa fuera del tanque, por lo que, el vapor se va empobreciendo poco a poco, y con ello, va ascendiendo la temperatura del líquido residual.

El proceso para la destilación diferencial fué propuesto por el Lord Rayleigh.

III.b. Balance de materia.

En el esquema de la FIGURA 1 se muestra un proceso de destilación diferencial al cual puede aplicarse el siguiente balance de materia.

Los balances de materia utilizados en este tema son los mismos que para cualquier destilación, solo que debido a que la composición del líquido en el recipiente varía con el tiempo, la relación entre las concentraciones y las cantidades del líquido inicial y final se establecen fácilmente mediante un balance de materia, que por la naturaleza del proceso ha de aplicarse en forma diferencial.

FIGURA 1

Esquema de un destilador diferencial

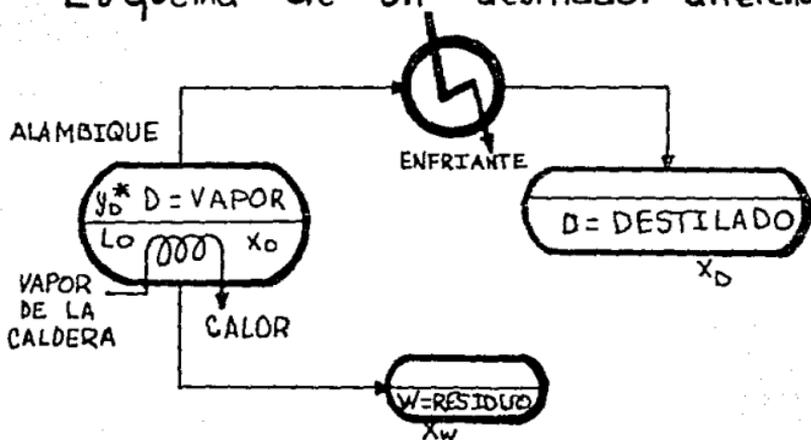
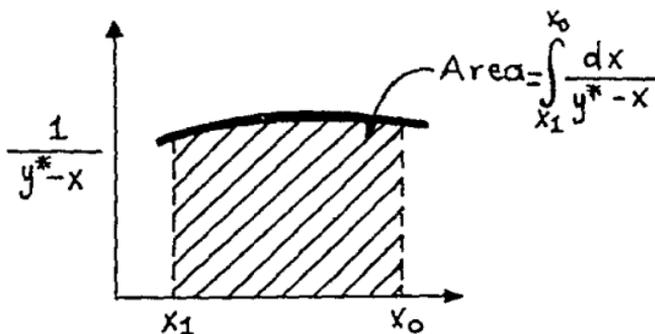


FIGURA 2

SOLUCIÓN GRÁFICA DE LA ECUACIÓN DE RAYLEIGH



Sea x la concentración del líquido en un momento dado de la destilación; L , la cantidad del mismo en moles. Al transformarse en vapor, la cantidad dL que se condensará de líquido será $(L - dL)$, de concentración $(x - dx)$. El balance de materia entre ambos estados, aplicado al componente más volátil, se expresa así:

	Materia total	Componente más volátil
Moles entrantes	$L = 0$	$L = 0$
Moles salientes	$L - dL = dD$	$y^* dD = (L - dL) y^*$
Moles acumuladas	dL	$d(Lx) = Ldx + x dL$
T o t a l	$0 - dD = dL$	$0 - y^* dD = Ldx + x dL$

Resolviendo el balance de materia para el componente más volátil:

$$\begin{aligned}
 0 - y^* dD &= Ldx + x dL \\
 dD &= L - dL \\
 -y^* (L - dL) &= Ldx + x dL \\
 -y^* L + y^* dL &= Ldx + x dL
 \end{aligned}$$

Como no existen concentraciones ni flujos de líquidos negativos, entonces el término: $-y^* L = 0$;

$$\begin{aligned}
 y^* dL &= Ldx + x dL \\
 y^* dL - x dL &= Ldx \\
 (y^* - x) dL &= Ldx
 \end{aligned}$$

Integrando los 2 miembros de la ecuación anterior, y tomando como límites, las condiciones inicial y final del proceso, tenemos:

$$\int_{L_1}^{L_0} \frac{dL}{L} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x}$$

Al integrar con dichas condiciones como límites, se obtu

vo la ECUACION DE Lord RAYLEIGH, quien la desarrolló:

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x} \quad (1)$$

donde:

$L_0 = F$ = Moles iniciales de la mezcla a destilar o de la alimentación,

$L_1 = W$ = Moles finales o residuales del líquido,

$x_0 = x_F$ = Fracción mol inicial del componente más volátil en la alimentación,

$x_1 = x_W$ = Fracción mol final del líquido residual en el componente más volátil en un lapso de tiempo,

y^* = Fracción mol del vapor en equilibrio con el líquido residual del componente más volátil, en un lapso de tiempo,

dx = Cantidad diferencial del líquido con su composición.

Como esta ecuación se resuelve a partir de datos experimentales, se recurre a la integración gráfica, mediante la representación de la función $(y^* - x)^{-1}$ vs. x , midiendo el área limitada por la misma, entre el eje de las abscisas y el eje de las ordenadas extremas, tal como se ve en la FIGURA 2.

Para dichos casos, se usa la composición promedio del destilado, que se puede determinar con un balance de materia:

$$L_0 x_0 = D y_{D, \text{prom.}}^* + L_1 x_1$$

$$D = L_0 - L_1 \quad (2)$$

$$L_0 x_0 = (L_0 - L_1) y_{D, \text{prom.}}^* + L_1 x_1$$

$$y_{D, \text{prom.}}^* = \frac{(L_0 x_0 - L_1 x_1)}{L_0 - L_1} \times 100 \quad (3)$$

IV - DESCRIPCION DEL EQUIPO.

El equipo utilizado para el desarrollo de la práctica se instaló en el nuevo Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad La Salle. Se ubicó en un lugar, en el cual, se cuenta con los servicios requeridos como son: agua, vapor de la caldera y drenaje.

El equipo utilizado en este experimento se muestra en la FIGURA 3; está constituido por los equipos que se encuentran en la TABLA a y; los accesorios, en la TABLA b.

A continuación, se describe la forma en que está conectado el equipo.

El ALAMBIQUE está colocado en la parte izquierda de un soporte de hierro pintado de color negro que mide 40 cm. de ancho por 75 cm. de largo y 70 cm. de altura. Todos los accesorios colocados en la mesa se observan en la FIGURA 4.

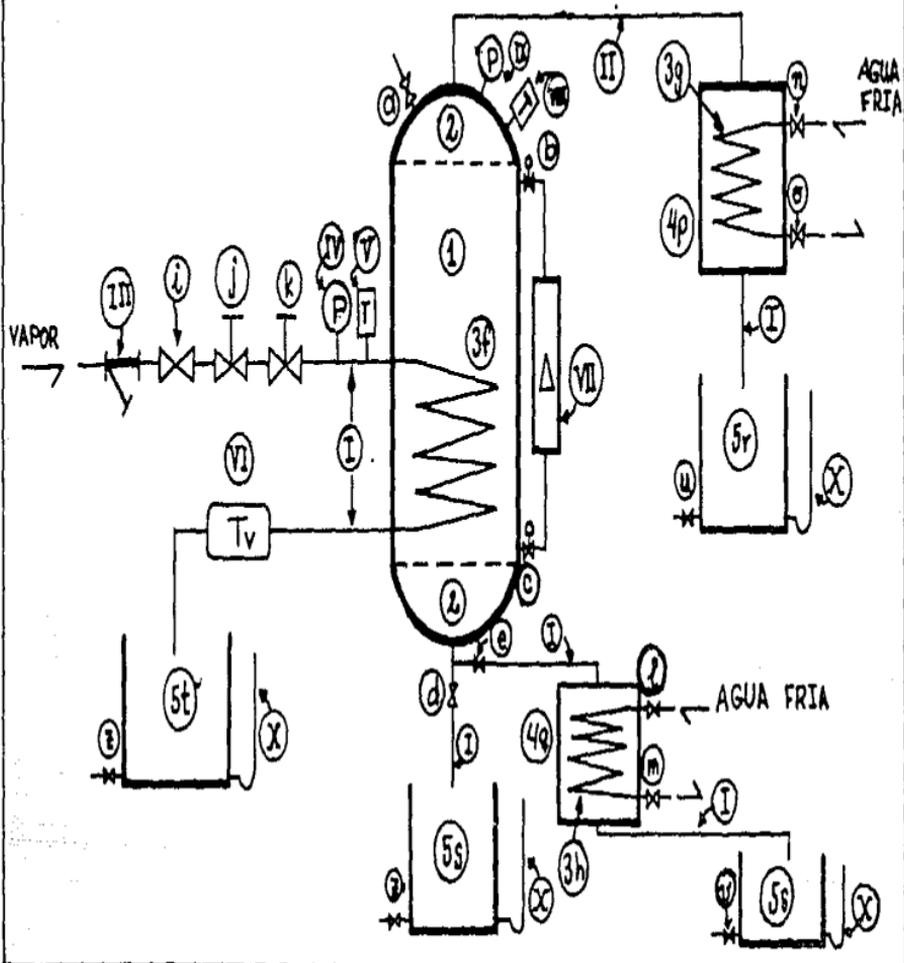
Este diseño está constituido por los siguientes equipos: un tanque u olla vaporizadora (1) que consta de 2 tapas torisféricas (2) y un serpentín (3) para calentar la mezcla, 2 condensadores o refrigerantes (4) y 3 recipientes (5) para recoger el líquido obtenido.

La OLLA VAPORIZADORA (1) consta de 2 tapas torisféricas (2), con la tapa superior se mantiene el vapor y se conduce al condensador (4) por medio de una línea de cobre de 2 in. de diámetro, designada con el no. II. Además, en su interior contiene un serpentín de cobre como calefactor, tal como se muestra en la FIGURA 3.

El tanque es una línea de cobre que mide 30 cm. de diámetro por 75 cm. de altura, como se aprecia en la FIGURA 5.

El tanque (1), en el lado derecho, cuenta con un indicador de nivel, tipo PYREX, denotado con el no. VII, para conocer el volumen de la mezcla que hay al inicio y al final de la experimentación, y así, poder conocer los flujos durante

FIGURA 3
 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL EQUIPO



- 134 -

T A B L A n .

APARATO SOBRE DESTILACION DIFERENCIAL O
A L A M B I Q U E

LISTA DE EQUIPO

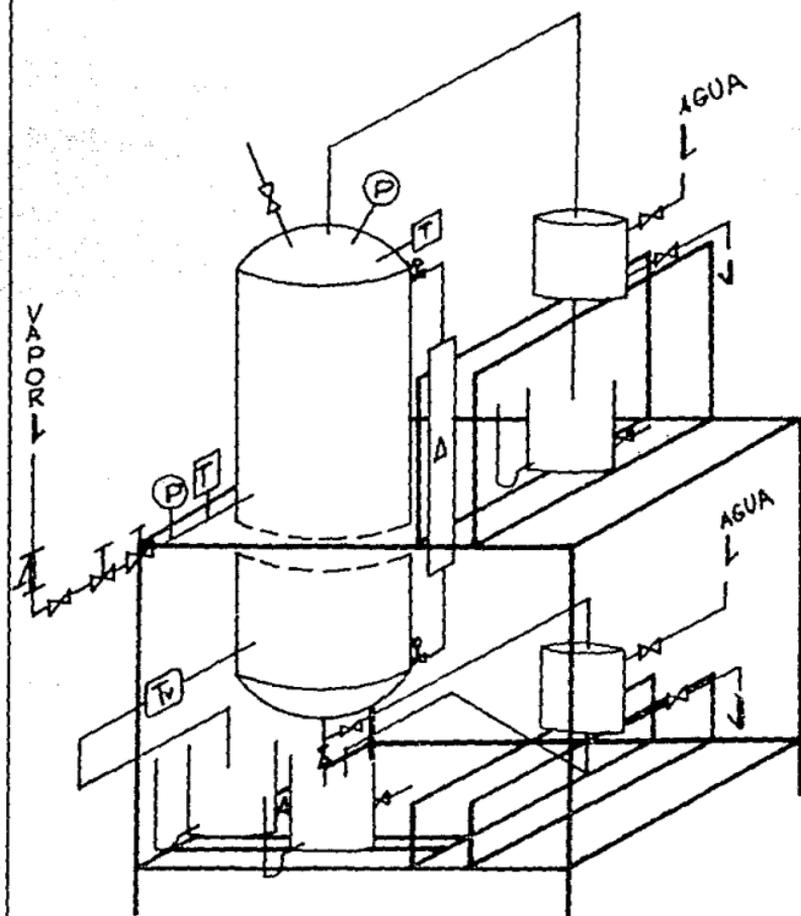
D E S C R I P C I O N	NUMERO
Olla vaporizadora o tanque Válvulas de nivel: b, c	1
Tapas toriesféricas Válvulas de compuertas: a, d, e	2
Serpentín (f, g, h) Válvulas: i, j, k, l, m, n, o	3
Condensadores o enfriadores (p, q)	4
Recipientes (r, s, t) Válvulas de compuertas: u, v, s	5

T A B L A b.

ACCESORIOS DEL ALAMBIQUE

NUMERO	DESCRIPCIONES
I	Tubería de cobre de media pulgada de diámetro
II	Tubería de cobre de dos pulgadas de diámetro
III	Filtro o Strainer "Y" de cobre para tubería de media pulgada de diámetro
IV	Manómetro de 0 a 4 kg . cm ⁻²
V	Termómetro bimetalico de 0° a 300°C
VI	Trampa de vapor termostática de cobre para tubería de media pulgada de diámetro
VII	Indicador de nivel de tubo de vidrio blanco, PYREX
VIII	Termómetro bimetalico de 0° a 150°C
IX	Manómetro de 0 a 1 kg . cm ⁻²
X	Tubo de vidrio de un cuarto de pulgada de diámetro que funciona como indicador de nivel en los recipientes.

FIGURA 4
POSICION REAL DEL ALAMBIQUE



te la destilación. Estas válvulas de nivel son identificadas con las letras b y c.

En la parte inferior del tanque existe una salida que se bifurca para vaciar el tanque o para analizar la composición del líquido residual. Cuenta con 2 válvulas de compuerta, identificadas con las letras d, e. Esta salida es por medio de una línea de cobre de media pulgada; (no. I), y la salida que se deriva en forma horizontal hacia la derecha, llega hasta un condensador (4), con la misma línea de cobre.

Las TAPAS TORIESPÉRICAS (2) de cobre son 2, una está colocada en la parte superior del tanque y la otra en la parte inferior; las cuales, miden 30 cm. de diámetro y tienen la curvatura de 5 cm. de altura.

En la tapa superior, se cuenta, a la izquierda, con una válvula de compuerta, identificadas como (a) para la alimentación o la introducción de la mezola a ser analizada; y a la derecha tiene un termómetro (no. VIII) y un manómetro (no. IX) que miden la temperatura y la presión, respectivamente; tal como se aprecia en la FIGURA 5.

El SERPENTIN (3, tipo f) es una línea de cobre de media pulgada de diámetro (no. I) que lleva en su interior vapor de la caldera para que la sustancia o mezcla que se encuentra en el interior de la olla vaporizadora (1) ebulle.

Este serpentín tiene una longitud de 3 m., un diámetro de 25 cm., el diámetro nominal del tubo es de media pulgada, (no. I), el diámetro externo es de 1.34 cm. y el diámetro interno del tubo es de 1.59 cm. Está colocado dentro de la olla vaporizadora a 42 cm. del capitel; dando 4 vueltas espaciadas para ocupar una distancia de 28 cm. Existe un intervalo de 5 cm. entre la tapa inferior y el serpentín. La salida del serpentín del tanque hacia la conexión del vapor de la caldera se localiza en la parte izquierda, tal como se describe en la FIGURA 5. Además, el área externa disponible del serpentín para transferencia de calor es de 15 cm².

La alimentación del vapor al serpentín (en la parte me

FIGURA 5
ESQUEMA DEL TANQUE

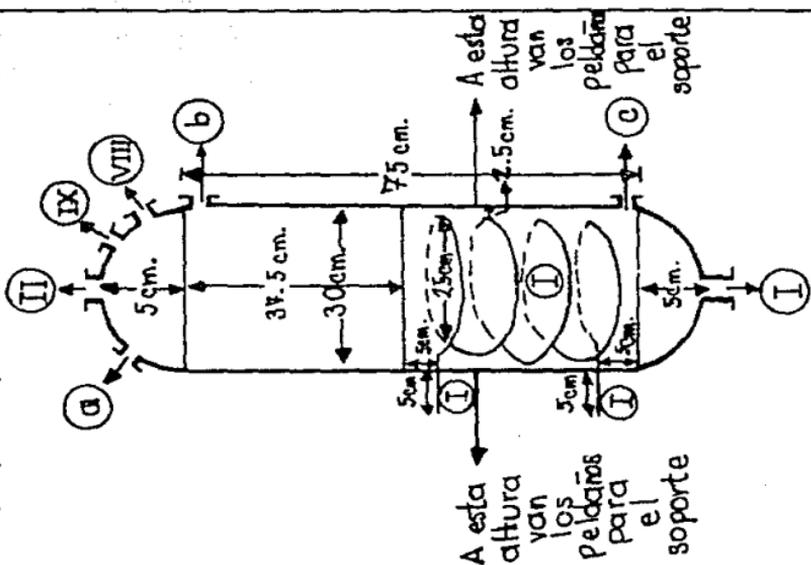


FIGURA 6
ESQUEMA CONDENSADOR

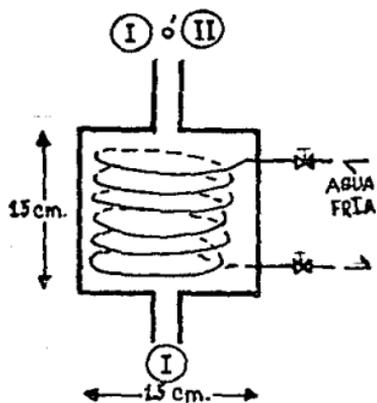
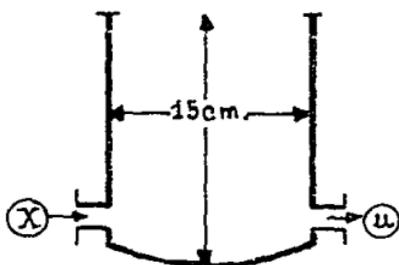


FIGURA 7
ESQUEMA RECIPIENTE



dia del tanque) es controlada mediante un arreglo formado por una válvula de compuerta de media pulgada (i), una válvula reguladora de presión de media pulgada (j), una válvula de aguja de media pulgada (k), un termómetro bimetalico de 0° a 300°C (no. V) y un manómetro de 0 a 4 kg. cm⁻² (no. IV). Además, al inicio de la entrada del vapor se encuentra un filtro o strainer, tipo "Y" (no. III). A la salida del condensado (en la parte inferior del tanque) se encuentra instalada una trampa de vapor termostática (no. VI).

En los condensadores (A) existen unos pequeños serpentines (3 tipo g y 3 tipo h) que condensan, ya sea, los vapores del destilado, o bien, una pequeña porción de la mezcla que está ebullendo y así poder ser analizada como residuo líquido, como se observa en la FIGURA 3. Ellos son 2 serpentines y cada uno está formado por una línea de cobre de media pulgada (I), de 10 cm. de diámetro, ocupando un espacio de 15 cm. con 6 vueltas, y llevan en su interior agua como enfriante. Tanto a la entrada como a la salida de cada serpentín se encuentra una válvula de compuerta identificada con las letras n, o; l, n; respectivamente.

Los CONDENSADORES (A) son recipientes cilíndricos de cobre de 15 cm. de diámetro por 15 cm. de altura y cada uno tiene un serpentín (3 tipo g y 3 tipo h) en su interior, como se aprecia en la FIGURA 6; se localizan a la salida del destilado o del líquido residual. Son identificados con las letras p, q; y están unidos al tanque por una línea de cobre.

Para poder recolectar tanto el destilado como el residuo existen unos RECIPIENTES (5) cuya finalidad es obtener la solución, y posteriormente, analizarla. Estos recipientes (r, s) son de cobre, miden 15 cm. de diámetro por 15 cm. de altura, como se muestra en la FIGURA 7; y, cada uno tiene un indicador de nivel que es un tubo de vidrio en forma de U (no. X) para saber la cantidad del producto obtenido. Además, contienen una válvula de compuerta para retirar la solución o el producto, denotados como u, v; como se ve en la FIGURA 3. También sirve para recoger todo el líquido re

sidual que se encuentra en el tanque (1) al terminar la operación, se identifica con la letra s.

Existe otro recipiente denotado con la letra t que tiene la función de recoger todo el líquido condensado con el vapor del serpentín (3, tipo f) después de pasar por una trampa de vapor termostática (no. VI); para comprobar a que temperatura sale y conocer el flujo del vapor de la caldera que se ocupa en determinado tiempo en este serpentín. Tiene un indicador de nivel similar al de los otros recipientes y una válvula de compuerta para descargarlo, z, como se puede ver en la FIGURA 3.

V - MEZCLA A DESTILAR.

El sistema que se va a destilar es la solución no ideal ETANOL - AGUA porque los componentes no son de alto costo, son de gran disponibilidad comercial, no afectan por corrosión al equipo, sus índices de refracción están muy separados entre sí al igual que sus puntos de ebullición (el del etanol es mayor que el del agua), con lo que, se puede aplicar la parte teórica y experimental de una manera segura y confiable.

VI - DESCRIPCION DE OPERACION DEL EQUIPO UTILIZADO.

Todas las letras que aparecerán entre paréntesis en este inciso se refieren a la designación que se les dió en el diseño del equipo.

Antes de iniciar la operación es necesario:

- El equipo debe estar perfectamente limpio, tanto en el interior como en el exterior,
- Cerciorarse que la válvula de salida (d, e) esté en el sentido correcto para iniciar la operación,
- Preparar la mezcla que se va a destilar, y tomar una muestra de ella para analizarla, posteriormente,

- Suministrar esta mezcla a la olla vaporizadora (1), a briendo la válvula de la alimentación, a. Abrir el juego de válvulas de nivel (b, c) para controlar el volumen de la mezcla, con el indicador de nivel (no. VII),
- Una vez obtenido el volumen deseado, el cual, siempre debé cubrir el serpentín (3, tipo f), se cierra la válvula de la alimentación, a, y se abre el arreglo de válvulas (i, j, k), para la entrada de la corriente de vapor de la caldera,
- Abrir las 4 válvulas (n, o; l, m) para dar paso al agua en los serpentines (3 tipo g, 3 tipo h) colocados en el interior de los condensadores (4).

El calor que se suministra a la olla vaporizadora (1) es por medio del vapor de la caldera, el cual recorre todo el serpentín (3, tipo f) y al salir de la olla vaporizadora pasa por una trampa de vapor (no. VI) con el fin de mezclar los vapores que pudiesen quedar en el tubo con el líquido, este líquido se recoge en un recipiente (5t), y posteriormente, se desecha. Si se mide la cantidad de líquido que se obtiene en un minuto y se establece una relación en función del tiempo que dura la operación, se puede conocer la cantidad de vapor utilizado durante toda la destilación.

El serpentín que lleva en su interior el vapor de la caldera hace que la mezcla se caliente hasta alcanzar la ebullición. Esto sucede siempre y cuando el serpentín esté totalmente cubierto con esta solución, de lo contrario, este calor se disiparía y la mezcla no alcanzaría una ebullición perfecta; dando como resultado, menor eficiencia del equipo.

En el momento en que la mezcla ebulle, los vapores agcienden a través de todo el equipo y llegan al condensador (4p) donde al ser enfriados con agua se condensan totalmente.

Los serpentines (3 tipo g, 3 tipo h) colocados en los condensadores (4) llevan en su interior agua a la temperatura ambiente, en lugar de vapor. Esto tiene la finalidad de

absorber el calor del vapor destilado y así poder condensarlo en líquido a la temperatura ambiente, sin variar su composición durante este lapso. Posteriormente, se toma una muestra de dicho líquido.

A continuación, se indican los pasos a seguir en la experimentación:

1. Se inicia la operación del equipo y se toma una muestra de la alimentación inicial, x_0 ó x_p ,
2. Es necesario esperar a que la mezcla ebulle para continuar con la toma de muestras. Debe verificarse constantemente la temperatura y la presión en los instrumentos correspondientes, (no. VIII y no. IX),
3. El etanol ebulle aproximadamente a la temperatura de 72°C , cuando se registre dicha temperatura en el termómetro (no. VIII) se toma una muestra del destilado y se abre la válvula (e) para tomar una muestra del líquido residual, para que ambas puedan ser analizadas para determinar la composición mediante el η y los $^{\circ}\text{G.L.}$,
4. Se toman varias muestras tanto del destilado como del residuo líquido durante varios intervalos de tiempo hasta que la composición del destilado haya variado notablemente, las cuales, también serán analizadas para determinar la composición mediante el η y los $^{\circ}\text{G.L.}$

Una vez obtenidos los datos experimentales y terminada la operación, se procederá a vaciar el equipo mediante la apertura de la válvula de salida (d); se cierran todas las válvulas que estén abiertas (i, j, k, b, c, n, o, l, m) y se vacían los recipientes (5), mediante la apertura de las válvulas (u, v, z). Posteriormente, se limpiará todo el equipo.

Si los datos obtenidos en la destilación no son buenos se puede repetir el procedimiento, o bien, regresar lo obtenido en los recipientes (5) a la olla vaporizadora (1), e iniciándose nuevamente el proceso. Así, se aumenta la pureza del producto.

VII - ESQUEMA DE LA TABULACION
DE LOS DATOS OBTENIDOS.

FLUJO VOLUMETRICO DE LA ALIMENTACION (P)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
INDICE DE REFRACCION DE LA ALIMENTACION (η)	
GRADOS GAY-LUSSAC DE LA ALIMENTACION ($^{\circ}\text{G.L.}$)	
FRACCION EN PESO DE LA ALIMENTACION (x_P)	
FLUJO VOLUMETRICO DEL VAPOR DE LA CALDERA (Q)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
FLUJO VOLUMETRICO DEL DESTILADO (D)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
FLUJO VOLUMETRICO DEL LIQUIDO RESIDUAL (W)	$\frac{\text{litros}}{\text{minuto}}$
PRESION DE OPERACION (P)	$\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$
TIEMPO DE OPERACION (t)	hora

MUESTRA	1	2	3	4	5
T (°C)					
P ($\frac{kg}{cm^2}$)					
INDICE DE REFRACCION DESTILADO (η_D)					
°G.L. DEL DESTILADO					
FRACCION EN PESO (x_D)					
INDICE DE REFRACCION LIQ. RESID. (η_W)					
°G.L. DEL LIQ. RESID.					
FRACCION EN PESO (x_W)					
TIEMPO (minutos)					
VOLUMEN DEL TANQUE (litros)					

VIII - CUESTIONARIO.

1. ¿ Qué es la destilación diferencial ?
2. ¿Cuál es el efecto neto en la transferencia de masa que se produce en la destilación diferencial ?
3. Explique el proceso de la destilación diferencial por medio de un diagrama T vs. x, y^* ?
4. En esta operación existe algún tipo de reflujo, ¿ si o no ? y ¿ por qué ?
5. ¿Cuál es la ecuación de Rayleigh ?
6. Si la volatilidad relativa permanece constante durante toda la operación, ¿ cómo varía la estructura de la ecuación de Rayleigh ?
7. Si las concentraciones x, y^* obedecen a la ley de Henry, ¿ cómo se transforma la ecuación de Rayleigh ?
8. ¿ En qué se usa este tipo de destilación ?
9. ¿ Qué ventajas y desventajas ofrece la destilación diferencial ?
10. ¿ Por qué se usa el equipo de cobre ?
11. ¿ Por qué se propone una solución de etanol con agua en esta práctica ?
12. ¿ Qué es un alambique ? ¿ Qué partes lo componen ?

IX - ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Para el análisis de estos datos se sugiere seguir el esquema que a continuación se presenta:

1. Presente la información experimental en forma tabular,
2. Calcule las fracciones mol del líquido residual, con ayuda de la curva de calibración: η vs. x y y^* los °G.L.,
3. Encuentre las composiciones del vapor en equilibrio con el líquido residual, en un diagrama x vs. y^* ,
4. Calcule el Área bajo la curva de la integral de la ecuación de Rayleigh,
5. Calcule el flujo molar de la alimentación, del líquido residual y del destilado y compárelas con las obtenidas experimentalmente,
6. Elabore conclusiones y recomendaciones.

X - DISTRIBUCION DE ACTIVIDADES.

A continuación, se sugiere la distribución del tiempo en el desarrollo de la práctica.

Preparación del equipo: 25 minutos.

La estimación del tiempo es a partir de que el equipo es té listo para ser operado, y lleno con la mezcla que se va a separar, por lo que la preparación consistirá en calentar la mezcla hasta que se alcance la ebullición.

Es conveniente iniciar la práctica con la preparación del equipo, de tal forma, que mientras se alcanza la ebullición en el tanque, se pueda aplicar un examen de conocimientos a los alumnos de esa materia.

Aplicación del examen: 25 minutos.

Desarrollo de la práctica: 60 ó 70 minutos.

X - BIBLIOGRAFIA.

- BALZHISER, R. E. y SAMUELS, M. R.: Termodinámica Química para ingenieros. Edit. Prentice - Hall Internacional, S. A., 1a. edic., 1980, España.
- FOUST, S. A., WENZEL, A. L., CLUMP, W. C., MAUS, L., y ANDERSEN, B. L.: Principios de operaciones unitarias. Edit. C.E.C.S.A., 1a. edic., 1978, México.
- OCON, J. y TOJO, B. G.: Problemas de Ingeniería Química, Tomo I. Edit. Prentice-Hall Internacional, S. A., 3a. edic., 1980, Madrid, España.
- PERRY, H. R. y CHILTON, H. C.: Chemical Engineer's Handbook. Mc. Graw-Hill, Co., 5a. edición, 1979, U. S.A.
- SAWISTOWSKI, H. y SMITH, W.: Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de masa. Edit. Alhambra, S. A., 1a. edic., 1967, España.
- TREYBAL, E. R.: Operaciones de transferencia de masa. Edit. Mc. Graw-Hill, S. A., 2a. edic., 1980, Méx.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

En conclusión, la eficiencia de este equipo es baja pero se puede mejorar agregándole una columna de rectificación.

Los usos que tiene este aparato son innumerables, porque lo pueden ocupar tanto los alumnos de la carrera de Ingeniería Química como los alumnos de otras carreras de la Escuela de Química.

Para poder comprobar todos los conocimientos teóricos se recomienda usar el sistema no ideal ETANOL - AGUA.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

" BIBLIOGRAFIA "

1. BADGER, L. W. y BANCHERO, J. T.: Introducción a la Ingeniería Química. Edit. Mc. Graw-Hill, S. A., 3a. edic., 1979, México.
2. BALZHISER, R. E. y SAMUELS, M.R.: Termodinámica Química para ingenieros. Edit. Prentice-Hall Internacional, 2a. edic., 1980, España.
3. BAUSCH & LOMB: ABBE - 3L Refractometer, Operator's Manual. Bausch & Lomb Incorporated, 1980, Rochester, New York, U.S.A.
4. BROWN, C. G.: Operaciones básicas de la Ingeniería Química. Edit. Marín, S. A., 3a. edic., 1965, Barcelona, España.
5. CASTELLAN, G. W.: Físicoquímica. Edit. Fondo Educativo Interamericano, S. A., 2a. edic., 1982, México.
6. COULSON, J. M. & RICHARDSON, J. F.: Chemical Engineering, Volume 2. Edit. Mc. Graw-Hill, S. A., 3a. edic., 1978, U.S.A.
7. DIAZ, M. M.: Análisis y resolución de problemas frecuentes en destilación auxiliado por microcomputadoras en lenguaje BASIC. Tesis profesional, Escuela de Química, Universidad La Salle, 1985, México.
8. FOUST, S. A., WENZEL, A. L., CLUMP, W. C., MAUS, L. y ANDERSEN, B. L.: Principios de operaciones unitarias. Edit. C.E.C.S.A., 1a. edic., 1978, México.
9. GEANKOPLIS, C. J.: Procesos de transporte y operaciones unitarias. Cía. Edit. Continental, S. A., 1a. edic., 1982, México.

10. GILLILAND, E. R., WALKER, W. H., LEWIS, W. K. y Mc. ADAMS, W. H.: Chemical Engineering Series, Principles of Chemical Engineering. Mc. Graw-Hill Co., 3a. edic., 1937, U.S.A.
11. GONZALEZ, H. A. y VALIENTE, E. A.: Laboratorio de Transferencia de Masa. Facultad de Química, U.N.A.M., 1984, México.
12. HENLEY, J. E. y SEADER, D. J.: Equilibrium - Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, 1981, New York, U.S.A.
13. HIMMELBLAU, D. M.: Principios y cálculos básicos de la Ingeniería Química. Cía. Edit. Continental, S. A., 2a. edic., 1981, México.
14. HOLLAND, D. C.: Fundamental of Multicomponent: Distillation. Mc. Graw-Hill, Co., 1a. edic., 1981, U. S.A.
15. KERN, D. Q.: Procesos de transferencia de calor. Cía. Edit. Continental, S. A., 1a. edic., 17a. reimp., 1984, México.
16. KING, J. C.: Procesos de separación. Edit. Reverté, S. A., 1a. edic., 1980, España.
17. KIRTH, R. E. & OTHMER, D. P.: Enciclopedia de la Tecnología Química, Tomo VI. Edit. Hispano - Americana, 2a. edic., 1962, México.
18. KIRSCHBAUM, Dr. E.: Distillation and Rectification. Chemical Publishing, Co., Inc., 2a. edic., 1975, New York, U.S.A.
19. McCABE, L. W. y SMITH, C. J.: Unit Operations of Chemical Engineering. Mc. Graw-Hill, Co., 4a. edic., 1980, U.S.A.
20. McCORMACK, H.: The Applications of Chemical Engineering. Van Nostrand Co. Inc., 1a. edic., 1947, N. Y., U.S.A.

21. MARQUEZ, B. E. E.: Diseño de una práctica sobre destilación en columnas empacadas para el Laboratorio de Ingeniería Química. Tesis Profesional, Escuela de Química, U.L.S.A., 1986, México.
22. NORMAN, W. S.: Absorption, Distillation and Cooling Towers. Longmans, Co., 1a. edic., 2a. reimp., 1962, England, G. B.
23. NORRIS, S. R.: Chemical Process Industries. Mc.Graw-Hill, Co., 3a. edic., 1972, U.S.A.
24. OCON, G. J. y TOJO, B. G.: Problemas de Ingeniería Química, Tomo I. Edit. Prentice-Hall Internacional, S. A., 3a. edic., 1980, Madrid, España.
25. OCON, J. y VIAN, A.: Elementos de Ingeniería Química. Edit. Aguilar, S. A., 5a. edic., 3a. reimp., y 1976, Madrid, España.
26. PAVLOV, ROMANKOV y NOSKOV: Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en tecnología química. Edit. Mir, 1a. edic., 1981, Moscú, U.R.S.S.
27. PECSOK, L. R. y SHIELDS, D. L.: Métodos modernos de análisis químico. Edit. Limusa, S. A., 1a. edic., 1977, México.
28. PERRY, H. R. y CHILTON, R. C.: Chemical Engineer's Handbook. Mc. Graw-Hill, Co., 5a. edic., 1979, U.S.A.
29. PONCELIS, B. F.: Estudio de una columna de rectificación intermitente para la separación de una mezcla alcohol-agua. Tesis Profesional, Facultad de Química, U.N.A.M., 1970, México.
30. RASE, H. P.: Piping Design for Process Plants. John Wiley & Sons, Inc., 2a. edic., 1963, New York, U.S.A.
31. RAYLEIGH, Lord: On the Distillation of Binary Mixtures. Phil. Mag., 1902, U.S.A.

32. REID, G. R., PRAUSTNITZ, M. J. y SHERWOOD, K. T.: The properties of gases and liquids. Mc. Graw - Hill, Co., 3a. edic., 1972, U.S.A.
33. SAWISTOWSKI, H. y SMITH, W.: Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de masa. Edit. Alhambra, S. A., 1a. edic., 1967, España.
34. SCHMIDT, R.: Manual práctico del equipo de plantas químicas. Edit. Bellaterra, 2a. edic., 1980, Madrid, España.
35. SMITH, M. J. y VAN NESS, C. H.: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Mc. Graw-Hill, Co., 3a. edic., 1975, U.S.A.
36. SKOOG, A. D. y WEST, M. D.: Análisis Instrumental. Nueva Edit. Interamericana, S. A., 3a. edic., 1985, México.
37. TIMMERMANS, S.: The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solution, Tomo II. Interscience Publishers, Inc., 2a. edic., 1959, N. Y., U.S.A.
38. TREYBAL, E. R.: Operaciones de transferencia de masa. Mc. Graw-Hill, Co., 2a. edic., 1980, México.
39. ULRICH, G. D.: Diseño y economía de los procesos de Ingeniería Química. Nueva Edit. Interamericana, S. A., 1a. edic., en español, 1986, México.
40. VAN WINKLE, M.: Chemical Engineering Series, Distillation, Tomo II. Mc. Graw-Hill, Co., 2a. edic., 1967, U. S. A.
41. VILLALOBOS, E. B. O.: Diseño de un aparato para el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad La Salle para realizar prácticas sobre transferencia de calor en recipientes con serpentines. Tesis Profesional, Escuela de Química, U.L.S. A., 1985, México.