



3

Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Química

PRINCIPALES FACTORES INVOLUCRADOS
EN EL DISEÑO DE PROCESO DE UNA
PLANTA DE ALCOHOL ISOPROPILICO

305

ANDRES MILLA LOPEZ

INGENIERIA QUIMICA

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Reservada
AÑO 1976
EBCA
EBC

297



QUING.

Jurado asignado originalmente según el tema.

Presidente: Prof. Ernesto Ríos Montero.
Vocal: Prof. Carlos Doorman Montero.
Secretario: Prof. Antonio Frías Mendoza.
1er. Suplente: Prof. Jorge Martínez Montes.
2do. Suplente: Prof. Gerardo Bazan Navarrete.

y la posición ??

Sitio donde se desarrolló el tema:

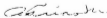
Instituto Mexicano del Petróleo.

Sustentante:



Andrés Millá López.

Asesor del tema:



Ing. Antonio Frías Mendoza.

A MIS PADRES COMO AGRADECIMIENTO
A TODOS SUS ESFUERZOS.

A MIS HERMANOS.

A MIS ABUELOS.

A FIORELLA.

"un día dije sí, y fué para toda la vida"

A LA FAMILIA ARIENTI

VILLEGAS

Mi sincero agradecimiento al
Ing. Miguel A. Ibarra R. por su
valiosa ayuda durante el desarrollo
del presente trabajo.

I N D I C E

Introducción.	1
1. Aspectos generales del Alcohol Isopropílico.	
1.1 Propiedades físicas y químicas.	4
1.2 Especificaciones y Normas.	13
1.3 Embarque y Manejo.	15
1.4 Toxicología.	17
1.5 Usos.	19
1.6 Aspectos Económicos. Producción y Demanda.	22
2. Procesos existentes para la producción de Alcohol Isopropílico.	
2.1 Proceso Ellis.	30
2.2 Proceso Deutsche Texaco AG.	34
2.3 Proceso Veba-Chemie West GMBH.	39
2.4 Proceso BP Chemicals (U.K.) Ltd. Stone & Webster Engineering Corp.	43
2.5 Proceso Tokuyama Soda Ltd.	47
3. Principales factores involucrados en el diseño de proceso de una planta de Alcohol Isopropílico.	
3.1 Sección de Reacción.	54
3.2 Columna Azeotrópica.	66
3.3 Sección de Purificación.	77
4. Análisis.	106
5. Conclusiones.	110
6. Apéndices.	114
Bibliografía.	142

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo versará fundamentalmente sobre el análisis de los principales factores a considerar en el diseño de proceso de una planta productora de alcohol isopropílico.

Dentro de este análisis se hará una comparación entre los diferentes procesos existentes hasta la fecha para la fabricación de este producto químico, estudiándose con más detalle el proceso que se considere más adecuado.

Por otro lado, se tocarán también aspectos de carácter general sobre el producto, tales como: usos, propiedades físicas y químicas, y aspectos de carácter económico.

1. ASPECTOS GENERALES DEL ALCOHOL ISOPROPILICO.

1.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

El alcohol isopropílico se fabrica con diferentes características, para desnaturalizar, de 91% de pureza y con características adecuadas para la industria de la perfumería. Se puede deshidratar más fácilmente que el alcohol etílico; una breve digestión en sosa cáustica y destilaciones subsiguientes dan alcohol anhidro que destila a 82,4°C .

El alcohol isopropílico, 2-propanol (I.U.P.A.C.), dimetil carbinol, "isopropanol" (nombre no aceptado en la nomenclatura sistemática porque combina el sufijo -ol de la nomenclatura de Ginebra, con un nombre de hidrocarburo ramificado en lugar de un nombre de hidrocarburo de cadena recta), tiene

la fórmula $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ y su peso molecular es de 60.09 una. Es el más sencillo de los alcoholes secundarios, es un líquido incoloro e inflamable, muy parecido en sus propiedades físicas al alcohol etílico, pero distinto en algunas de sus propiedades químicas. El alcohol isopropílico puede sustituir al alcohol etílico en muchas de sus aplicaciones, por ejemplo como disolvente y anticongelante.

Las propiedades más importantes del alcohol isopropílico se encuentran en la Tabla 6.1.1 del Apéndice correspondiente.

El alcohol isopropílico es completamente miscible con el agua y con todos los disolventes comunes oxigenados, así como con disolventes orgánicos. Forma una mezcla de punto de punto de ebullición constante con el agua, la cual contiene - 91.32% de alcohol isopropílico en volumen, 87.7% en peso. Esta mezcla azeotrópica binaria tiene las siguientes características:

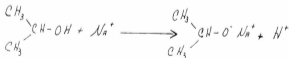
Temp. de ebullición	80.2°C (760 mmHg)
Densidad $_{20}^{20}$	0.818 g/cm ³
n_D^{20}	1.37685
Viscosidad $_{25^\circ\text{C}}$	2.106 cps.
Punto de inflamación	17.2°C
Coefficiente de dilatación cúbica	0.001062 /°C

El alcohol isopropílico forma mezclas binarias de puntos de ebullición constante (azeótropos), con muchos compuestos. Véase Tabla 6.1.2. del Apéndice.

Se conocen mezclas ternarias de punto de ebullición constante, las cuales contienen alcohol isopropílico. Algunas de ellas, como las que figuran en la Tabla 6.1.3, contienen agua y por condensación forman un sistema difásico que se aprovecha para la deshidratación industrial del alcohol isopropílico. La composición de algunos de estos sistemas difásicos es mostrada en la Tabla 6.1.4 .

En su comportamiento químico, el alcohol isopropílico es semejante, en muchos aspectos, a otros alcoholes, particularmente a los monohidroxilalcoholes de bajo peso molecular. Por ejemplo, el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo se reemplaza cuando se trata al alcohol con metales activos o con los reactivos de Grignar en condiciones apropiadas; también se reemplaza al tratar al alcohol con los haluros de hidrógeno o con tri- o penta- haluros de fósforo. Se forman ésteres con los ácidos sulfúrico y nítrico.

Reacción con un metal activo:

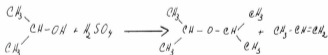


Reacción con haluros:



Como con el alcohol etílico y otros alcoholes monovalentes (excepto el metílico), hay deshidratación del alcohol al calentarlo en presencia de los ácidos sulfúrico, fosfórico o bencensulfónico en concentraciones convenientes y condiciones adecuadas. Los productos de esta reacción son éter isopropílico y propileno. Puesto que el alcohol isopropílico es un alcohol secundario la deshidratación se efectúa con mayor facilidad que la del alcohol etílico, que es un alcohol primario.

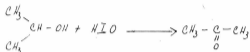
Reacción:



Los agentes oxidantes enérgicos convierten el alcohol a acetona, y si la oxidación continúa, se forman dióxido de carbono, ácido oxálico y ácido acético. Otra manera de for-

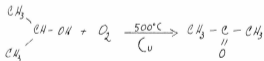
mar acetona es haciendo reaccionar el alcohol isopropílico con ácido hipoyodico, es decir, practicandole la prueba del yodoformo.

Reacción:



El ácido crómico, en condiciones rigurosamente controladas, se utiliza para la determinación cuantitativa del alcohol isopropílico en mezclas, mediante su oxidación a acetona, la cual se destila y se mide. La oxidación del alcohol isopropílico a 370°-800°C con aire sobre catalizadores metálicos, como las aleaciones de cobre o cobre mismo, es un proceso que se utiliza para la fabricación de acetona.

Reacción:



La deshidrogenación de los alcoholes secundarios, como el isopropílico, a compuestos con cetona es una reacción endotérmica.

mica reversible. Por lo que las temperaturas altas favorecen la formación de cetonas. A temperaturas por encima de 300°C la deshidrogenación se efectúa rápidamente si se emplean catalizadores adecuados. En presencia de aire o de oxígeno, la reacción puede llevarse a cabo exotérmicamente.

Una combinación de los procesos de deshidrogenación endotérmica y de oxidación exotérmica ha servido en ciertos casos para regular la temperatura. Se han propuesto varios catalizadores para cada tipo de reacción. Ciertas aleaciones de cobre, como las que contienen zinc, son superiores al cobre en duración y acción selectiva. Generalmente se hace uso de promotores junto con los catalizadores, para mejorar la conversión por paso, y la selectividad; para este fin se usan los óxidos de zinc, torio, cerio o circonio con cobre reducido sobre piedra pómez. Se aconseja el uso de un óxido difícilmente reducible de un metal deshidrogenante con catalizador es de cromito de cobre y cadmio. La acción deshidratante de ciertos óxidos, como los de zinc o uranio, es restringida por una sal o un óxido de carácter más ácido, por ejemplo: el sulfato de zinc puede incorporarse al óxido de zinc para este objeto. El uso de una sal hidrosoluble de un metal alcalino, como el carbonato de sodio con el catalizador, impide la deshidratación del alcohol hasta la olefina

Una reacción importante del alcohol isopropílico para usos industriales, es su condensación con varios compuestos

aromáticos para formar derivados isopropilados tales como el cumeno (isopropilbenceno), los cimenos (isopropiltoluenos), timol (3-p-cimenol), e isopropil fenoles. Para efectuar estas reacciones es necesario un agente condensante enérgico como el ácido sulfúrico. Se cree que el alcohol isopropílico puede ser como fuente de propileno en la condensación pues se sabe que las olefinas se condensan con los compuestos aromáticos para dar productos alquilados.)

Berthelot en el año de 1855 descubrió la formación de alcoholes secundarios por reacción de la correspondiente olefina con el ácido sulfúrico, seguida de la hidrólisis del ácido alquilsulfúrico resultante. En su trabajo sobre el alcohol isopropílico investigó, entre otras cosas, la velocidad de la absorción del propileno en ácido sulfúrico y el efecto de la temperatura en esta absorción. Trabajos subsiguientes demostraron que la velocidad de absorción del propileno era mucho mayor que la del etileno. Utilizando la reacción con el ácido sulfúrico, se acometió la primera fabricación industrial del alcohol isopropílico al final de la primera guerra mundial por la Melco. Chemical Co., mediante el proceso Ellis. El propileno contenido en los vapores de destilación del cracking térmico de fracciones del petróleo, exento de ácido sulfhídrico, se absorbe en ácido sulfúrico al 87% (d 1.8 15 - 20°C). Cuando la densidad de la solución ácida disminuye hasta 1.4, se diluye el producto con cuatro volúmenes de agua, se retiran

los polímeros que se separan en una fase superior y la solución restante se destila para la recuperación del alcohol. Mediante otra destilación, el alcohol se concentra en un azeótrope binario que contiene 91% de alcohol en volumen.

El proceso Ellis, mejorado, es actualmente empleado en menor proporción que antes, ya que en la actualidad se tiene la tendencia a emplear procesos que sugieren la oxidación directa del propileno para la obtención del alcohol isopropílico. Las reacciones fundamentales del proceso Ellis son las siguientes:



El propileno que se emplea en la fabricación del alcohol isopropílico deberá haber pasado antes por algún proceso que elimine el ácido sulfhídrico y los mercaptanos que pudiera contener. Los hidrocarburos de peso molecular elevado se

separan por destilación. El propileno concentrado (50% en mol o más), se absorbe en el ácido sulfúrico como primer paso en la fabricación del alcohol.

1.2 ESPECIFICACIONES Y NORMAS.

Existen en el mercado tres grados de alcohol isopropílico, de 91%, 95% y 99% en volumen y la calidad de cada uno de ellos es uniforme. Probablemente, la mayor diferencia reside en el olor, pues como en otros muchos productos químicos el menor vestigio de una impureza, demasiado pequeña para poderse medir o identificar, influye notablemente en el olor.

En la Tabla 6.1.5 del Apéndice correspondiente se dan las especificaciones típicas para las tres clases de alcohol isopropílico.

Los métodos analíticos y de ensayo para el control de calidad del alcohol isopropílico son los procedimientos D268-

48 de ASTM. Los fabricantes emplean ensayos especiales para medir y controlar el olor que tiene debido a la presencia de impurezas.

El alcohol que tiene menos olor es el que se considera de mejor calidad. Usualmente la riqueza se determina valiéndose de la tabla de densidades.

1.3 EMBARQUE Y MANEJO.

La denominación adecuada para el reconocimiento de embarque del alcohol isopropílico es la de "ISOPROPANOL", a pesar de que , como dijimos al principio es un nombre híbrido.

Por razón de su bajo punto de inflamación, (15°C), el Bureau of Explosives lo califica como "LIQUIDO INFLAMABLE", y como tal requiere de todos los mecanismos preventivos como etiquetas rojas de precaución en los envases en los que se transporta y letreros de "PELIGROSO" en los vagones y camiones.

Los recipientes que suelen emplearse para el transporte del alcohol isopropílico son latas de uno a cinco galones de capacidad, barriles de 55 galones, carros-tanque com con -

partimientos de 250 galones y capacidad total de 4500 galones y carros-tanque con compartimientos de 2000 galones y capacidad total de 4000, 6000, 8000 y 10000 galones.

En el manejo del alcohol isopropílico se deben tomar las precauciones normales que rigen para los líquidos orgánicos, con presión de vapor y puntos de inflamación parecidos.-

El fuego y la explosión son los principales riesgos en el manejo del alcohol, isopropílico. Por consiguiente, hay que vigilar que no haya llamas u otros medios de ignición cerca de donde se maneja o almacena el alcohol. También se debe contar con un buen sistema de ventilación con el fin de evitar la acumulación de concentraciones explosivas del alcohol en el aire.

1.4 TOXICOLOGIA.

El alcohol isopropílico, al ser ingerido por el ser humano, se absorbe rápidamente en el tubo digestivo y se difunde a los tejidos; una parte se transforma en acetona, que puede descubrirse en el aliento a los 15 minutos y en la orina una hora después de la ingestión. El alcohol isopropílico desaparece de la sangre a través de los órganos de excreción, en un tiempo variable, según la eficacia funcional de estos órganos.

Numerosos ensayos han demostrado que no causa daño a la piel de los animales de ensayo o del hombre y no hay pruebas, por lo tanto, de irritación o absorción cutánea.

En experimentos con ratas, conejos y perros, el alcohol isopropílico se ha mostrado algo más tóxico que el alcohol etílico, tanto por ingestión como por inyección intravenosa.

El alcohol isopropílico administrado al hombre en cantidades equivalentes a 15 ml de alcohol puro durante varios días ha resultado inocuo. Algunos pacientes se han quejado de cefalalgia, pero sin excitación mental ni otros efectos.

Por la toxicidad relativa de los alcoholes isopropílico y etílico, determinada mediante ensayos en animales y por las concentraciones de alcohol en la sangre de individuos fallecidos por alcoholismo agudo, se deduce que la ingestión de 166 ml de alcohol isopropílico es mortal para el hombre. Es poco probable que pueda tolerarse esa cantidad en una dosis, dado que no produce euforia, tiene sabor amargo y es emético (produce vómito). Estos factores, junto con el efecto depresor de Sistema Nervioso Central, elimina la probabilidad de ingerir cantidades mortales del alcohol.

1.5 USOS.

El alcohol isopropílico tiene gran variedad de usos, por su semejanza con el alcohol etílico puede utilizarse en sustitución de él en muchos casos. Dado que el alcohol isopropílico no es potable, su fabricación y su venta están exentas de las cargas fiscales y de los controles gubernamentales que existen para el alcohol etílico.

La mayor parte de la acetona que se produce en los Estados Unidos, se obtiene por deshidrogenación del alcohol isopropílico. La acetona, además de sus numerosas aplicaciones industriales, puede servir como intermediario para la fabricación de cetena que se utiliza como fuente de anhídrido acético.

El cumeno, como el timol y los isopropil-fenoles son derivados importantes obtenidos por condensación del alcohol isopropílico con benceno, m-cresol y fenol respectivamente. Otros derivados importantes del alcohol isopropílico son el acetato de isopropilo, éster que se usa mucho como disolvente en fórmulas de lacas; los xantatos de isopropilo sustancias muy utilizadas en flotación y el éter isopropílico.

El alcohol isopropílico es un excelente disolvente de aceites, goma laca y algunas resinas sintéticas. Es por lo tanto un buen tensoactivo. Es un disolvente de alcaloides, proteínas y clorofila, y por esto se utiliza industrialmente para la extracción y purificación de dichas sustancias. Es un componente importante de las soluciones de nitrocelulosa para lacas, pues mejora la resistencia de estas.

El alcohol isopropílico es un agente deshidratante valioso, por ejemplo de la nitrocelulosa. Tiene una gran aplicación como anticongelante en combinación con el alcohol metílico, principalmente en la aviación y en la industria automotriz pues en el caso de esta última se mezcla con la gasolina para impedir la congelación del conducto y además contra el ahogo del motor ya que evita la congelación de la humedad del aire en el carburador.

En comparación con el alcohol etílico el isopropílico tiene una tensión superficial más baja, mayor poder disolvente de grasas y una acción mortífera más rápida sobre muchos -

gérmenes. También, se utiliza para frenos hidráulicos y como componente de desengrasadores, limpiadores y quita manchas; para secar objetos metálicos antes de someterlos a galvanoplastia. En tintas y aceites de secado rápido y como sucedaneo del alcohol etílico en la preparación de lociones, jabones y otros productos farmacéuticos.

1.6 ASPECTOS ECONOMICOS. PRODUCCION Y DEMANDA.

En México, el alcohol isopropílico es un producto con siderado como de petroquímica básica, por lo que el control del mismo está en manos de Petróleos Mexicanos. La primera planta de alcohol isopropílico en México se arrancó en el año de 1969 y se encuentra en la Refinería de Salamanca, Gto., La capacidad nominal de dicha planta es de 24,000 toneladas al año .

En la tabla que se muestra a continuación aparece la relación que ha existido desde 1970 a 1974 entre la producción de alcohol isopropílico y la de los demás productos petroquímicos en México.

Alcohol isopropílico vs. Productos petroquímicos.

AÑO	AIP/P.P.(\$)	AIP/P.P. (T/A)
1970	0.04	0.15
1971	0.15	0.43
1972	0.16	0.30
1973	0.17	0.28
1974	0.15	0.39

A pesar de que la producción de alcohol isopropílico en México no ha sido la esperada, se ha ido incrementando conforme pasa el tiempo. Los datos de producción, reportados por Petróleos Mexicanos (ton/año) indican lo antes mencionado. Ver Tabla 1.6.1.

Las ventas realizadas, en el país, han ido incrementándose como se puede observar en la Tabla 1.6.2

Se ha analizado la situación nacional para la producción y demanda del alcohol isopropílico, pero se considera importante el análisis de la situación de este producto, en el resto del mundo.

En los últimos años, y especialmente en la década de 1960 a 1970, los países desarrollados aumentaron su industria química y petroquímica y produjeron el sorprendente avance tecnológico que actualmente contemplamos.

Durante todo este tiempo se puede observar, en los movimientos de inventarios resultantes, periodos transitorios

notables que oscilaron, presentandose en los mercados situaciones de faltantes y excedentes alternadamente.

Estos periodos transitorios han ido atenuandose en tal forma que actualmente los movimientos de inventarios a que se hace referencia presentan un panorama bastante estable que permite establecer interrelaciones.

De la Tabla 6.1.6 a la 6.1.9 del Apéndice 6.1 se puede ver la relación entre los diferentes productos petroquímicos en México y en el mundo, tomando como base al benceno y a otros aromáticos básicos. Las tablas analizan fundamentalmente la producción en los siguientes países: Estados Unidos, Inglaterra, Alemania, Francia, Holanda y Bélgica.

La figura 1.6.1 muestra el aumento en la producción del alcohol isopropílico entre los años 1961 y 1970. En las tablas antes mencionadas se observan los siguientes consumos típicos de servicios auxiliares por tonelada de producto: 2.5 ton. de vapor/ ton. de producto, 150 m^3 , y 28 Kw-hr.

Por último y para recalcar la importancia que ha tenido el alcohol isopropílico se sabe que, ya desde 1940 ocupa un lugar importante dentro de la producción de compuestos petroquímicos en los Estados Unidos ya que durante los siguientes 10 años la producción del alcohol varió de 128 millones de litros hasta más de 500 millones. Así se tiene que:

Alcohol de 99% en volumen.

AÑO	PRODUCCION (MMl)	US \$/Gal	PRODUCCION (MMlb)
1948	128	0.45	834.33
1949	105	0.29	688.33
1950	133	0.35	866.00
1951	146	0.47	950.00
1952	125	0.43	816.00

En la década de 1960 a 1970 el precio promedio del alcohol isopropílico fué de 0.44 US \$/Gal, y para los años de 1971 a 1975 el precio subió de 0.49 US \$/Gal a 0.80 US \$/Gal. Este último dato fué el que se tuvo en Diciembre de 1975.

TABLA 1.6.1 Producción de alcohol isopropílico en México.

AÑO	TON. (Métricas)
1969	-----
1970	3,008
1971	9,188
1972	7,107
1973	7,527
1974	11,765

TABLA 1.6.2 Ventas nacionales de alcohol isopropílico.
(Millones de pesos.).

AÑO	Millones de \$
1969	-----
1970	5.0
1971	22.0
1972	27.1
1973	31.5
1974	46.7

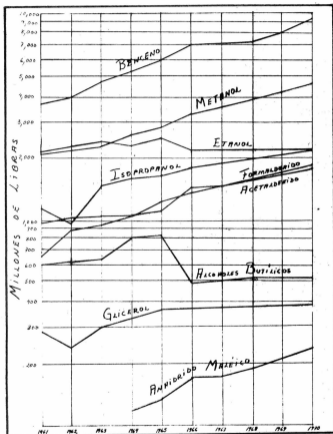


Fig. 1.6.1 Producción Mundial de Productos Petroquímicos.

2. PROCESOS EXISTENTES PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOL
ISOPROPILICO.

En este capítulo se describirán los procesos más importantes que existen hasta la fecha para producir alcohol isopropílico.

En base a lo anterior se decidirá que proceso es el que resulta más adecuado para estudiar con más detalle, las partes fundamentales del mismo, desde el punto de vista de diseño del proceso.

Para decidir que proceso es el más conveniente se tomará en cuenta el tipo y número de equipos que se requieren en cada caso, ya que esto dará como resultado el monto de la inversión así como los costos de operación necesarios.

2.1 PROCESO ELLIS.

Este proceso , uno de los más antiguos, consiste en lo siguiente: el ácido sulfúrico concentrado y el propileno se alimentan a un absorbedor que opera a varias atmosferas de presión. La mayor parte del propileno se fija por absorción y el gas agotado, después de lavarse con sosa cáustica puede usarse como gas combustible o en otros procesos. El calor de la reacción se elimina pasando por un enfriador con agua una cantidad suficiente del extracto (sulfato mono- y di- isopropílico) para mantener el nivel de temperatura deseado. El extracto se lleva a un mezclador, en donde es diluido con agua para efectuar una hidrólisis. Del mezclador la solución diluida pasa al

generador, donde, por medio de vapor de baja presión, se separa el alcohol de la solución ácida. Este ácido diluido, libre del alcohol y de los sulfatos de isopropilo, sale por la parte inferior del generador y se concentra al grado conveniente para alimentar al absorbedor. Los vapores del alcohol pasan por una torre de lavado, en donde el dióxido de azufre y el ácido arrastrados se eliminan por medio de sosa cáustica. Después se condensan los vapores neutralizados (dulces) y el destilado se bombea a un tanque de almacenamiento.

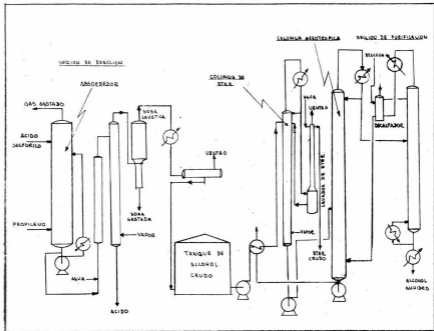
El alcohol crudo, que contiene de 45 a 55% en volumen de alcohol isopropílico, algo de éter isopropílico, agua y un pequeño porcentaje del hidrocarburo original, se bombea desde el tanque de almacenamiento al sistema de purificación que consta de tres columnas fraccionadoras, las cuales operan a una presión ligeramente superior a la atmosférica. En la primera columna, columna del éter, el éter se separa del alcohol y del agua pasando por un lavador donde se elimina lo que pudiera llevar de alcohol. Luego, la mezcla de alcohol y agua pasa, de la columna de éter a la de alcohol, en donde se destila el azeótropo binario (91% en volumen de alcohol). El agua se extrae como producto de fondo de esta torre.

El alcohol de 91% se envía a la columna de deshidratación, donde por medio de un tercer componente se separa el agua del alcohol. Este elemento de extracción suele ser benceno o éter isopropílico. El éter etílico, que forma un azeó

tropo binario con el agua, también se usa en algunas ocasiones pero a presiones notablemente superiores a la atmosférica. El azeótropo ternario fluye, después de haber sido condensado, a un decantador, en donde forma dos fases: la superior rica en el tercer componente y alcohol, se refluja a la torre; en tanto que la capa inferior, que contiene la mayor parte de agua se envía a la columna concentradora de alcohol para recuperar el pequeño porcentaje de alcohol y el tercer componente disueltos. El alcohol isopropílico anhidro (99 % o más en volumen) ya como producto, se saca por los fondos de la torre, enfriándose hasta una temperatura adecuada para ser enviado finalmente a tanques de almacenamiento.

A causa de las condiciones altamente corrosivas existentes en la sección de alcohol crudo de la planta, es importante que los materiales de construcción sean resistentes al ácido sulfúrico a las diferentes concentraciones y temperaturas que el proceso requiere. Una vez que el alcohol ha pasado por el lavador con sosa, el acero es un material que resulta adecuado para los tanques, tuberías y columnas en el sistema de purificación. Sin embargo, a menudo se usa el cobre porque con él es más fácil la construcción de platos, condensadores y demás equipo de destilación. Por otro lado, con el cobre se simplifica el mantenimiento del equipo.

Figura 2.1.1 Diagrama de flujo de Proceso. Método Ellis.



2.2 PROCESO DEUTSCHE TEXACO AG.

La fabricación del alcohol isopropílico mediante este proceso, requiere de propileno líquido de 75 a 92% de pureza y de agua tratada.

El proceso consiste en la hidratación directa del propileno para la formación de alcohol isopropílico, la cual se lleva a cabo empleando una resina intercambiadora de iones como catalizador. El propileno líquido a alta presión, se mezcla con agua precalentada aprovechando la capacidad calorífica del agua para evaporar al propileno. En estas condiciones la mezcla de agua y propileno en forma de vapor (condiciones superiores a sus condiciones críticas), se alimenta por la par

te superior de un reactor de lecho fijo, de tal manera que esta fluye sobre una resina intercambiadora de iones, como se había mencionado antes, es el catalizador. Existe un gran intercambio iónico entre la fase líquida y la gaseosa cuando la temperatura es de 130 a 150°C y la presión se encuentra entre 60 y 100 atmósferas. La conversión del propileno se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



La mezcla resultante de la reacción, o sea, la formada por el alcohol, agua y el propileno que no reaccionó sale por el fondo del reactor y se envía a un separador de alta presión en el que se separan los vapores, (siendo estos fundamentalmente, propileno que no reaccionó), de la fase líquida en la que se encuentra el alcohol formado en la reacción. El líquido efluente de este separador, intercambia calor con el agua tratada (recirculada), antes de enviarse al separador de baja presión. Los vapores que se separan de este segundo separador se enfrían para tratar de condensar aquellas pequeñas cantidades de alcohol y agua que pudieran irse en esta fase; dicho condensado se recircula al separador de baja presión. El alcohol crudo que forma la solución de fondos, se neutrali

za por medio de un tratamiento con sosa cáustica, para enviarse a la torre de éter en la que se separa el dietiléter formado. Este sale por los domos de la torre y los fondos de la misma se envían a una segunda torre de destilación por cuyos domos se obtiene el azeótropo binario formado por el alcohol isopropílico y el agua, mientras que de los fondos se obtiene agua, la cual, después de un tratamiento, se recircula al reactor.

El siguiente paso es el de secar el alcohol, dicho secado se lleva a cabo agregando un tercer componente al azeótropo alcohol-agua, siendo éste benceno, con el que se forma un azeótropo ternario que se separa en dos fases. Por último, el alcohol se somete a un tratamiento con carbón activado.

Con este proceso se obtienen 1.24 toneladas de alcohol isopropílico por tonelada de propileno de 92% de pureza, en peso, alimentada al sistema. Se considera que existen las siguientes conversiones: una conversión del 94% en peso de propileno a alcohol isopropílico; 3.5% en peso del propileno se transforma en éter isopropílico; y un 2.5% del propileno no reacciona, este último porcentaje considera también las pérdidas que pudieran existir. En una sola corrida se transforma un 75%, dicho porcentaje está basado en el propileno que entra en la corriente de alimentación.

Una planta con una capacidad de 100,000 toneladas métricas por año implica una inversión de 7.6 millones de dóla-

res, y el personal que requiere consta de un supervisor y cuatro operadores. Los servicios auxiliares requeridos por planta, por tonelada métrica de isopropanol de 99% de pureza se encuentran en la Tabla 6.2.1. del Apéndice 6.2 .

El licenciador de este proceso es la Deutsche Texaco AG. a través de la Texaco Development Corp. o la Edeleanu-Gesellschaft mbH. , Frankfurt/Main.

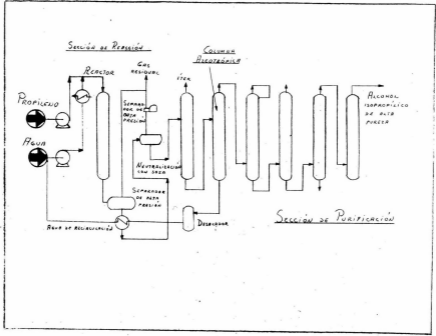


FIG. 2.2.1 Diagrama de flujo de proceso. Deutsche Texaco AG.

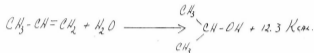
2.3 PROCESO VEBA-CHEMIE WEST GMBH.

El proceso de la compañía Veba-Chemie West GmbH, para la fabricación del alcohol isopropílico requiere de una corriente de propileno de 99% de pureza y de agua tratada. El alcohol se obtiene por medio de la hidratación directa del propileno. Como producto de la planta se obtiene alcohol isopropílico de 87.5% de pureza en peso, y alcohol absoluto.

La descripción del proceso es la siguiente: el propileno líquido y el agua se mezclan, se precalientan y se alimentan al reactor, el precalentamiento se lleva a cabo por medio de la corriente de gases que sale del reactor y con vapor de alta presión. La temperatura en el reactor está entre los

180° y los 260°C., mientras que la presión debe ser de 25 a 65 atmósferas.

La reacción que se verifica en el reactor, a las condiciones antes mencionadas es:



Los gases que salen junto con el alcohol formado del reactor (horno), se enfrían y las fases formadas se separan. Los vapores de esta separación se enfrían nuevamente con el fin de tratar de recuperar el alcohol que pudiera haberse ido con dicha corriente. El propileno que no reaccionó es recirculado. Los líquidos, que forman realmente el alcohol crudo, se mandan a una torre de destilación extractiva en la que por medio de agua, se le quitan las impurezas que llevan.

El alcohol isopropílico, ya sin impurezas, se envía a una segunda torre de destilación, de la que se obtiene el azeótropo binario alcohol isopropílico-agua, y por los fondos se obtiene agua, la cual se envía a la torre de destilación extractiva antes mencionada.

El alcohol isopropílico se seca por medio de un sistema de torres de destilación. Al azeótropo binario alcohol-agua se le agrega benceno, con el fin de secar al alcohol.

En la torre azeotrópica se obtiene, por el domo, una mezcla de alcohol-benceno-agua, la cual al ser condensada forma dos fases, una rica en benceno, la que se refluja a la torre azeotrópica y la otra rica en agua, de la cual se recupera el alcohol que lleva con-sigo.

Los servicios auxiliares requeridos por tonelada métrica de alcohol isopropílico se encuentran en la Tabla 6.2.2 del Apéndice correspondiente.

Se logra obtener el 97% del alcohol isopropílico formado. Una ventaja de este proceso es la de que se puede fabricar alcohol etílico con los mismos equipos, únicamente se requiere un pequeño aumento en la inversión; además no hay necesidad de cambiar el catalizador, sólo se requiere darle un pequeño tratamiento en la misma planta.

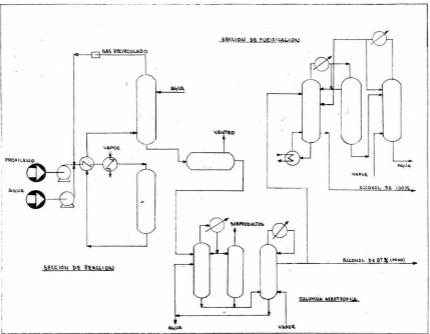


Fig. 2.3.1 Diagrama de flujo de proceso. Veba-Chemie West GmbH.

2.4 PROCESO BP CHEMICALS (U.K.) LTD. STONE & WEBSTER ENGINEERING CORPORATION.

Es un proceso para obtener alcohol isopropílico de 65% de pureza o más. Normalmente este producto es de 87% de pureza, en peso; pero puede ser concentrado hasta 99% agregando una unidad más de fraccionamiento.

La alimentación de propileno líquido, mezclado con hidrocarburos de recirculación, es absorbido en ácido sulfúrico de 75%, en una serie de reactores de tanque agitado para formar una solución de sulfato de di-isopropilo y sulfato ácido de isopropilo. La solución de hidrocarburos sulfatados es transformada en una solución ácida de alcohol isopropílico,

éter y polímero mediante una hidrólisis, la cual se lleva a cabo en los agotadores-hidrolizadores en presencia de agua de dilución. Los vapores se neutralizan con una solución de sosa cáustica para ser, posteriormente condensados.

El alcohol isopropílico crudo se alimenta a la torre de éter. Los vapores del domo de esta torre se condensan, - parte del líquido se utiliza como reflujo y parte se manda a un decantador para separar las dos fases líquidas formadas. La fase de menor densidad es rica en éter, mientras que la otra contiene principalmente agua y pequeñas cantidades de éter. La fase rica en éter se bombea a la sección de reacción.

Los fondos de la columna de éter se bombean a la torre de isopropanol para recuperar el alcohol isopropílico. El vapor de domos de esta torre es una mezcla de alcohol isopropílico y agua (87% de alcohol). El polímero se obtiene como un producto secundario y se manda a almacenamiento. Los fondos de esta torre son fundamentalmente agua con cantidades mínimas de alcohol isopropílico.

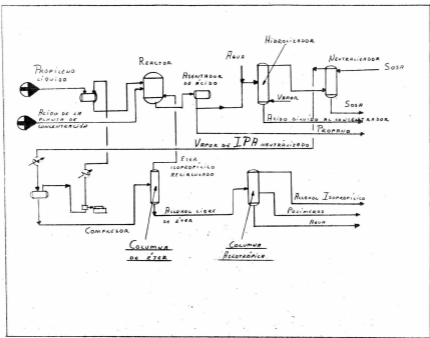
La sulfonación del propileno ocurre a una presión de 300 a 400 psig. Todos los demás equipos, a excepción del tanque de alimentación de propileno, trabajan a presión casi atmosférica.

Del 93% al 95% de la alimentación se convierte en alcohol isopropílico, dependiendo de la pureza de la carga.

Este proceso se basa en los trabajos realizados por

la Distillers Company Ltd. con algunas modificaciones recientes realizadas por la compañía Stone & Webster.

Fig. 2.4.1 Diagrama de flujo de proceso, BP Chemicals (U.K.) Ltd.

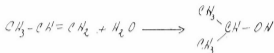


✓
2.5 PROCESO TOKUYAMA SODA., LTD. *

com. Sol's ac. de 2000 a 2500 atm.
Uno de los procesos más modernos para la hidratación directa del propileno fué desarrollado en el año de 1972 por la Tokuyama Soda Company, en Tokuyama, Japón.

[El proceso emplea una solución acuosa y homogénea de catalizador. El propileno líquido, junto con el propileno que no reaccionó, se precalienta y se alimenta a un reactor de alta presión (150-200 atm.). Simultáneamente la solución acuosa del catalizador junto con el agua de reposición intercambian calor con el efluente del reactor y se calienta hasta - 460°-560°F. por medio de otro equipo de intercambio térmico - para después alimentarse al reactor.

La reacción se verifica en fase líquida y es la siguiente:



La solución acuosa, que contiene catalizador y alcohol isopropílico, proveniente del reactor, se enfría y se expande en un separador de baja presión donde el propileno disuelto se separa y se recircula. El líquido separado se alimenta a la columna azeotrópica. De los domos de esta torre sale el azeótropo binario alcohol isopropílico-agua, el cual se envía a otras unidades de destilación para ser purificado y secado. Los fondos de la torre son, realmente, una solución acuosa de catalizador, la cual se une a la corriente de agua fresca y se manda al reactor.

El catalizador mantiene una alta actividad y su selectividad es del orden del 98%. La conversión de propileno por corrida es del 60%, por lo que la cantidad de propileno recirculado es pequeña. Debido a la alta conversión de propileno lograda se puede emplear propileno de 95% de pureza como alimentación al sistema. El proceso es tan sencillo que resulta mucho más económico que los procesos convencionales.

Para una planta de 30,000 toneladas métricas por año

la inversión se estima en 1.9 millones de dólares.

Los requerimientos típicos de servicios auxiliares - basados en una tonelada métrica de alcohol isopropílico producida se encuentran en la Tabla 6.2.3 del Apéndice 6.2 .

El licenciador de éste proceso es la compañía japonesa Tokuyama Soda Co.,Ltd., No 4-5, 1-Chome, Nishi-Shimbashi, Minato Ku, Tokio, Japón.

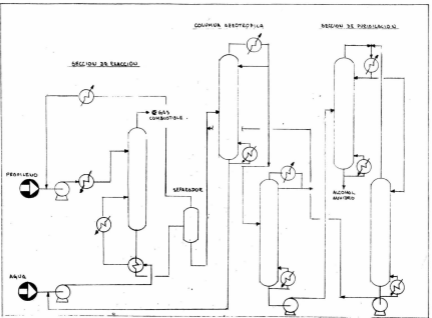


Figura 2.5.1 Diagrama de flujo de Proceso. Tokuyama Soda Ltd.

3. PRINCIPALES FACTORES INVOLUCRADOS EN EL DISEÑO DE PROCESO
DE UNA PLANTA DE ALCOHOL ISOPROPILICO.

En este capítulo se analizarán los factores más importantes en el diseño de proceso de una planta de alcohol isopropílico, tomando como base al proceso de la Tokuyama Soda Ltd. Se escogió este proceso ya que, como se puede observar en la descripción hecha en el capítulo anterior, es el proceso que tiene el sistema más sencillo (menor número de equipo), así como también, es el proceso que presenta la menor tendencia a la corrosión del equipo debido a que no maneja corrientes altamente ácidas.

Para hacer el análisis del proceso, se dividirá el capítulo en tres secciones: la sección de reacción, la sección de destilación azeotrópica y la sección de purificación.

Paralelamente, en el caso de la sección de reacción,

se analizarán algunos sistemas para llevar a cabo la transfor
mación de propileno en alcohol isopropílico, con el fin de -
dar una visión más clara sobre las diferencias que existen en
tre ellos.

3.1 SECCION DE REACCION.

Desde su introducción comercial en el año de 1920 como uno de los primeros productos petroquímicos, el alcohol isopropílico ha encontrado una gran variedad de usos ya sea como disolvente que como materia prima para otros productos. El alcohol se preparó originalmente por medio de una hidratación indirecta del propileno, en la que una sulfonación de este compuesto era seguida de una hidrólisis para producir el alcohol. Pero, debido a grandes problemas de corrosión, lo que encarecía al equipo, y a un gran requerimiento de calor, se buscaron nuevas rutas para lograr una deshidratación directa del propileno haciendolo reaccionar con agua en presencia

de un catalizador.

Uno de los procesos más novedosos para lograr esta hidratación directa fué desarrollado por la Tokuyama Soda en el año de 1972. La parte más importante de este proceso es el catalizador, que es una solución acuosa de compuestos de tungstenos. Este catalizador resulta ser una mejora de los primeros catalizadores que se probaron para este fin, los cuales eran compuestos de tungsteno (fase sólida) y la reacción se verificaba sobre el catalizador sólido en fase vapor. Desafortunadamente, con este sistema la conversión que se lograba, en un paso, era del 6%, lo que resulta demasiado bajo para lograr una operación económicamente satisfactoria.

Con el nuevo catalizador de la Tokuyama Soda se logra una conversión del 60 a 70% por paso llevandose a cabo una reacción catalítica en fase líquida.

Además, se tiene el reporte de que la pérdida del catalizador en las plantas en operación, es casi despreciable.

La solución de catalizador está formada por un politungsteno y agua y la solución debe tener una concentración determinada puesto que si ésta disminuye apreciablemente la hidratación no se lleva a cabo en forma adecuada. Se ha visto que la actividad aumenta con la concentración, aunque se han dado casos en los que estos no ocurre.

La solución acuosa de catalizador tiene las siguientes ventajas: debido a su alta actividad resulta suficientemente efectiva en aquellos casos en los que por alguna razón su con

centración disminuye apreciablemente; el envenenamiento de éste es casi despreciable cuando se tiene una operación continua; por otro lado, su selectividad es tan alta que la producción de ácido o aldehído es tan pequeña que el proceso convencional se ha simplificado mucho. El hecho de que exista una alta conversión del propileno a alcohol significa, por otro lado, que la cantidad de propileno que no reaccionó y que se debe recircular es pequeña. Otras ventajas del proceso son: se emplea propileno comercial de 95% de pureza; no existen pérdidas de calor debidas a vaporizaciones y condensaciones como en el caso del proceso con reacción en fase vapor y no existen problemas de corrosión. Es importante hacer notar que el arreglo de flujo se ha simplificado bastante, en otras palabras, esto significa el proceso se ha simplificado casi al máximo.

El propileno de alimentación, junto con el de recirculación, se precalienta y se alimenta al reactor a una presión entre las 150 y 200 atm., simultáneamente agua fresca y agua de recirculación, la cual contiene al catalizador, se alimenta también al reactor. La solución acuosa de catalizador intercambia calor con los efluentes del reactor alcanzando una temperatura entre 460 y 520°F por medio de un calentamiento adicional con vapor. El precalentamiento, tanto de la solución de catalizador como del propileno, se hace por medio de una fuente de calentamiento a alta temperatura.

Los únicos desperdicios de la planta son algunos gases que se pierden en el reactor, los cuales se pueden utili

zar como combustible y algunos subproductos que se obtienen en la sección de purificación que pueden ser utilizados para precalentar la carga a la planta.

Otro método para logra una hidratación directa del propileno es el desarrollado por la compañía Deustche Texaco AG. Esta compañía es famosa por desarrollo que ha tenido empleando el método antiguo de la hidratación indirecta del propileno por medio de ácidos minerales, método que ha empleado desde 1939, pero en el año de 1972 publicaron un proceso que emplea resinas intercambiadoras de iones para lograr una hidratación directa del propileno.

Las ventajas que tiene este método respecto del antigua son: 1).- Reduce los problemas de corrosión en la planta. 2).- Reduce los costos de energía al eliminar el sistema de reconcentración de ácido sulfúrico. 3).- Reduce el consumo de agua. 4).- Reduce los problemas de contaminación ambiental.

Las primeras resinas intercambiadoras de iones que se utilizaron fueron compuestos de estireno y divinilbenceno. Durante los años que siguieron a esto se exploraron varios métodos para utilizar resinas intercambiadoras de iones como catalizador en reacciones orgánicas, pero no fué sino hasta 1961 cuando con H.J. Hiestand se llegó a algo más concreto dentro de este campo de la investigación catalítica. Las resinas intercambiadoras de tipo ácido tienen una alta "concentración" de iones hidrógeno, de tal manera que aún a bajas temperaturas

reaccionan como ácidos minerales. Y además presentan la ventaja de que se separan mucho más fácilmente del medio líquido producto de la reacción.

De acuerdo con Hiestand, el propileno no se transforma en alcohol isopropílico a bajas presiones y a temperaturas entre 130 y 140°C. Para obtener velocidades de reacción satisfactorias, utilizando resinas intercambiadoras de iones, se requieren temperaturas y presiones a las cuales el agua sea líquida y el propileno esté por encima de su temperatura crítica (en estado gaseoso).

Un mecanismo de reacción propuesto es el siguiente: se supone la formación de un ión carbonio, el cual en presencia de agua forma el alcohol isopropílico; la reacción sucesiva se efectúa entre el ión carbonio y el isopropanol formando se el diisopropil éter, siendo este último paso más lento que el primero y se presenta cuando la concentración de alcohol alcanza el 15% o más. Esta reacción secundaria se ve favorecida cuando las temperaturas son altas. Se ha encontrado que la relación molar óptima entre agua : propileno es de 12.5 - 15.0 : 1 .

Por otro lado, se ha encontrado también que se favorece la formación de polímeros del propileno cuando la cantidad de agua utilizada en la mezcla de reacción es insuficiente y cuando la distribución de la misma en el reactor no es adecuada.

La mezcla de agua líquida y propileno gaseoso se alimenta por la parte superior del reactor fluyendo ambas fases en la misma dirección, y poniéndose en contacto, de esta manera, con el catalizador.

Cada reactor tiene cuatro camas de catalizador y el calor de reacción es de -12.5 Kcal/mol de alcohol isoproplico. El alcohol crudo se alimenta a un tanque y se neutraliza con sosa cáustica para enviarse posteriormente a la sección de purificación (destilación). De todos los parámetros a controlar, es la temperatura el que afecta más a la velocidad de la reacción, la eficiencia del catalizador y la selectividad del mismo. Al aumentar la temperatura la conversión del propileno también aumenta. Sin embargo, al mismo tiempo, la hidrólisis de los grupos sulfónicos del catalizador también aumenta. Se encontró que la temperatura de la reacción debe estar entre los 130°-150°C. Conforme pasa el tiempo, se tiene que ir aumentando la temperatura con el fin de mantener una alta actividad del catalizador.

Considerando que sólo el propileno disuelto en el agua va a reaccionar, la presión en el reactor tiene una gran importancia. Al aumentar la presión la velocidad de la reacción también aumenta. La presión debe ser de 60 a 100 atmósferas.

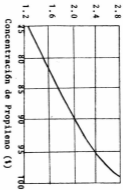
Las características que deben tener este tipo de catalizadores son: alta actividad, buena resistencia a la hidró-

lisis y buena estabilidad mecánica.

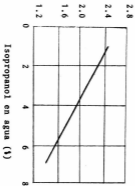
Como se mencionó anteriormente, las resinas que contienen grupos sulfónicos resultan ser adecuadas para la hidratación catalítica. La actividad de tales catalizadores es proporcional a su concentración de iones H^+ . El envenenamiento resulta del depósito de compuestos de polimerización del propileno y por la hidrólisis de los grupos sulfónicos, dependiendo esta última grandemente de la temperatura de la reacción y de la composición del catalizador. Por lo tanto, el valor de un catalizador depende, fundamentalmente, de las pérdidas de ácido sulfúrico que tenga, conforme pasa el tiempo.

La estabilidad mecánica de este tipo de catalizadores depende de la fuerza de unión de las redes que lo forman. En las siguientes figuras se puede observar la conversión de propileno a alcohol isopropílico en función de las concentraciones de propileno y agua.

CONVERSION A ISOPROSPANOL
EN MOL/LCAT:H



CONVERSION A ISOPROSPANOL
EN MOL/LCAT:H



Se analizará ahora una de las secciones de reacción más antiguas, o sea aquella en la que se lleva a cabo la hidratación del propileno por medio de ácido sulfúrico.

La producción del alcohol se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, el propileno se hace reaccionar con ácido sulfúrico para formar ésteres de propileno los cuales en una segunda etapa son hidrolisados por medio de vapor y agua, formandose ácido sulfúrico y alcohol isopropílico.

Las reacciones químicas para la absorción del propileno en el ácido sulfúrico se pueden indicar de la siguiente manera:



Mientras que, las reacciones que se verifican durante la hidrólisis son:



La formación de un subproducto o producto secundario se presenta en la etapa de hidrólisis. Este se recircu-

la y se transforma en sulfato de isopropilo, de tal manera que no existe una producción neta de éter en la planta.

Las reacciones que se verifican son:



La formación de pequeñas cantidades de un polímero no identificado, se presenta.

Los hidrocarburos saturados que pudieran ir en la corriente de propileno, resultan inertes para esta reacción y por lo mismo no interfieren con el proceso. Pero, las olefinas y las diolefinas pueden reaccionar para formar otros productos por lo que se recomienda que la corriente de alimentación de propileno esté exenta, en lo posible, de éste tipo de compuestos químicos. El etileno no reacciona con el ácido sulfúrico a las condiciones que se requieren para el propileno por lo que se puede considerar como inerte.

El ácido de recirculación arrastra consigo polímero formado por hidrocarburos de peso molecular elevado (C_6 a C_9) durante la concentración del ácido, mezclando éste con ácido concentrado (75%-85%), y debido a la temperatura del sistema, estos compuestos de polimerización, se destruyen forman-

do carbón el cual debe ser filtrado. Estos productos orgánicos deben ser eliminados porque de lo contrario afectarían al proceso.

La reacción de esterificación del propileno se lleva a cabo en cuatro reactores de tanque agitado. Poniéndose en contacto la corriente de propileno (fresca) con el ácido enriquecido con los productos de esterificación.

La hidrólisis se lleva a cabo en los tanques hidrolizadores, los cuales operan a 98°C. y a presión atmosférica. El alcohol isopropílico crudo, producto de la hidrólisis, se neutraliza por medio de un tratamiento cáustico.

Otros métodos para lograr la hidratación directa del propileno, empleados en el pasado, incluyen ácidos minerales tales como el ácido fosfórico, soportado en sílica; ácidos sólidos por ejemplo, la alúmina; óxidos metálicos como el óxido de tungsteno, y las ya mencionadas resinas intercambiadoras de iones. Todos éstos métodos incluyen reacciones que se verifican en reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado; reacciones catalíticas en fase vapor o en fase líquida.

Pero todos estos métodos presentan diferentes problemas. Por ejemplo, la reacción con ácidos minerales requiere de condiciones moderadas, pero se necesitan condiciones drásticas para llevar a cabo la reacción en fase vapor con el fin de evitar pérdidas del catalizador, por lo que la con

versión disminuye inevitablemente. Las pérdidas de catalizador se presentan por volatilización del mismo.

Para obtener una alta conversión de propileno a alcohol, la reacción en fase líquida se debe llevar a cabo a altas temperaturas y a altas presiones, por lo que catalizadores sólidos e insolubles, bajo estas condiciones, pueden presentar cristalización y elución, ocasionando una baja en la producción del alcohol.

Las resinas intercambiadoras de iones presentan alta resistencia al agua como para ser empleadas en las reacciones en fase líquida, pero a altas temperaturas se presenta la elución de los grupos ácidos de aquellas.

Los catalizadores que son compuestos del tipo de los óxidos metálicos presentan buena conversión, pero se deterioran fácilmente, y su separación de la corriente de reacción se vuelve progresivamente más difícil.

3.2 COLUMNA AZEOTROPICA.

Después de la sección de reacción, y de acuerdo con el proceso Tokuyama, el siguiente paso importante a considerar es el de la separación del alcohol y la solución acuosa del catalizador (practicamente agua ya que la concentración del catalizador es muy pequeña), componentes que forman, fundamentalmente, la corriente que sale del reactor. Una primera parte de esta separación se lleva a cabo en una columna de destilación, de la que se obtiene por el domo, la mezcla azeotrópica que forman el alcohol isopropílico y el agua, a esta torre se le llamará en este estudio columna azeotrópica. La separación más completa del alcohol y el agua se lleva a cabo en una

tercera etapa en el proceso.

La presión de operación de la columna azeotrópica es casi atmosférica. Por el fondo de esta torre se obtiene la solución acuosa diluida del catalizador que para este estudio se considerará como agua, la cual se recircula a la sección de reacción.

Debido a que los únicos componentes involucrados en esta separación son: el alcohol isopropílico y el agua y ya que el sistema opera a baja presión, el método simplificado de McCabe - Thiele, para el cálculo de las etapas ideales en la torre, se consideró adecuado.

La composición de la corriente de alimentación a la torre se consideró de 33.4% en mol de alcohol isopropílico siendo ésta una composición típica para este tipo de sistemas.

El fluido de alimentación es un líquido saturado como puede observarse en el diagrama de flujo, (líquido de un tanque separador), presentado en el capítulo anterior.

El diagrama de equilibrio, para el sistema alcohol isopropílico-agua (sistema binario), necesario para el método para calcular el número de platos teóricos, se puede ver en el Apéndice 6.3. A continuación se analizarán los principios teóricos del método.

En la figura 3.2.1 se puede observar el balance de materia y energía de una columna de destilación. Se denominará a la alimentación como F (moles por hora), con una con-

centración x_f , obteniéndose un producto de domos D (moles por hora) con una concentración x_d y un producto de Fondos B (moles por hora), con una concentración x_b . En base a lo anterior, se plantean dos balances de materia:

$$F = D + B \quad \text{Balance global} \quad 3.2.1$$

$$Fx_f = Dx_d + Bx_b \quad \text{Balance por componente} \quad 3.2.2$$

Eliminando B de las dos ecuaciones anteriores se obtiene que:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_f - x_b}{x_d - x_b} \quad 3.2.3$$

Y eliminando D se obtiene:

$$\frac{B}{F} = \frac{x_d - x_f}{x_d - x_b} \quad 3.2.4$$

Las ecuaciones anteriores son válidas para cualquier relación de líquido y vapor, a lo largo de toda la torre.

La cantidad D es la diferencia entre las corrientes que entran y salen por el domo de la torre. Planteando un balance de materia para el condensador en la figura 3.2.1 se obtiene:

$$D = V_a - L_a \quad 3.2.5$$

La diferencia entre el flujo de vapor y el de líquido para cualquier plato de la parte superior de la torre es igual con D, esto incluya al condensador y a todos los platos arriba del plato de alimentación. Por lo que se puede plan-

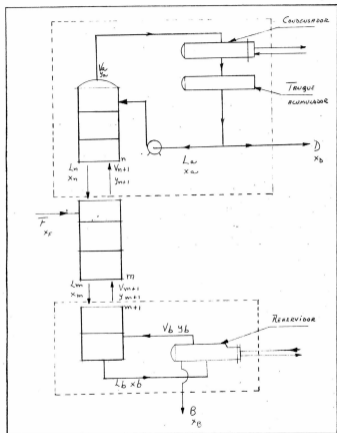


Figura 3.2.1 Balance de materia y energía, para una torre de destilación.

tear la siguiente ecuación:

$$D = V_{n+1} - L_n \quad 3.2.6$$

Por lo tanto, la cantidad D es el flujo neto en la sección superior de la torre. Sin importar los cambios en V y L su diferencia es siempre igual con D.

En la sección inferior de la columna el flujo neto es también constante pero tiene una dirección descendente. Este flujo neto es igual a la cantidad B y para un componente es igual a la cantidad Bx_b . Las ecuaciones que pueden ser planteadas son las siguientes:

$$B = L_b - V_b = L_m - V_{m+1} \quad 3.2.7$$

$$Bx_b = L_b x_b - V_b y_b = L_m x_m - V_{m+1} y_{m+1} \quad 3.2.8$$

Ya que existen dos zonas muy bien definidas en la torre; existen también dos líneas de operación en la misma una para la zona de enriquecimiento (parte superior de la torre) y la otra para la zona de agotamiento (parte inferior de la torre). Se entiende por línea de operación a aquella relación matemática entre: la composición de un componente en el líquido que sale de un plato y en el vapor que entra a este. Considerando la sección de enriquecimiento, la ecuación de la línea de operación es:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} + \frac{V_a y_a - L_a x_a}{V_{n+1}} \quad 3.2.9$$

Para la sección de agotamiento, la ecuación de la línea de operación queda de la siguiente forma:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{V_{n+1}} x_n + \frac{V_b y_b - L_b x_b}{V_{n+1}} \quad 3.2.10$$

Cuando las líneas de operación se grafican junto con la curva de equilibrio de algún sistema binario, el método gráfico de McCabe Thiele puede emplearse para calcular el número de etapas ideales para lograr una separación deseada. Como puede observarse, sólo que L_n y L_m sean constantes, las líneas de operación son curvas y pueden graficarse únicamente si se conoce la relación que existe entre estas corrientes y el cambio de y y el cambio de composición. Pero resulta que que L_n y L_m no varían apreciablemente como se verá más adelante.

Considerando que existe un gradiente decreciente de temperatura entre el rehedidor y el condensador; las temperaturas en los platos $n-1, n$ y $n+1$ son en el siguiente orden:

$$T_{n-1} < T_n < T_{n+1}$$

Tomando al líquido del plato n como sistema de referencia para hacer un balance de energía, así que, se puede decir que el vapor V_{n+1} tiene calor sensible y calor latente, el vapor V_n tiene calor latente, y el líquido L_{n-1} tiene un calor sensible negativo. Se puede tomar en cuenta, también, una cierta cantidad de calor de mezcla y ciertas pérdidas de calor

por radiación. De lo antes mencionado podemos decir que: los valores más importantes de los parámetros antes mencionados son el calor latente del vapor V_n y el calor latente del vapor V_{n+1} . Los valores de los calores sensibles son muy pequeños porque las variaciones de temperatura entre plato y plato son muy pequeñas así como también el calor de mezcla mientras que las pérdidas de calor por radiación se minimizan empleando algún aislante en la torre. Por lo que es posible hacer una simplificación, la cual en casi todas las situaciones produce un error mínimo en el cálculo; esta consideración es la de tomar el calor latente de cualquier vapor de la torre como constante, o sea que:

$$V_n \lambda_n = V_{n+1} \lambda_{n+1} \quad 3.2.11$$

Una segunda aproximación se puede hacer sin generar un error muy grande y es la de que, si los calores latentes son iguales, el flujo de vapor a lo largo de una sección de la torre es constante:

$$V_n = V_{n+1} \quad 3.2.12$$

Ya que el plato n puede ser cualquier plato en la torre, que no sea el de alimentación, este resultado es general y el número de moles que suben de un plato inferior a uno superior son las mismas que suben de este al siguiente y así sucesivamente, si es que hablamos del flujo de vapor, sucediendo algo similar con el flujo de líquido que baja de plato a

$$L_{n-1} = L_n$$

3.2.13

Las dos ecuaciones anteriores formalizan la simplificación del método. En base a lo cual la relación L/V resulta ser constante y esto facilita trazar las líneas de operación de cada sección.

Empleando el concepto de relación de reflujo, la ecuación de la línea de operación puede quedar expresada en términos de este parámetro, definiendo a la relación de reflujo como el cociente entre la cantidad de moles que se regresan a la torre después de haber condensado y la cantidad de moles que se obtienen como producto del domo en la torre, en otras palabras la relación es:

$$R_d = \frac{L}{D} = \frac{V - D}{D} \quad 3.2.13$$

El cálculo del plato número uno, por medio de este método, depende del tipo de condensador que tenga la torre, o sea que, esto depende de si el condensador es total o parcial. En las figuras 3.2.2 y 3.2.3 se muestran los dos casos, en el caso de un condensador total la composición de la corriente de reflujo es la misma que la del vapor que sale del plato número uno como puede observarse en la figura 3.2.2, mientras que en el caso de un condensador parcial lo antes mencionado no sucede; de tal manera que la composición del produc

to de domos se obtiene con esa etapa de equilibrio extra.

La situación que se tiene en el fondo de la torre se puede observar en la figura 3.2.4.

La ecuación de la línea de operación de la alimentación, resulta de un balance de materia entre el último plato de la zona de enriquecimiento, el primer plato de la zona de agotamiento y la alimentación a la torre, tomándose en consideración la vaporización de esta última. La ecuación de esta línea de operación es:

$$y = - \frac{1 - f}{f} x + \frac{x_f}{f} \quad 3.2.14$$

La pendiente de esta línea depende de x_f y de f (la vaporización de la alimentación).

En la figura 3.2.5, se tiene el cálculo de las etapas ideales del problema que nos ocupa, como se puede observar el método supone 15 etapas ideales para lograr la separación, considerando una eficiencia del 50% en base a los sistemas similares existentes el número de etapas reales es de treinta. La alimentación se tiene en el plato 25 real. La relación de reflujo de operación se escogió como 1.2 veces la relación de reflujo mínima.



Fig. 3.2.2.



Fig. 3.2.3

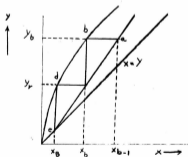


Fig. 3.2.4

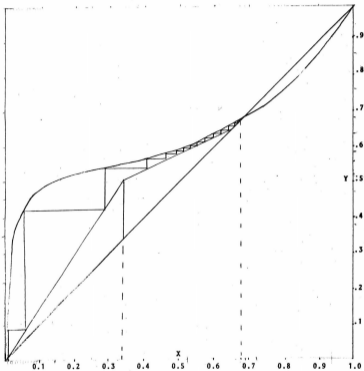


Fig. 3.2.5 Cálculo del número de etapas ideales de la Columna Azeotrópica.

3.3 SECCION DE PURIFICACION

Después de haber efectuado una primera separación de la corriente efluente del reactor, en la cual se obtuvo como producto al azeótropo alcohol isopropílico-agua, por medio de una destilación fraccionada normal. Ahora, para poder lograr la separación de esta mezcla azeotrópica es necesario emplear un sistema de separaciónun poco más sofisticado como lo es la destilación azeotrópica, la cual consiste en agregar un tercer componente a la mezcla, con el fin de alterar la volatilidad relativa de los componentes azeotrópico.

Esencialmente, todas las separaciones efectuadas por este método, el efecto del tercer componente se verifica en

la fase líquida, aunque existen algunos sistemas en los que el efecto es sobre la fase vapor al operar el sistema a altas presiones.

Al estar presente en la fase líquida, este tercer componente, altera al coeficiente de actividad de los diferentes componentes presentes en el sistema y esta alteración es diferente para cada uno de ellos, alterando de esta manera la volatilidad relativa de los mismos. Esta técnica se ha visto que es más eficiente conforme la mezcla se desvía más de la Ley de Raoult o sea del comportamiento ideal, y en términos generales, entre más alejada este la mezcla de éste comportamiento, más efectivo resulta este método de separación.

Las primeras aplicaciones comerciales, de la destilación azeotrópica fueron empleando benceno como tercer agente en la deshidratación del alcohol etílico, siendo actualmente una de las aplicaciones más importantes de este sistema. De la misma manera que con el alcohol etílico, para deshidratar al alcohol isopropílico se emplea como tercer agente al benceno.

Para escoger el agente que se debe agregar a un sistema se deben tomar en cuenta diferentes parámetros o variables.

La volatilidad relativa es una medida de la relación que existe entre las presiones de vapor de los componentes a separar, por lo que el costo de la separación está íntimamente ligado con esta relación. Naturalmente que, el valor límite

que puede adquirir la volatilidad relativa depende del valor que tengan los productos y de una infinidad más de factores, aunque en términos generales las separaciones se vuelven prohibitivas económicamente cuando este parámetro tiene un valor entre 0.95 y 1.05. La razón de esto es la de que para este rango de valores el número de etapas requeridas aumenta considerablemente, lo mismo sucede con la relación de reflujo L/D cuando esta adquiere un valor arriba de 10, se ha dado una aproximación general sobre el número de platos requerido para una separación determinada y se observa que se requieren del orden de 80 etapas ideales para separar una corriente en la que la volatilidad relativa de los componentes a separar sea igual con 1.05. Se sabe que un gran número de etapas aumenta grandemente los costos de la inversión y una relación grande de reflujo aumenta los costos de operación. Por lo antes mencionado, es obvio que en estos casos se debe buscar la manera de alterar el valor de la volatilidad relativa con el fin de obtener la separación deseada con un sistema económicamente razonable.

Como se puede ver en la ecuación 3.3.1 el valor de la volatilidad relativa puede ser cambiado, alterando alguna de las variables del numerador o del denominador. Para condiciones de operación baja o media, el coeficiente de selectividad tiene un valor próximo a la unidad por lo que no es posible que se pueda hacer para modificar el valor de α .



QUINDÍO

otro lado, las presiones de vapor son una función de la temperatura, y el valor de su cociente se modifica muy poco al existir una variación en la temperatura debido a un cambio en la presión total del sistema. De tal manera, que son los coeficientes de actividad los que dan la posibilidad de alterar el valor de la volatilidad relativa. Se puede ver que puede cambiar aumentando o decrecentando γ_i y manteniendo γ_j constante o variando ambos coeficientes de actividad pero en sentido contrario.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i^s \gamma_i}{\gamma_j P_j^s \gamma_j} \quad 3.3.1$$

Los coeficientes de actividad pueden ser cambiados por medio de alteraciones físicas en el sistema (presión y temperatura), pero generalmente resultan antieconómicos, mientras que cambios de tipo fisicoquímico sobre el sistema, ofrecen una amplia gama de posibilidades:

1.- Agregar un componente que forme algún complejo con el compuesto 'i' y no con el compuesto 'j'. De esta manera el valor de la presión de vapor del componente i disminuirá cambiando de esta manera α_{ij} . El mismo fenómeno se obtiene si este tercer compuesto forma puentes de hidrógeno con el componente 'i'. Esta es la técnica empleada en la destilación extractiva

2.- Agregar un componente que rompa algún complejo

formado por los componentes 'i' y 'j', o algún componente que interfiera con las fuerzas intramoleculares del componente 'i' como por ejemplo que rompa los puentes de hidrógeno formados entre las moléculas de 'i'; de esta manera se aumenta la presión de vapor de este componente. Este es el principio que se utiliza en la destilación azeotrópica.

3.- Agregar un componente el cual cause la formación de un sistema azeotrópico de punto de ebullición mínimo, de tal manera que el componente 'i' adquiera una volatilidad mayor de la que tenía de tal manera que éste junto con el agente agregado, se obtengan como producto del domo de la torre, mientras que el componente j se concentrará en la fase líquida y se obtendrá por el fondo. Este sistema puede ser empleado sin necesidad de tener que tomar en cuenta si se van a romper o formar puentes de hidrógeno o alguno de los otros fenómenos antes mencionados. Este sistema es empleado, generalmente, en la destilación azeotrópica.

Un factor muy importante a considerar en estos sistemas, es el de la selectividad del agente agregado a los mismos, para afectar el comportamiento de otros compuestos, Esta es producto de la interacción molecular que exista entre ellos. Los trabajos realizados por Hildebran, Van Arkel, London (42) y otros han tenido como resultado la identificación de formas de interacción molecular: física y química.

Las fuerzas de interacción de tipo físico, producen

efectos energéticos que tienen signo positivo, desde el punto de vista termodinámico (endotérmicos), siendo clasificados por Hildebran de la siguiente manera:

1.- Fuerzas de dispersión: son aquellas que ocasionan alteraciones en los movimientos electrónicos de una molécula como resultado de la cercanía de esta con respecto de otra. Debido a que este fenómeno es ocasionado también por la luz, existe una íntima relación entre la dispersión de la luz y su frecuencia, de aquí el término de dispersión. Este fenómeno es considerado como no polar.

2.- Fuerzas de inducción: estas son las fuerzas ejercidas por una molécula sobre otra, debido a que la primera forma un dipolo permanente, el cual es capaz de inducir en la segunda uno (dipolo inducido). Estas, por lo tanto, resultan ser fuerzas de atracción entre las moléculas.

3.- Fuerzas de orientación: estas fuerzas ocasionan que un grupo de moléculas se orienten en una cierta dirección debido a la existencia de moléculas dipolares.

Se ha demostrado que las moléculas no polares como los hidrocarburos saturados, al formar una solución con otra sustancia no polar generan únicamente fenómenos energéticos endotérmicos, ya que solo se presentan fuerzas de dispersión.

Las fuerzas de tipo químico sólo se atribuyen a la formación de puentes de hidrógeno o a la formación de algún complejo entre los componentes de la solución. Estas fuerzas

causan interacciones moleculares en las que los fenómenos energéticos tienen signo negativo, o sea que son fenómenos exotérmicos.

Al mezclarse sustancias polares con no polares, se presentan fuerzas de inducción y de dispersión, produciéndose fenómenos energéticos endotérmicos. Y al hacer mezclas de substancias polares, los tres efectos físicos, dispersión, inducción y orientación se observan, generando un fenómeno endotérmico. Por otro lado, cabe mencionar que la formación de complejos puede verificarse con absorción o desprendimiento de energía de mezcla.

La selectividad de un solvente sobre alguno de los compuestos a separar puede ser esquematizada al graficar la variación de la volatilidad relativa de los componentes contra la cantidad de agente agregado.

Las variables que afectan a la selectividad de un compuesto sobre otro, son innumerables y los efectos de estas, tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, son poco conocidos. El estudio experimental del efecto de estas variables sobre ciertos sistemas ha sido efectuado aunque los resultados obtenidos no son fácilmente extrapolables a otros sistemas, ya que no cumplen con un modelo definido.

La temperatura afecta a la selectividad, ya que al aumentar, la solubilidad, entre los líquidos que forman la solución, aumenta, disminuyendo así la selectividad. Este fenómeno

no es considerado como de tipo físico.

Junto con el fenómeno físico del aumento en la solubilidad, la temperatura afecta también a la formación de complejos. Prausnitz (42) observó que al aumentar la temperatura la estabilidad de los complejos formados disminuye.

En términos generales, el efecto de la presión sobre la selectividad es despreciable, por lo que la presión puede ser considerada como una variable que no afecta la selectividad. Salvo que, el sistema se encuentre a muy altas presiones.

La relación cuantitativa entre el disolvente o agente selectivo y la mezcla original puede ejercer una gran influencia sobre la selectividad. Por ejemplo, en una destilación extractiva, el solvente debe tener, necesariamente, un punto de ebullición mayor que los demás componentes presentes por lo que es obvio que la mezcla tendrá un punto de ebullición mayor al existir mayor cantidad de agente. Por otro lado el agente selectivo en una destilación azeotrópica puede tener un punto de ebullición un poco menor o igual al de la mezcla. En este último caso, el efecto de la temperatura sobre la selectividad resultaría favorable o no la afectaría. Pero, para la destilación azeotrópica como para la destilación extractiva, la cantidad de agente es de gran importancia, ya que, complejos formados en soluciones concentradas pueden romperse al diluir la solución con el disolvente afectándose de esta manera la selectividad.

Prausnitz estudió el efecto del tamaño de las moléculas sobre la selectividad y encontró que para parafinas el logaritmo de la selectividad es proporcional a la diferencia en tamaño de las moléculas parafínicas. Y además, entre más grande sea la molécula, mayor será su coeficiente de actividad al estar varias moléculas en el mismo disolvente.

Por último, otro fenómeno que afecta a la selectividad es la capacidad de ciertas moléculas a formar puentes de hidrógeno, moléculas tales como NH_3 , agua, fenoles, alcoholes etc. este fenómeno es producido por los átomos de hidrógeno los cuales tienen la capacidad de unirse a las moléculas electronegativas aún cuando estén formando algún otro compuesto.

La forma más adecuada para predecir la selectividad de algún solvente sobre un grupo de compuestos es realizando el análisis experimental del sistema, pero debido a que este procedimiento puede resultar costoso y tardado ya que requiere de bastante tiempo para realizar los experimentos, esta alternativa resulta poco atractiva en la mayoría de los casos. Otra alternativa a considerar para el cálculo de la selectividad, es la de emplear la información de tipo binaria que en muchos casos se encuentra reportada en la literatura, entre los componentes clave y el agente selectivo formando tres sistemas binarios y alguna correlación empírica o algún método teórico para predecir los coeficientes de actividad para el sistema ternario empleando esta información binaria.

El método anteriormente descrito brinda normalmente buenos resultados. Otra alternativa para calcular la selectividad de un agente o disolvente es la de emplear las correlaciones del tipo de las de Van Laar o Margules para predecir las volatilidades relativas, este método es mucho más económico y rápido y resulta útil en predicciones preliminares. El último método y que al mismo tiempo es el más adecuado desde el punto de vista técnico, es el que se basa en las propiedades individuales de cada uno de los componentes del sistema. A partir de esta información, y si es posible predecir el comportamiento de la mezcla, el análisis matemático para la predicción de la selectividad puede quedar en función de la concentración, la temperatura y la presión. El problema es el de que hasta la fecha se han desarrollado pocos métodos para predecir el comportamiento de las diferentes mezclas, aunque existen algunos para ciertos sistemas.

La selectividad desde el punto de vista cuantitativo queda definida como la relación entre la volatilidad relativa de un componente (clave) de la mezcla, que va a ser separado en presencia del solvente, sobre la volatilidad relativa de este mismo componente antes de que se le agregue el solvente.

Existe un cierto número de expresiones que se han desarrollado para definir a la selectividad:

$$S_{ij} = \frac{(\alpha_{ij})_T}{(\alpha_{ij})_B} \quad 3.3.2$$

$$\frac{[(y_i/x_i)/(y_j/x_j)]_T}{[(y_i/x_i)/(y_j/x_j)]_B} = \frac{[(\gamma_i^{P_i} \gamma_j / \gamma_j^{P_j} \gamma_i)]_T}{[(\gamma_i^{P_i} \gamma_j / \gamma_j^{P_j} \gamma_i)]_B} \quad 3.3.3$$

A bajas presiones los coeficientes de fugacidad son casi iguales a la unidad y la selectividad se puede expresar como:

$$S_{ij} = \frac{(\alpha_{ij})_T}{(\alpha_{ij})_B} = \frac{(\gamma_i^{P_i} / \gamma_j^{P_j})_T}{(\gamma_i^{P_i} / \gamma_j^{P_j})_B} \quad 3.3.4$$

Cuando las volatilidades de los componentes clave a separar se comparan a temperatura constante, en presencia del solvente y en ausencia de este, la presión de vapor es la misma, por lo que la ecuación queda como:

$$S_{ij}^t = \frac{(\gamma_i / \gamma_j)_T}{(\gamma_i / \gamma_j)_B} \quad 3.3.5$$

En las ecuaciones anteriores el subíndice T se utiliza para indicar que el sistema ya tiene al agente selectivo, mientras que el subíndice B es para indicar que el sistema aún

no tiene al agente selectivo.

Entre los métodos existentes para el cálculo de la selectividad, está el desarrollado por Robinson y Gilliland (43) este método se basa en las ecuaciones de Bonham, las cuales relacionan los coeficientes de actividad de los componentes de la mezcla a través del uso de las constantes de Van Laar. La ecuación queda:

$$T \ln \left[\frac{(\gamma_i/\gamma_j)_T}{(\gamma_i/\gamma_j)_B} \right] = 2 (B_{ij})^{0.5} (B_{ik})^{0.5} k \quad 3.3.6$$

El término del lado izquierdo varía de la misma forma que $(\alpha_{ij})_T/(\alpha_{ij})_B$, y por lo tanto es una indicación de la selectividad del solvente. La letra B dentro del parentesis es la constante de Van Laar.

Las consideraciones hechas en el desarrollo de la ecuación 3.3.6 son las siguientes: el carácter de los componentes (i) y (j) es muy similar (carácter molecular), los volúmenes molares son iguales o casi iguales. Los términos de concentración de segundo orden fueron despreciados.

Las características que debe llenar el agente que se va a agregar para una destilación azeotrópica, son las siguientes:

1.- Debe cambiar la volatilidad relativa de los componentes a separar en la mezcla.

2.- Debe tener una volatilidad tal que destile jun -

to con el producto de domos (destilación azeotrópica).

3.- Debe tener un calor de vaporización pequeño con el fin de que sea volatilizado económicamente.

4.- Debe ser térmicamente estable.

5.- Debe ser químicamente inerte con respecto a todos los componentes de la mezcla.

6.- Debe poder conseguirse fácilmente en el mercado y ser barato.

7.- No debe ser corrosivo.

8.- Se debe tratar de que el agente selectivo no sea tóxico,

9.- Se debe poder separar fácilmente de los componentes con los que se va a unir durante la destilación.

10.- Debe ser completamente soluble en los componentes con los que va a destilar.

Los componentes que cumplen con estos requisitos son muy pocos. La selección del agente puede hacerse básicamente analizando su capacidad para alterar la volatilidad relativa del sistema. Aunque en realidad, la selección del compuesto más adecuado para el proceso depende de consideraciones específicas para cada caso. Por otro lado, otro factor muy importante para decidir, además del económico, es la selectividad que presenta el mismo.

Otros de los puntos importantes para el cálculo de la torre en cuestión, es el de poder evaluar los equilibrios lí-

quido - vapor para el sistema. Además, es necesario saber conocer los equilibrios líquido - líquido para los componentes de la mezcla, junto con el disolvente. A continuación se describirán varios métodos para calcular los equilibrios líquido - vapor para sistemas ternarios, como es nuestro caso y posteriormente se mencionarán también algunos métodos para predecir el equilibrio líquido - líquido para sistemas ternarios.

En los últimos tiempos, y debido al alto costo que representan los estudios experimentales, se ha recurrido a la termodinámica para tratar de predecir el equilibrio líquido - vapor para el diseño de los sistemas de destilación de las plantas industriales. Para el caso que nos ocupa, o sea la separación del sistema ternario alcohol isopropílico-benceno- agua, existen algunas correlaciones que tratan de predecir el comportamiento de sistemas como este, las cuales resultan de gran utilidad para el ingeniero de proceso, a la hora de diseñar estos sistemas.

Existen muchos modelos que relacionan los coeficientes de actividad con la composición de la fase líquida y que satisfacen la ecuación de Gibbs - Duhem.

$$\sum_i^u x_i (d \ln \gamma_i)_{T,P} = 0 \quad 3.3.7$$

La forma común de desarrollar estos modelos es la de relacionar la Energía Libre molar de mezcla a la composición del líquido. Por ejemplo, Wohl (15) ha demostrado que las ecuaciones de Margules, Van Laar y Scatchard-Hamer pueden ser desarrolladas como variaciones de un mismo esquema matemático. Uno de los primeros pasos es plantear la ecuación entre la Energía libre de mezcla y un conjunto de términos empíricos de interacción.

$$\frac{G^E}{2.303 RT \sum_i q_i x_i} = \sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j a_{ijk} + \sum_{ijkl} z_i z_j z_k z_l a_{ijkl} + \dots \quad 3.3.8$$

donde q_i es el volumen molar efectivo del componente i ésimo y z_i es la fracción volumen efectiva.

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 3.3.9$$

habiendo expresado la Energía Libre de mezcla en función de estos parámetros, y con la relación siguiente, varios modelos pueden ser derivados:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{(\partial n_T G^E)}{(\partial n_i)} \right)_{T,P,n=j \neq i} \quad 3.3.10$$

Dentro de las ecuaciones desarrolladas tenemos las siguientes:

- a).- Ecuación de Margules.
- b).- Ecuación de Van Laar.
- c).- Ecuación de Bonhan.
- d).- Ecuación de Wilson.

De estas ecuaciones se ha visto que la mejor es la de Wilson, por lo que en el presente estudio se analizará únicamente esta.

Recientemente, Wilson (15) propuso una expresión para la energía molar de mezcla que difiere de las comúnmente conocidas. Wilson propone la siguiente ecuación logarítmica:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^v x_i \ln \left[\sum_{j=1}^v \Lambda_{ij} x_j \right] \quad 3.3.11$$

en la que:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad 3.3.12$$

Sustituyendo la ecuación 3.3.10 en la anterior se obtiene que:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^v x_j \Lambda_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^v \frac{x_k \Lambda_{kt}}{x_j \Lambda_{kt}}}{\sum_{j=1}^v x_j \Lambda_{ij}} \right] \quad 3.3.13$$

La ventaja que presenta la ecuación de Wilson es la de que solamente requiere de dos parámetros por sistema binario, $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ y $(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})$, y además no tiene las restricciones que presentan las ecuaciones de Van Laar y de Bonham.

En la literatura se encuentran reportados los parámetros de la ecuación de Wilson para una gran cantidad de sistemas binarios.

Un método más estricto para la predicción de los coeficientes de actividad, fué desarrollado por Prausnitz et al. (10), este método se basa en el concepto de la contribución pro grupos y en la teoría química de las mezclas líquidas. El método emplea dos parámetros por grupo o par de grupos funcionales.

Como se dijo antes, el método utiliza también la teoría desarrollada por Guggenheim para las mezclas líquidas, de tal forma que el método resultante permite evaluar los coeficientes de actividad en función del tamaño y el área de los grupos funcionales y también en función de las interacciones energéticas entre estos grupos.

El tamaño y la superficie de los grupos fué evaluado a partir de la información existente para los componentes puros; los parámetros de interacción de grupos fueron evaluados a partir de información experimental de los equilibrios líquidos de diferentes mezclas. El método se puede aplicar a una gran cantidad de sistemas, los cuales presenten desviacio

nes positivas o negativas de la Ley de Raoult, además el modelo puede predecir el comportamiento de mezclas que contengan - substancias polares, como el agua, alcoholes etc. .

Por lo tanto, el método supone que las propiedades ffsicas de un fluido son la suma de las contribuciones de cada uno de los grupos funcionales. Cualquier método que se base en la contribución de grupos, es necesariamente aproximado ya que la contribución de un cierto grupo en una molécula no es necesariamente la misma que en otra. La suposición fundamental de este método es la aditividad; la contribución de un grupo se considera independiente de la de otro, esto resulta ser correcto cuando la influencia de un grupo en una molécula no se ve afectada por la naturaleza de los otros grupos que forman la molécula. Por ejemplo, no es de esperarse que la contribución de un grupo carbonilo en una molécula de cetona (acetona) sea la misma que un ácido (ácido acético) pero, se ha encontrado que la contribución de un grupo carbonilo resulta ser muy similar, aunque no igual, en las diferentes cetonas.

La idea de este método es utilizar la información existente sobre equilibrio entre fases, para predecir el equilibrio entre fases de sistemas en los que no se tiene información experimental. Derr y Deal (10) separaron al coeficiente de actividad molecular en dos partes: una, que considera la contribución debida a las diferencias en los tamaños de las moléculas y la otra, debida a la interacción entre estas. En el

método de Guggenheim la primera parte está dada por un término combinatorio, y la segunda parte está considerada en un término llamado residual, el efecto entre los grupos debido a interacciones de superficie y de tamaño está considerado independientemente a partir de la información existente para los componentes puros.

Para una mezcla de multicomponentes la ecuación propuesta por Guggenheim tiene la siguiente forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad 3.3.14$$

donde:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\bar{\phi}_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\bar{\phi}_i} +$$

$$l_i - \frac{\bar{\phi}_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad 3.3.15$$

y los términos:

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \phi_j \gamma_{ji} \right) - \sum_j (\phi_j \gamma_{ij} / \sum_k \phi_k \gamma_{kj}) \right] \quad 3.3.16$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad 3.3.17$$

$$z = 10$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad ; \quad \bar{\phi}_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad 3.3.18/3.3.19$$

$$\gamma_{ji} = \exp - \left[\frac{u_{ji} - u_{ii}}{R T} \right] \quad 3.3.20$$

En estas ecuaciones x_i es la fracción mol del componente (i), θ_i es la fracción de área y $\bar{\Phi}_i$ es la fracción volúmen. Los parámetros de componente puro son \bar{V}_i (volúmenes moleculares de Van der Waals) y q_i (superficie molecular).

Los parámetros binarios γ_{ij} y γ_{ji} deben ser evaluados experimentalmente. En base a los estudios realizados por Abrams y Prausnitz (1), se sabe que no es necesario un parámetro ternarios o mayor en caso de mezclas multicomponentes.

En el método propuesto por Prausnitz sólo las propiedades de los componentes puros son utilizadas, los parámetros r_i y q_i son evaluados como la suma de los parámetros de volúmenes de grupos y superficie, R_k y Q_k .

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad 3.3.21$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad 3.3.22$$

donde $v_k^{(i)}$, es siempre un número entero, y es el número de grupos del tipo k presentes en la molécula i. Los parámetros de grupo R_k y Q_k se obtienen a partir de los volúmenes de grupos de Van der Waals, y de las superficies de grupo, V_{wk} y A_{wk} :

$$R_k = V_{wk} / 15.17 \quad 3.3.23$$

$$Q_k = A_{wk} / 2.5 \times 10^9 \quad 3.3.24$$

La parte residual de la ecuación 3.3.14, se reemplaza en este método por el de contribución de grupos. Por lo que en lugar de la ecuación 3.3.16, se tiene:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_k^{(i)} ((\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})) \quad 3.3.25$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad de grupo, y $\Gamma_k^{(i)}$ es el coeficiente de actividad residual del grupo k con respecto a una solución de referencia que contiene sólo moléculas del tipo (i). El término $\Gamma_k^{(i)}$ se evalúa a partir de una ecuación similar a la 3.3.16:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\frac{\sum_n \theta_n \Psi_{kn}}{\sum_n \Psi_{nn}} \right) \right] \quad 3.3.26$$

La ecuación anterior también se aplica para el cálculo de $\Gamma_k^{(i)}$. En esta ecuación θ_n es la fracción de área de los grupos n, y θ_n se calcula de forma similar a como se calcula θ_i :

$$\theta_n = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad 3.3.27$$

en la que x_m es la fracción de los grupos m en la mezcla. El parámetro de interacción de grupos ψ_{mn} está dado por la ecuación:

$$\psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{R T} \right] \\ = \exp - (a_{mn}/T) \quad 3.3.28$$

Donde U_{mn} es una medida de la energía de interacción entre los grupos 'n' y 'm'. Los parámetros de interacción de grupos a_{mn} (dos parámetros por grupo de mezclas binarias), son los parámetros que deben ser evaluados a partir de datos experimentales, de equilibrio entre fases. Nótese que a_{mn} tiene unidades de grados Kelvin y que $a_{mn} \neq a_{nm}$.

Hasta la fecha, han sido propuestos una gran variedad de métodos para predecir la distribución de un soluto en dos disolventes parcialmente miscibles, a partir de un mínimo de datos. Los métodos empíricos conocidos como correlaciones de líneas de unión (Tie-Line), para sistemas ternarios, resultan tan útiles cuando se cuenta con algunos datos de equilibrio

y datos de solubilidad. Por otro lado, se han propuesto también relaciones para predecir el equilibrio ternario entre líquidos empleando los coeficientes de actividad de los tres componentes, por lo que paralelamente se proponen procedimientos matemáticos para evaluar los coeficientes de actividad de los componentes presentes. La utilidad de este tipo de ecuaciones se encuentra limitada para aquellos casos en los que se cuenta con las curvas de solubilidad del sistema.

En las soluciones comunes se pueden establecer relaciones entre fases con sólo tres parámetros de energía para predecir la interacción de las diferentes moléculas o átomos.

Existen pocos sistemas ternarios para los cuales la curva de solubilidad sea simétrica para dos de sus componentes o que las líneas de unión sean paralelas a la base del triángulo (triángulo equilátero empleado para calcular el equilibrio líquido de un sistema ternario); aunque se ha observado que las líneas de unión pueden graficarse horizontalmente si se leccionan adecuadamente las unidades para uno de los líquidos inmiscibles, siendo la ecuación de distribución la siguiente:

$$\frac{E'}{S' + KR'} = \frac{E''}{S'' + KR''} \quad 3.3.29$$

en la que E, R y S son las fracciones mol o fracciones peso del soluto y de los solventes respectivamente, y K es una constante empírica. El análisis de los datos experimentales repor

tados en la literatura muestran que las curvas isotérmicas de solubilidad no son simétricas, por lo que K en realidad no es una constante para todo el rango de composiciones.

Sea x_1 , x_2 y x_3 la composición del solvente uno, del solvente dos y del soluto respectivamente, después de haber efectuado un cambio de unidades y suponiendo que la isoterma puede hacerse simétrica para x_1 y x_2 al multiplicar las concentraciones por algún cierto valor se obtiene que:

$$x_1'' = x_2'' \quad x_1'' = x_2'' \quad x_3'' = x_3'' \quad 3.3.30$$

$$x_1'' = \frac{S''}{S'' + cE'' + bR''} \quad , \quad x_2'' = \frac{bR''}{S'' + cE'' + bR''} \quad 3.3.31$$

$$x_1' = \frac{S'}{S' + aE' + bR'} \quad x_2' = \frac{bR'}{S' + aE' + bR'} \quad 3.3.32$$

donde 'a', 'b' y 'c' son coeficientes empíricos. Cuando se supone que 'a' y 'c' son constantes, se puede variar 'b' para cambiar la concentración del soluto.

El valor de 'b', que corresponde al valor de 'K' de la ecuación 3.3.29 es el siguiente:

$$b = (S'S''/R'R'')^{0.5} \quad 3.3.33$$

definiendo a β como la distribución relativa de los solventes:

$$\beta = E''R' / E'R'' \quad 3.3.34$$

Cuando se supone a 'c' como constante a puede ser expresada en términos de las relaciones de los componentes:

$$a = c (x_2''/x_1'') \quad 3.3.35$$

$$\frac{x_2''}{x_1''} = \frac{x_1'}{x_2'} = \frac{R''S'}{R'S''} \quad 3.3.36$$

$$\frac{x_3''}{x_1''} = \frac{x_3'}{x_2'} = \frac{cE''}{S''} \quad 3.3.37$$

Las ecuaciones anteriores son importantes ya que no dependen del uso de fracciones mol o fracciones peso como unidades de concentración. De tal forma que, cuando la composición se grafica en un diagrama triangular como fracciones en el que la concentración del solvente en cada fase se multiplica por 'b', el soluto por una constante 'c' en la fase rica en el solvente uno, y el mismo soluto por $c(x_2''/x_1'')$ y luego la suma total de las concentraciones en cada fase se racionaliza a uno, la curva de solubilidad del sistema será simétrica con respecto a los solventes y las líneas de unión serán paralelas a la base del triángulo.

En base a lo anterior, y habiendo realizado un estudio

estadístico de los sistemas ternarios regulares se encontró la siguiente relación:

$$\frac{X_3}{X_1} = \frac{(X_2/X_1 - 1)(w/kT)}{\ln(X_2/X_1)} - (X_2/X_1 + 1) \quad 3.3.38$$

en la que X es la fracción mol de los componentes, y w/k es la energía de interacción, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura en grados Kelvin.

Se ha encontrado que existe una relación lineal entre $\log(E''/S'')$ y el $\log(X_3/X_1)$ para la gran mayoría de los sistemas ternarios. Esta relación tiene la forma:

$$\log(E''/S'') = n \log(X_3/X_1) + K_1 \quad 3.3.39$$

donde n y K_1 son constantes empíricas.

Considerando que existe también una relación lineal entre el $\log(E''/S'')$ y el $\log(E'/R')$, una gráfica de los valores de E'/R' contra X_3/X_1 en coordenadas logarítmicas produce una línea recta para los sistemas que comprenden dos pares de líquidos parcialmente miscibles. Por lo que se puede plantear:

$$\log(E'/R') = n' \log(X_3+X_1) + K_2 \quad 3.3.40$$

Por otro lado, cuando E'' es menor que E' la ecuación

anterior resulta más adecuada para predecir el comportamiento del sistema.

En algunas ocasiones el coeficiente b resulta ser una variable y se ha encontrado que al graficar los valores de $1/b$ contra X_2/X_1 las curvas que se obtienen son hipérbolas. Los valores de b a partir de X_2/X_1 pueden ser obtenidos de la relación:

$$b = b_o \left[P + q \left\{ (X_2/X_1) - (X_2/X_1)_o \right\} \right] / P$$

$$\left[P + (q - b_o) \left\{ (X_2/X_1) - (X_2/X_1)_o \right\} \right] \quad 3.3.41$$

en la que el subíndice (o) se refiere a los valores de la solución binaria de los solventes uno y dos cuando no está presente el soluto; P y q son constantes empíricas que se definen a partir de los datos de equilibrio para el sistema ternario y de los valores de solubilidad entre los dos solventes.

Las relaciones de concentración para cada fase pueden evaluarse con las siguientes ecuaciones:

$$R''/S'' = X_2/X_1 b \quad 3.3.42$$

$$S'/R' = b X_2/X_1 \quad 3.3.43$$

ya que, se ha encontrado una relación lineal entre el $\log \beta$

y el $\log(X_2/X_1)$ para la mayoría de los sistemas :

$$\log \beta = m \log(X_2/X_1) + K_3 \quad 3.3.44$$

resulta posible construir el diagrama de fases para un sistema ternario líquido mediante el uso de las ecuaciones 3.3.39 ó 3.3.40, 3.3.42, 3.3.43, y 3.3.34, los valores de b_0 y w/kT los cuales se obtienen a partir de la información binaria para el solvente uno y el solvente dos, así como empleando las constantes empíricas p , q , m , n , K_1 ó K_2 y K_3 , las cuales se obtienen por medio de las ecuaciones 3.3.41 . 3.3.39, 3.3.40 y 3.3.44.

Este método se ha escogido debido a que describe adecuadamente al sistema ternario alcohol isopropílico-benceno-a-gua.

Después de haber descrito los métodos necesarios para el cálculo de los sistemas de destilación empleados en la purificación del alcohol isopropílico, resta tan solo indicar el arreglo que tienen las torres que se emplean en esta sección de acuerdo con el proceso de la Tokuyama Soda Co. .

La mezcla azeotrópica que se obtiene de la columna del mismo nombre se alimenta junto con benceno (agente selectivo) a la torre en la que se llevará a cabo la destilación azeotrópica (Torre No 1, figura 3.3.1). El producto de domos de la torre será una mezcla ternaria que al condensarse genera dos

fases líquidas, una rica en benceno y la otra rica en agua. La fase rica en benceno se recircula a la torre de destilación azeotrópica formandose así la corriente de reflujo. La fase rica en agua se alimenta a otra torre (Torre No 2, figura 3.3.1), con el fin de recuperar el alcohol y el benceno que con tenga dicha corriente. El producto de fondos de la columna para la separación del azeótropo será alcohol isopropílico de alta pureza.

En la figura 6.3.13 del Apendice correspondiente, se encuentra el diagrama de equilibrio en fase líquida, para el sistema alcohol isopropílico-benceno-agua evaluado mediante las ecuaciones 3.3.39, 3.3.42, etc. anteriormente descritas.

4. ANALISIS.

En el desarrollo del presente trabajo se trató de analizar, desde el punto de vista del Diseño del Proceso, las partes fundamentales que constituyen a una planta de alcohol isopropílico, para lo cual se recabó información respecto a los diferentes procesos existentes hasta la fecha, para producir el alcohol. Se anotaron las ventajas y desventajas que presentaba cada uno de ellos, claro está que los procesos muy antiguos, más que ventajas, lo que tienen son desventajas, al ser comparados con los procesos modernos, desventajas tanto de operación como económicas.

Después de haber descrito todos estos procesos, se escogió a uno de ellos, para analizar más detalladamente

los factores importantes en el diseño de este proceso. Para hacer la descripción de estos factores, se dividió al proceso en tres secciones, las cuales se consideraron fundamentales para el mismo. Estas secciones son: la sección de reacción, la sección de destilación azeotrópica y la sección de purificación. Además de explicar, en base al proceso escogido, como queda constituida cada una de las secciones, equipos que la forman, distribución de los mismos, etc. Se trató también, de proporcionar información con respecto a los métodos de cálculo de cada una de ellas.

Dentro de los problemas encontrados al desarrollar el tema, el más importante fue el de la gran escasez de información que existe sobre el mismo, ya que por ejemplo, la información necesaria para hacer la descripción de los procesos, es información de tipo "confidencial" de las diferentes firmas de ingeniería que desarrollaron el mismo. En el caso específico de la sección de reacción, la información acerca de esta para el proceso de la compañía japonesa Tokuyama Soda Ltd. no ha sido publicada, hasta el momento, por ser el proceso más moderno.

Para encontrar datos acerca del sistema alcohol isopropílico-benceno-agua, se presentaron bastantes problemas ya que este sistema no ha sido estudiado experimentalmente en lo que respecta a los equilibrios líquido-vapor, de tal manera que se tuvo que buscar el método teórico o empírico

más adecuado para describir dicho sistema, ya que realizar el estudio experimental del mismo, sería tema para un trabajo de este tipo abocado únicamente en este estudio.

Por otro lado, se encontró que el sistema binario - alcohol isopropílico-agua ha sido estudiado un poco más lo que permitió recabar más información sobre el mismo.

5. CONCLUSIONES.

En base al trabajo realizado se puede concluir lo siguiente:

Dentro de los procesos existentes, hasta la fecha, para producir alcohol isopropílico, el de la compañía japonesa Tokuyama Soda Ltd. es el más adecuado, esto resulta del hecho de que, es el proceso que necesita de un número menor de equipos en comparación con los demás. Así por ejemplo, en el caso de los procesos que utilizan ácido sulfúrico para llevar a cabo la oxidación del propileno, el sistema se encarece debido a la gran cantidad de equipo necesario, puesto que requiere de un sistema de hidrolización para transformar los productos de la reacción en alcohol iso-

propílico (ésteres), de un sistema de neutralización del alcohol y de una torre de destilación, extra, con el fin de eliminar ciertos subproductos formados.

En el caso de los procesos que utilizan resinas intercambiadoras de iones, para llevar a cabo la oxidación, se requiere también de un sistema de neutralización, lo que aumenta la inversión y los costos de operación del proceso. Por otro lado, el material necesario para los equipos empleados en los procesos que utilizan ácido sulfúrico o resinas intercambiadoras de iones, es caro debido a lo altamente corrosivo de los flúidos a manejar.

En el caso concreto de la sección de reacción se encontró que la más adecuada es la del proceso Tokuyama Soda Ltd. debido a que no presenta los problemas que tienen dichas secciones en los otros procesos, por ejemplo, en el caso de los sistemas que emplean ácido se requiere de condiciones moderadas de temperatura pero al verificarse la reacción dichas condiciones son en realidad drásticas lo que redundaría en una disminución de la eficiencia del catalizador y en pérdidas del mismo. En el caso de las resinas intercambiadoras de iones, se presenta la elución de los grupos activos de la misma, al aumentar la temperatura del sistema lo que, obviamente, disminuye la actividad del catalizador.

Las demás secciones son fundamentalmente, iguales para casi todos los procesos, con la excepción de la torre -

extra, que se mencionó anteriormente.

Por lo antes mencionado, resulta claro que el proceso más adecuado para la producción del alcohol isopropílico es el de la compañía japonesa.

Por otro lado, se puede concluir, también, que de acuerdo a los métodos estudiados para describir el sistema alcohol isopropílico-benceno-agua, el más adecuado es el propuesto por Prautnitz, el cual se basa en la teoría de contribución de grupos.

Por último cabe mencionar que, en base a los usos que tiene el alcohol isopropílico, este resulta ser un producto petroquímico de gran importancia.

6. A P E N D I C E S .

6.1 A P E N D I C E .

TABLA 6.1.1

Constantes físicas del alcohol isopropílico.

Punto de fusión	-89.5°C.
Punto de ebullición	82.4°C.
d_{20}^{20}	0.7863
Índice de refracción	1.37925 a 15°C 1.37757 a 20°C.
Presión de vapor	
A 0°C.	8.9 mmHg
A 10°C.	17.0 mmHg
A 20°C.	32.4 mmHg
A 30°C.	59.1 mmHg
A 50°C.	176.8 mmHg
A 82.4°C.	760.0 mmHg
A 90°C.	1020.7 mmHg
Viscosidad a 20°C.	2.43 cps.
Tensión superficial a 20°C	21.7 dinas/cm
Temperatura crítica	239.9°C.
Presión crítica	53.0 atm.
Calor específico	
A 0°C.	0.563 cal/g °
A 30°C.	0.677 cal/g °
A 50°C.	0.740 cal/g °

Calor de fusión en el punto de fusión normal	21.08 cal/g
Calor latente de vaporización en el punto de ebullición	160.0 cal/g
Calor de combustión	7970.0 cal/g
Coefficiente de dilatación cúbica	0.001075
Conductividad térmica a 0°C.	3.683×10^{-4} cal/seg cm
Punto de inflamación en recipiente cerrado	15.0°C.
Límite explosivo inferior con aire	2.5% en vol.
Temperatura de autoignición	456.0°C.
Constante dieléctrica a 20°C	26.0

TABLE 6.1.2

Azeótropos binarios con alcohol isopropílico (760mmHg).

Otro componente	% alcohol en peso	Teb.
Yoduro de metilo	3.1	42.3 °C.
Disulfuro de carbono	0.8	44.6 °C.
Cloruro de n-propilo	3.9	45.8 °C.
cloroformo	4.2	60.8 °C.
N-hexano	22.0	61.0 °C.
Cloruro de isobutilo	17.0	63.8 °C.
Eter isopropílico	14.1	66.2 °C.
Bromuro de n-propilo	16.0	65.2 °C.
Tetracloruro de carbono	18.0	67.0 °C.
Ciclohexano	33.0	68.6 °C.
1-3 Ciclohexadieno	36.0	70.4 °C.
Ciclohexeno	36.0	71.0 °C.
Benceno	33.3	71.9 °C.
Dicloruro de etileno	45.0	74.0 °C.
Tricloro-etileno	28.0	74.0 °C.
Acetato de etilo	23.0	74.8 °C;
Acetonitrilo	55.0	75.0 °C.
Bromuro de isobutilo	33.0	75.5 °C.
Propionato de metilo	28.0	77.0 °C.
Metil-etil-cetona	30.0	77.3 °C.
Acetato de isopropilo	52.3	80.1 °C.
Tolueno	69.0	80.6 °C.

TABLA 6.1.3

Azeótropos ternarios que contienen alcohol isopropílico y agua.

Tercer comp.	Alcohol % en p.	Tercer comp. % peso	Agua % peso	T.eb. °C.
N-hexano	---	-----	---	58.2
Ciclohexano	21.5	7.5	74.0	63.0
Ciclohexeno	18.7	7.5	71.0	66.1
Benceno	18.7	7.5	73.8	66.6
Diisobutileno	31.6	9.3	59.1	72.3
Eter isopropílico	13.1	6.1	81.7	61.0
Acetato de iso- propilo	10.9	11.1	78.0	76.0
Metil-etil-cetona	9.7	11.9	78.4	73.9

TABLA 6.1.4

Composición de sistemas difísicos formados con azeótropos que contienen alcohol isopropílico y agua.

Componente	% en peso a 20°C cuando el tercer comp. es:		
	Benceno	Diisobutileno	Eter isoprop.
Capa sup.			
Agua	2.88	3.1	5.9
Alcohol	16.55	26.9	10.75
Tercer comp.	80.57	70.0	83.35
Capa inf.			
Agua	60.0	39.4	84.3
Alcohol	35.0	55.2	13.2
Tercer comp.	5.0	5.4	2.5
% de la mezcla total:			
capa superior	91.3	82.9	93.2
capa inferior	8.7	17.1	6.8

TABLA 6.1.5

Especificaciones típicas del alcohol isopropílico.

	C L A S E		
	91%	95%	99%
Riqueza, % en vol. min. 91		95	99.5
Acidez, % expresado en acético, max. 0.002	0.002	0.002	0.002
Densidad, 20/20°C	.8175/.819	.8035/.8055	0.798 max.
Destila- ción, °C	79.7	80.0	85.5
Punto seco	80.7	83.0	83.0
Color APHA máximo	10	10	10
Olor resi- dual.	Ninguno	Ninguno	Ninguno

6.2 A P E N D I C E .

TABLA 6.2.1

Consumo de servicios auxiliares. Proceso Deutsche Texaco AG.

Agua de enfriamiento	12,100 Gal.
Agua de proceso	185 Gal.
Vapor (35 psig)	13,600 lb
Vapor (285 psig)	1,300 lb
Electricidad	128 Kw-hr
Catalizador y reactivos químicos	1.32 US \$

Estos consumos son en base a la producción de una tonelada de alcohol isopropílico de 99.9% de pureza.

Vida del catalizador 12 meses.

TABLA 6.2.2

Consumo de servicios auxiliares. Proceso Veba-Chemie GMBH

Electricidad	28 Kw-hr
Agua de enfriamiento	39,630 Gal.
Combustible	5.948 MMBtu
Vapor (220 psig)	2.5 Ton.

El consumo de servicios auxiliares indicados en la ta
bla corresponden a una tonelada de alcohol isopropílico

TABLA 6.2.3

Consumo de servicios auxiliares. Tokuyama Soda Ltd.

Propileno	0.72 ton.
Catalizador	0.55 US \$
Vapor	3.5 ton
Electricidad	110.0 Kw-hr
Agua de enfriamiento	48, 877 Gal.

Estos son los requerimientos típicos por tonelada de alcohol isopropílico.

TABLA 6.2.5

	Capacidad instalada 1973 Miles de Tons./Año	Producción Requerida Miles Ton./Año							Capacidad Requerida Miles Ton./Año						
		1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
AROMÁTICOS															
Ac. Crómico y Oxaleno	—	28	21	22	88	43	46	48							
Acetato Tolúico	28.7	11.6	19.9	17.4	37.9	34.8	26.8	27.7							26
Ácido M. M. M.	7.0	2.8	2.9	3.6	3.8	3.2	3.2	3.2							
Acido	3.0	4.8	4.8	5.1	2.4	19.0	16.6	11.2							16
Benceno	118.0	118.0	118.0	121.5	238.6	238.7	252.9	267.0			200				
Bifenil A	—	2.2	2.2	2.4	6.1	6.7	7.1	7.5							
Ciclohexano	85.0	28.2	28.2	28.6	67.8	71.9	76.1	80.4							
Cumeno	—	23.2	22.8	24.8	45.8	46.2	51.6	54.5			40				28
Dobutriceno	33.0	8.8	8.1	6.2	11.7	12.1	13.2	13.9							
Tolueno	30.0	36.2	34.9	36.1	193.9	196.2	178.0	178.0	25 (3)		25 (3)				
Caprolactona	40.0	6.8	6.5	6.8	12.4	12.4	14.2	15.0							
Étilbenzeno	55.7	84.8	86.5	88.7	127.8	128.8	143.9	151.9			20 (3)				
Fenol	—	20.8	21.4	22.2	41.1	43.2	46.3	48.9	50		20 (3)				
Metileno	4.2	2.5	2.6	2.7	4.9	5.2	5.6	5.9							
Tolueno	100.8	78.5	80.6	83.6	154.5	164.3	174.0	183.7			100				
TDI y MDI	—	58.7	52.0	54.1	98.9	106.2	112.6	118.8	100						50
Xileno	89.2	47.8	48.9	50.9	96.1	100.0	106.0	111.9							
ALIFÁTICOS															
Acetileno	64.0	29.8	29.4	29.2	43.1	43.7	46.3	48.9							
Acetil. de Etilo	3.0	12.9	12.2	12.7	25.4	27.0	28.5	30.2			36				
Acetato de Vinilo	13.2	10.4	10.6	11.1	20.4	21.7	23.3	24.3							
Acetona	17.1	17.1	17.5	18.2	33.7	35.8	38.0	40.1							
Acetato	7.0	16.5	16.9	17.6	32.8	34.6	36.7	38.2			20				20
Acido Acético	42.6	37.1	37.3	37.6	43.6	44.3	49.1	51.8							
Acido Adipico	—	13.2	13.7	14.2	26.2	27.8	29.3	30.2			40				20
Acido de Etilo	—	3.8	3.8	3.7	5.8	6.2	6.6	6.9							
Acroleína	24.8	13.5	13.8	14.3	26.5	28.2	29.8	31.5							
Acual. polimerico	—	8.8	8.8	1.9	1.8	1.9	2.0	2.1							
Almidón	613.8	294.3	301.5	303.6	578.7	630.2	652.7	689.3							300
Almidón Acido	23.8	22.1	22.7	23.8	43.8	46.3	49.1	51.9							
Alcan. Glicol	18.1	31.8	32.5	33.9	52.7	56.5	60.6	64.5			20				20
Alc. Glicol	—	40.9	43.9	46.7	84.4	89.8	95.1	100.4	55		20 (3)				55
Butileno	14.0	—	8.2	8.4	8.1	12.4	13.1	13.9	14.7						20
Butileno	—	56.4	57.6	58.1	115.2	118.2	125.2	132.2							
Carb.	188.0	238.2	239.9	242.2	445.8	473.9	502.0	530.1			150		150		150
Ciclohexano	—	2.7	2.8	2.9	5.4	5.7	6.1	6.4							
Citrato de Metilo	—	7.8	8.1	8.4	15.5	16.5	17.5	18.4							
Cloruro de Vinilo	30.5	62.7	64.2	67.8	125.5	131.3	138.9	147.0			30				
Óxido Etileno	100.4	13.5	15.3	16.4	144.9	154.0	163.1	172.2							
Benc. Acetico	2.6	15.7	15.1	15.8	31.3	32.9	34.9	36.9			20				
Etano	235.8	248.4	264.4	284.8	488.1	520.0	558.8	621.6			100				
Et. M. Hexano	13.2	4.8	4.9	5.1	9.4	10.8	11.6	12.3							
Etano. Glicol	—	8.2	8.3	8.2	11.5	12.1	12.7	13.3							20
Formaldeh. 100%	38.8	21.4	21.9	22.8	42.2	44.9	47.6	50.2							
Isopropeno	24.8	25.8	26.4	27.5	50.8	53.4	57.2	60.4							50
Metano	21.5	53.7	55.3	61.9	125.5	133.4	141.4	149.2			150				
M. Et. Etano	4.2	5.9	6.1	6.2	11.7	12.4	13.2	13.9							30
Óxido de Etano	28.8	28.8	31.7	36.2	72.5	77.1	81.7	86.3							
Óxido de Propeno	—	14.5	14.8	14.3	28.5	28.2	29.8	31.5			20				20
Óxido Acetico	—	8.4	8.6	9.0	18.6	19.7	18.7	19.9							20
Paracetamol	—	8.0	8.2	8.4	13.2	13.8	14.4	15.2							20
Penteno. Etano	8.0	9.2	9.5	9.8	18.2	19.2	20.5	21.4			18				
Propeno. Glicol	11.0	4.2	4.3	4.5	8.5	8.8									
Propeno	188.0	138.8	138.2	142.1	285.7	292.4	299.2	315.6			30 (3)		30 (3)		30
Temperatura de Glicol	12.2	12.5	12.6	12.6	25.5	25.5	27.1	28.6							
Tricloro Etileno	7.1	7.2	7.5	7.9	13.9	14.6	15.7	16.6							
Tr. Tricloro Etano	5.8	5.7	5.8	10.0	11.7	12.3	13.1								
Urea	452.5	11.2	12.9	15.8	162.1	169.0	167.8	168.0							
POLIMEROS															
Polietileno	42.3	41.8	47.6	43.7	80.9	85.9	91.9	96.1							
Polipropeno	18.0	12.8	15.3	16.4	44.9	45.0	52.1	52.2			40				20 (3)
Poliamideno	—	11.2	11.3	11.3	22.9	26.0	28.2	43.3			10 (3)				10
Poliolefino de Vinil	12.5	47.3	42.1	45.1	82.2	88.6	93.9	95.1							10
Poliolefino Sintetico	82.8	51.8	50.9	61.4	113.4	120.6	127.2	134.8							20
RESINAS															
Fenolica	18.1	18.5	18.1	21.7	31.7	35.7	37.7								
Epoxico	13.2	11.8	11.2	12.5	22.5	4	13.8	24.2							
Urea	8.2	9.0	9.8	18.2	—	—	28.5	21.6							

NOTA: El número entre paréntesis indica número de plantas.

México: datos de proyecciones de producción y capacidad de plantas químicas.

6.3 A P E N D I C E .

FIGURA 6.3.1

DENSIDAD DE MEZCLAS LIQUIDAS
DE ISOPROPANOL-AGUA

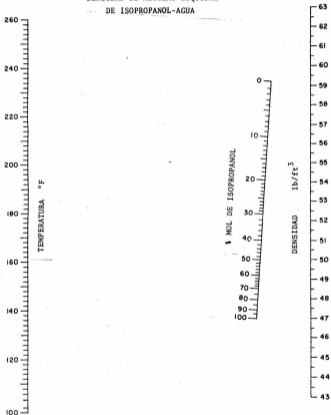


FIGURA 6.3.2

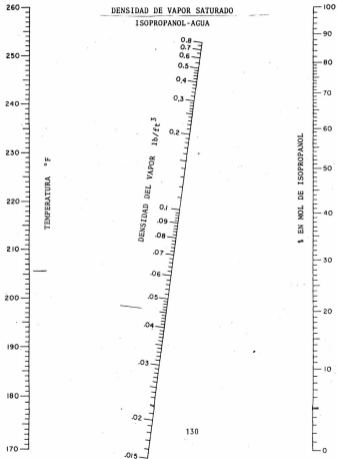


FIGURA 6.3.3

CALOR LATENTE DE VAPORIZACION
MEZCLAS DE ISOPROPANOL-AGUA

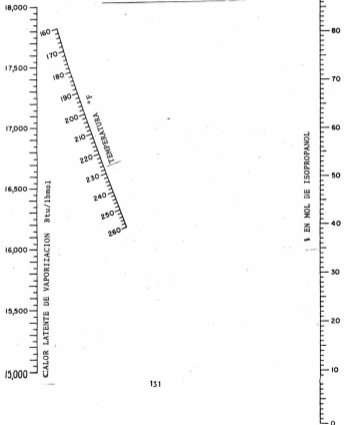


FIGURA 6.3.4

ENTALPIA DE MEZCLAS LIQUIDAS
DE ISOPROPANOL-AGUA
(Temp. base 60°F)

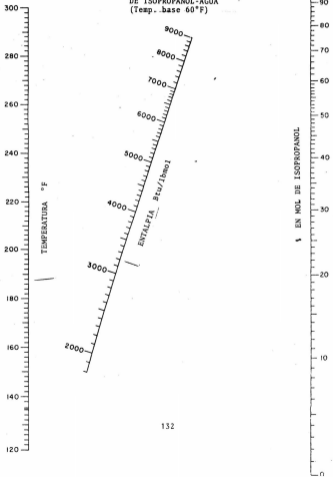


FIGURA 6.3.5

ENTALPIA DE VAPOR SATURADO
MEZCLAS DE ISOPROPANOL-AGUA
(Temp. base 60°F)

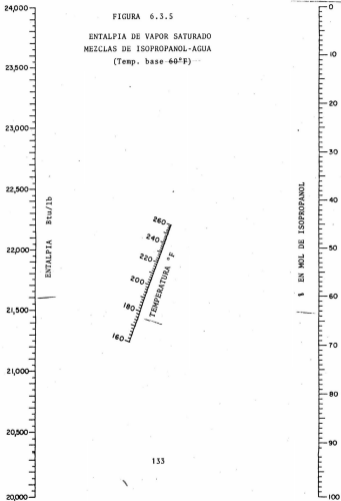
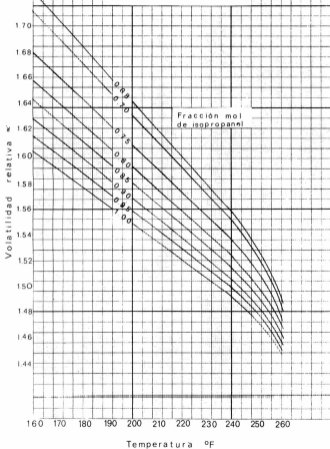


Figura 6.3.6
Volatilidad relativa
Iso propanol-Azeótropo



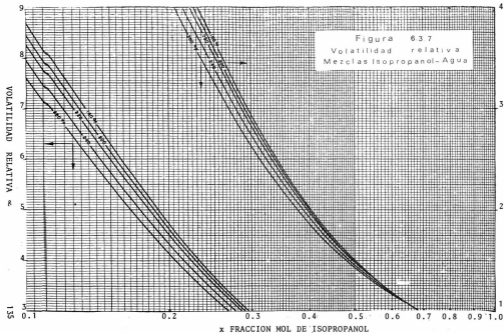
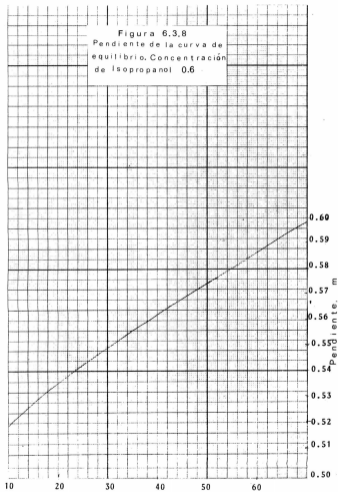


Figura 6.3.8
Pendiente de la curva de
equilibrio. Concentración
de Isopropanol 0.6



Presión, PSIA

FIGURA 6.3.9
Presión de vapor

Isopropanol, Agua & Azeótropo (Agua-Isopropanol)

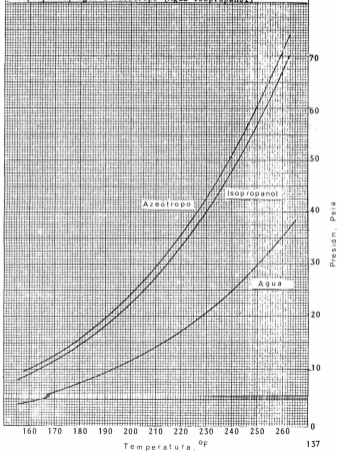


FIGURA 6.3.10
SISTEMA ISOPROPANOL-AGUA

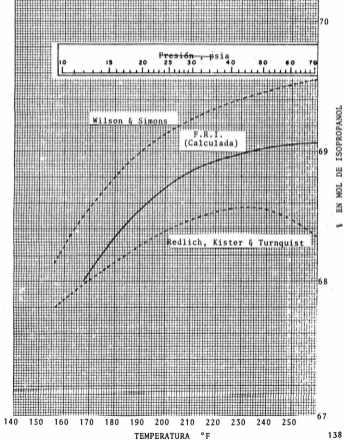


FIGURA 6.3.11
VISCOSIDAD DE MEZCLAS
LIQUIDAS ISOPROPANOL-AGUA

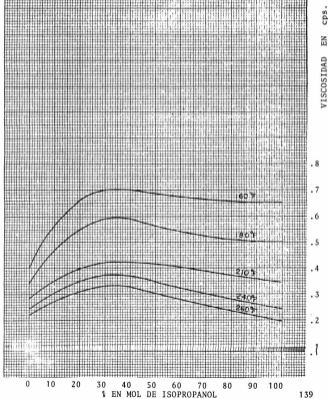
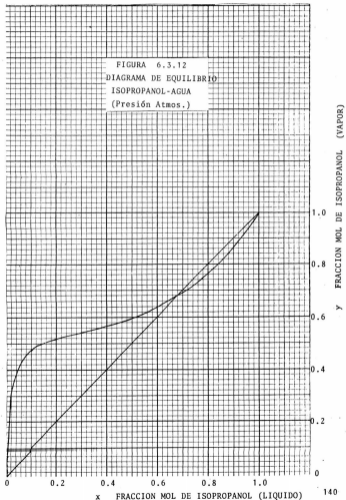


FIGURA 6.3.12
DIAGRAMA DE EQUILIBRIO
ISOPROPANOL-AGUA
(Presión Atmos.)



Alcohol Isopropilico

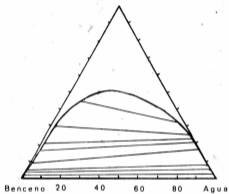


Fig- 6.3.13

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Abrams, D.S. y Prausnitz, J.M.: A.I.Ch.E. Journal
21 : 116 1975
- 2.- Andersen, R. , Cambio, R y Prausnitz, J.M. : AICHE J.
8 : 66 1962
- 3.- Bell, G.M. : Trans Faraday Soc.
49 : 122 1953
- 4.- Boberg, T.C. et al. : I. & E.C. Fundamentals.
1 : 1 p. 40 1962
- 5.- Bonilla, A. : Trans. A.I.Ch.E.
37 : 669 1941
- 6.- Carpenter et al. : Trans. A.I.Ch.E.
16 : Parte 1, III 1924.
- 7.- Chang, Y.C. et al. : Ind. Eng. Chem.
45 : 2350 1953
- 8.- Ellis, C. : "The chemistry of Petroleum derivatives"
Reinhold, New York, Vol II pp 346-58 419 1937
- 9.- Ewell, R.H. et al. : Ind. Eng. Chem.
36 : 871 1944
- 10.- Frenslund, A. & Prausnitz, J.M. : A.I.Ch.E. J.
21 : 6 pp 1086-1099 1975
- 11.- Deutsche Texaco AG : Hydrocarbon Processing
p. 141 Noviembre de 1973
- 12.- Griswold, J. et al. : Ind. & Eng. Chem.
34 : 10 pp. 1188-1191 1942
- 13.- Hand, D.B. : Phys. Chem.
34 : p. 1961 1930
- 14.- Hildebrand J.H. : "Solubility of non-electrolytes"
Am. Chem. Soc. 3a ed. Monograph Series
New York, 1955

- 15.- Holmes, M.J. & Van Winkle M.: Ind. & Eng. Chem.
62 : 1 pp 21-31 enero 1970
- 16.- Ishida, K. : Bull. Chem. Soc. Japan
29 : 956 1956
- 17.- Ishida, K. : Bull. Chem. Soc. Japan
33 : 693 1966
- 18.- Ishida, K. Bull. Chem. Soc. Japan
33 : 998, 1002 1960
- 19.- Keller, G.S. et al. : Fract. Resch. Inc.
Topical report No 6 enero de 1956
- 20.- Kiyoharu, I. : J. Chem. & Eng. Data
6 : 4 pp 498-492 1961
- 21.- Larraza Smith, P. : I.M.I.Q.
No 4 pp 44-53 Abril 1975
- 22.- Li, Y.M. & Coull, J. : J. Inst. Petrol.
34 : 692 1948
- 23.- London, F. : Trans. Faraday Soc.
33 : 8 1962
- 24.- Mc Cabe, W.L. & Smith? J.C. : " Unit Operations of
Chemical Engineering". Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd.
2a Ed. cap. 19 1967
- 25.- Neier, W. et al. : Hydrocarbon Processing
pp. 113-116 NOviembre 1972
- 26.- Perry, J.H. : "Chemieal Engineers Handbook"
5a Ed Mc Graw-Hill New York
- 27.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores.
1969.
- 28.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores
1970.

- 29.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores.
1971.
- 30.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores.
1972.
- 31.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores.
1973
- 32.- Petróleos Mexicanos: Memoria de Labores.
1974.
- 33.- Poffner, N. et el. : Trans. A.I.Ch.E.
42 : 815 1946
- 34.- Prabhu, P.S. & Van Winkle, M. J.: J. Chem. Eng. Data
7 : 210 1962
- 35.- Qozzati, A. & Van Winkle, M. : J. Chem. Eng. Data.
5 : 269 1960
- 36.- Sawyer, F.F. : Hydrocarbon Processing
No 1 p.p. 144-148 1970
- 37.- Somio Akiyama : Chemical Eng.
pp 56-57 Julio 1973
- 38.- Stone & Webster Eng. Corp. : Hydrocarbon Processing
p 193 Noviembre 1973
- 39.- Tokuyama Soda Ltd. : Hydrocarbon Processing
p. 143 Noviembre de 1973
- 40.- Van Arkel, A.E. : Trans Faraday Soc.
428 : 81 1946
- 41.- Van Winkle, M. : "Distillation"
McGraw-Hill, New York., Parte III 1967
- 42.- Robinson & Gilliland : "Elements of Fractional Distillation". McGraw-Hill, New York cap. 10 1950

- 44.- The Chemical Marketing Reporter.
Oil, Paint and Drug Reporter
Mayo 29, 1972
- 45.- The Chemical Marketing Reporter.
Oil, Paint and Drug Reporter
Marzo 24, 1973
- 46.- The Chemical Marketing Reporter
Oil, Paint and Drug Reporter
Diciembre 31, 1974
- 47.- The Chemical Marketing Reporter.
Oil, Paint and Drug Reprinter
Diciembre 22, 1975
- 48.- Young, : "Distillation Principles And Process"
Mc Millan & Co. Ltd. London
- ✓ 49.- Veba-Chemie West GMBH. : Hydrocarbon Processing
p 194 Noviembre 1969