

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

---



SELECCION DEL SISTEMA DE PURIFICACION DE  
LA MEZCLA PROVENIENTE DE UN REACTOR  
DE SINTESIS DE METANOL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

MIGUEL PALOMEQUE RAMIREZ  
RAUL BAUMGARTEN Y RODRIGUEZ

1 9 7 7



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CLAS. Tesis 1977  
ABO. M-48 49  
FECHA \_\_\_\_\_  
FMSG. \_\_\_\_\_



QUINICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: I.Q. Francisco Javier Garfias Ayala

VOCAL: I.Q. Enrique García López

SECRETARIO: I.Q. Oscar E. Ruiz Carmona

1er. SUPLENTE: I.Q. Cutberto Ramírez Castillo

2do. SUPLENTE: I.Q. Lucía Arciniega Carrillo

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Ciudad Universitaria, D. F.

SUSTENTANTE: Raúl Baumgarten y Rodríguez

ASESOR: I.Q. Oscar E. Ruiz Carmona.

Con agradecimiento a el  
Ing. Oscar E. Ruiz Carmona por la  
orientación y dirección que me  
proporcionó.

Con profundo agradecimiento a mis  
padres que siempre me brindaron  
todo su apoyo y me forjaron un  
amplio porvenir.

Con amor a mi esposa  
que vino a constituir en mi  
vida la mayor ilusión, y con  
su estímulo me impulsa a su-  
perarme cada día más.

A mi hija Yolanda  
que vino a proporcionar a  
mi vida una gran alegría.

A mis hermanos con cariño

Alicia, Yolanda, Beatriz, Patricia,

Humberto, Mauricio, Gerardo y Graciela.

## I N D I C E

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- GENERALIDADES
- 3.- DESCRIPCION DEL PROCESO DE SINTESIS
- 4.- CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA QUE SE VA A PURIFICAR
- 5.- DESCRIPCION DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE DESTILACION
- 6.- EVALUACION DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE DESTILACION
- 7.- CONCLUSIONES
- 8.- TABLAS
- 9.- BIBLIOGRAFIA.

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

Robert Boyle fué el primero en observar el alcohol metílico o metanol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ), como cierta substancia neutra, en el licor que era obtenido en la destilación seca de la madera. Estudios posteriores efectuados por Taylor lo llevaron a la conclusión de llamarlo "Eter Piroleñoso".

En 1834, Dumas y Peligot lograron aislar el metanol y determinaron su fórmula.

El metanol fué sintetizado en 1857 por Berthelot, - por saponificación del cloruro de metilo.

Durante mucho tiempo, la producción en escala comercial tenía como fuente el ácido piroleñoso, el cual se obtenía - por destilación seca de la madera. La producción de metanol por este método, presentaba problemas en la adquisición de la mate--ria prima y además la producción en escala comercial, no era su--ficiente para satisfacer las necesidades de Metanol en la Indus--tria.

Los estudios para sintetizar el Metanol fueron ini--ciados por los químicos Sabatier y Senderens en 1905, partiendo--de óxidos de carbono e hidrógeno gaseosos, sin obtener resulta--dos positivos.

Más tarde, La Badische Anilin-und Soda Fabrik --- (B.A.S.F.) inicia las investigaciones para sintetizar el Metanol por hidrogenación del óxido de carbono bajo presión en base a -- que el amoniaco se había logrado sintetizar, mediante reacciones efectuadas bajo presión, logrando Mittasch y Scheeider de la ---

BASF en 1923 la preparación de metanol sintético industrial, a partir de gas de aguas a una presión de 200 atm. de temperatura de 400° C, utilizando óxidos de cromo y zinc como catalizadores.

Los progresos alcanzados en la Industria del Metanol, continúan en 1927, en que la compañía Du Pont obtiene el metanol como subproducto en la síntesis del amoníaco.

El crecimiento posterior de esta industria es debido al desarrollo de la industria de los plásticos y resinas sintéticas tales como: Las Ureicas, Fenolicas y Melamínicas, que vienen a significar el grupo de plásticos más importantes en cuanto volumen de producción.

Otro aspecto que viene a favorecer el aumento de la producción de metanol es su aplicación como solvente en la industria de las hormonas y como desnaturalizante.

El metanol como materia prima en la síntesis del formaldehído y, su adición para evitar la polimerización en las soluciones comerciales del 37% de Formaldehído; constituyen una de sus principales aplicaciones.

En la Industria Automotriz es utilizado en la producción de aditivos anticongelantes para motores enfriadores con agua.

Las propiedades disolventes del Metanol lo hacen útil en las Industrias de adhesivos, pinturas, barnices, lubricantes, cosméticos, jabones, etc.

En síntesis Químico el Metanol es utilizado también

en la fabricación de: Metil aminas, Fibras poliestericas, Metacrilato de Metilo, Cloruro de Metilo, Alcohol Polivinilico.

El metanol es aplicado también como deshidratante del gas natural, descongelante en las plantas de etileno y en la producción de ácido Acético.

En México se cuenta con una planta de Metanol, que se encuentra situada en Sn. Martín Texmelucan, Puebla, con una capacidad nominal de 21500 ton. métricas por año. Es una planta recientemente construída, ya que se inició en sus operaciones en el año de 1969 y sin embargo, alcanzó prácticamente su capacidad de diseño, con un índice de operación de 90.5%.

La producción de metanol en el País, tuvo un aumento considerable, ya que en 1969 la producción fué de 4574 toneladas métricas, y en 1970 fué de 19.458 toneladas métricas. Esto fué debido al incremento en las necesidades de metanol en la Industria de transformación en el País.

La capacidad de la planta fué ampliada de 40 ton/día a 65 ton/día.

Esta planta de metanol utiliza el proceso de la Spencer Chemical Co.

Las materias primas que utiliza son: Gas Natural y Vapor de Agua. El Gas Natural es suministrado a la planta por medio de un gasoducto de Pémex.

La refinación del metanol crudo se efectúa por destilación y las especificaciones de pureza requeridas en el producto son determinantes para la elección económica del número de columnas que deberán utilizarse.

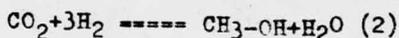
## C A P I T U L O    I I

### G E N E R A L I D A D E S

El incremento reciente que se ha tenido en la demanda del metanol, ha dado lugar a que se aumente el número de plantas de METANOL, siendo necesario modificar sus capacidades, y — esto aunado con el desarrollo de los nuevos procesos de síntesis que utilizan temperaturas y presiones bajas se ha logrado reducir los costos de producción.

En la actualidad el metanol es obtenido en escala comercial por reducción catalítica del óxido de carbono o del anhídrico carbónico con el hidrógeno, es decir la preparación de un gas de síntesis, o sea una mezcla gaseosa formada por dos partes de hidrógeno y una parte de óxido de carbono, o tres partes de hidrógeno por una de anhídrico carbónico, o una mezcla correspondiente de ambos óxidos de carbono con hidrógeno, utilizando presiones que fluctúan entre 50 y 600 atmósferas y temperaturas entre 250=400° C, en presencia de catalizadores selectivos tales como óxidos de cromo y Zinc o catalizadores a base de cobre.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:



La materia prima utilizada en la obtención del gas de síntesis puede ser gas natural o nafta y su selección depende de las condiciones económicas de suministro, de acuerdo con la —

situación geográfica. En los países de Europa donde el precio de la nafta es bajo, se utiliza esta como materia prima. En cambio en América donde el precio del gas natural es bajo en relación con la nafta se hace preferible como alimento de los reformadores para producir el gas de síntesis de metanol.

En la síntesis de Metanol se tienen los procesos — de alta presión, de baja presión y de presión media, siendo este último una variante de los otros dos procesos.

En las plantas que operan con procesos a baja presión el costo directo de operación es debido a la materia prima.— En los procesos de alta presión, el costo es afectado por materia prima y la potencia requerida en el equipo. En ambos procesos el sistema, para recobrado de calor es un factor de gran importancia para salvar los costos de operación.

Entre los procesos de alta presión, tenemos la síntesis convencional descubierta por MITTASCH y SCHNEIDER de la — BASF en 1923, la cual se lleva a cabo utilizando presiones alrededor de 300 atm. y temperatura entre 320 y 380°C, empleando como catalizadores óxido de cromo y óxido de Zinc. (eq. 1 y 2).

Proceso de alta presión. Union Rheinisch Braunkohlen-Kraftstoff AG (UKW). ( Fig. 1).

En este proceso es utilizada la nafta como alimento al reformador para producir el gas de síntesis.

A la mezcla gaseosa se le elimina el pentacarbonil de hierro, utilizando un absorbedor con carbón activado para luego ser alimentada en un reactor (convertidor) a una presión aproximada



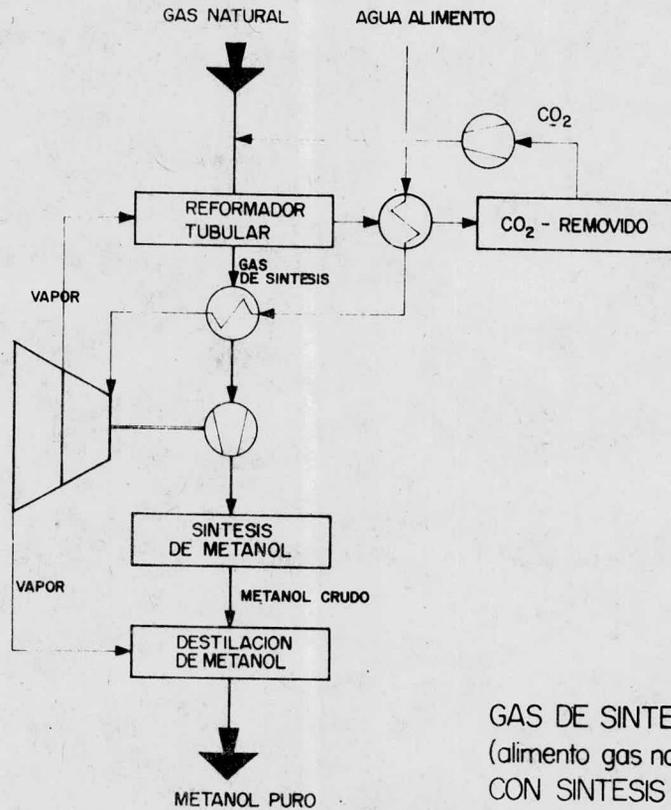
ximada de 300 atm., manteniendo en el lecho catalítico una temperatura de 350°C.

El metanol crudo producido es enfriado, y se separa el metanol crudo condensado, del gas, y este se recircula al reactor. Los gases inertes son removidos por purgados continuos en la corriente de recirculación. El metanol crudo que se obtiene contiene aparte del agua, solamente el 1.5-3.5% de éter dimetilico (dependiendo del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de síntesis), 0.1% de altos alcoholes 0.1% de formiato de metilo. No se tiene formación de metano. El metanol crudo es enviado a la sección de destilación para obtener el producto con las características de pureza requeridas, utilizando dos columnas de destilación.

En este proceso no es necesario adicionar agentes oxidantes durante la destilación para poder remover las impurezas formadas en la síntesis.

Proceso (UKW) utilizando gas natural como materia prima (Fig. 2).

El gas natural, vapor, y el dióxido de carbono (recobrado de la corriente de gases de combustión), son convertidos en un reformador tubular, operando a una presión de 10-17 atm. y 850-900°C, produciéndose un gas síntesis con un contenido aproximado de 8-9% de CO<sub>2</sub>, 20-21% de CO, 69% de H<sub>2</sub>, y 1.5-2.0% de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>. Este gas de síntesis se enfría y se comprime a 300 atm. para ser suministrado sin más tratamiento a la sección de síntesis.



GAS DE SINTESIS COMBINADO  
 (alimento gas natural)  
 CON SINTESIS DE METANOL  
 ALTA PRESION

En los procesos convencionales de alta presión, el gas de síntesis es reactivado sobre un catalizador de cromo - Zn a temperaturas de 300 - 400°C. Cuando se trabaja a estas temperaturas se necesita procesar a altas presiones de tal manera que se obtenga en el reactor un porcentaje de conversión razonable.

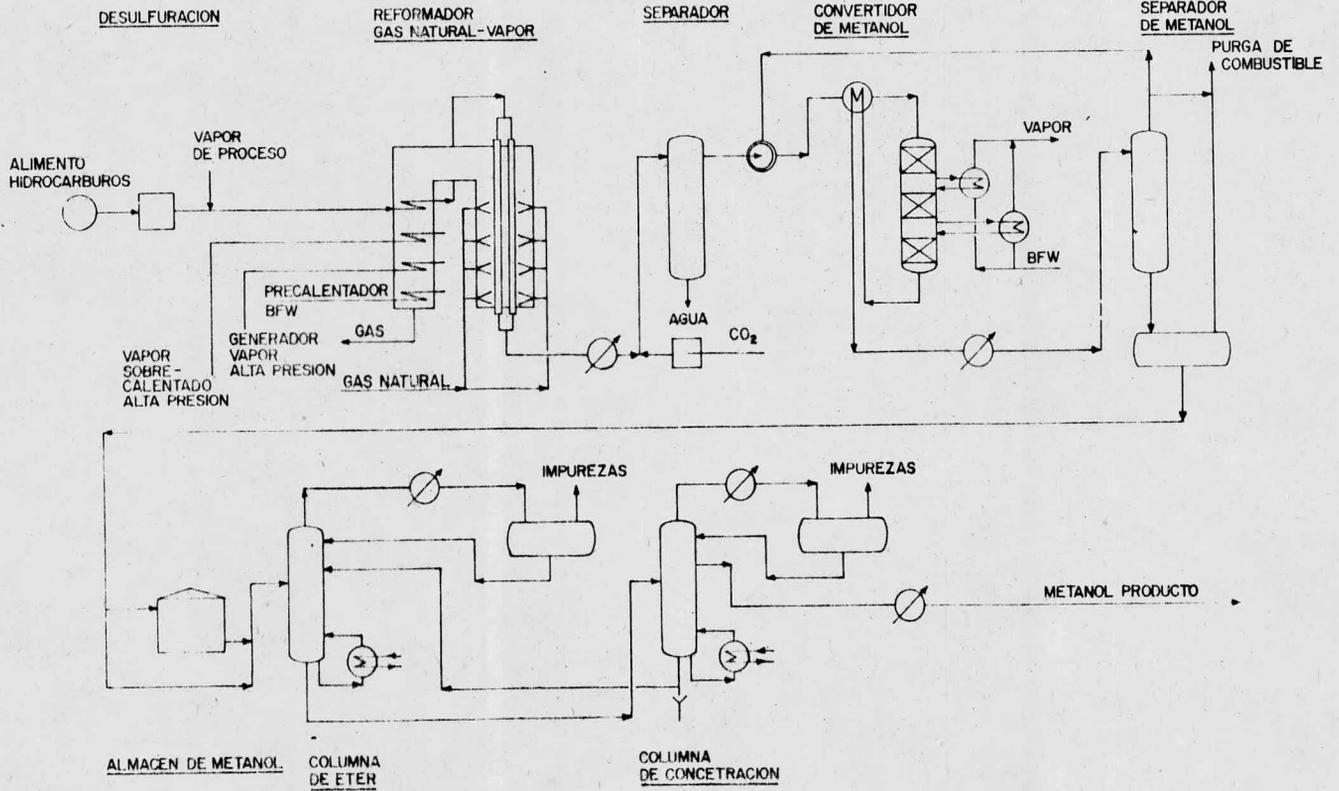
De esta manera a una presión total de 330 atm. ha sido impracticable el planear más de 5.5% de metanol en la mezcla a la salida del reactor.

Al disminuir la presión, disminuye el rendimiento de metanol siendo necesario más catalizador, continuando esta disminución de presión y empleando catalizadores CV - ZN la síntesis no resulta económica. A una presión de 50 atm. el proceso resulta impracticable, debido a que la máxima concentración de alcohol no es lo suficientemente alta como para lograr su separación por condensación. Sin embargo, si se lleva a cabo la reacción de síntesis a temperaturas entre 200 - 300°C en lugar de 300 - 400°C, se logra restablecer en gran parte el equilibrio de la conversión a metanol, siendo posible planear en estas condiciones 270°C-50 atm. y 2.5% de metanol a la salida del reactor. Pero naturalmente es imposible operar en estas condiciones con catalizador CV - ZN, debido a su baja actividad.

#### PROCESO DE SÍNTESIS DE METANOL OPERANDO A PRESIÓN MEDIA.

De los procesos que operan con presiones intermedias, tenemos el desarrollado por la Haldor Topsøe Nihon Suiso - Kogyo Co. (Fig. 3).

Los hidrocarburos alimentados se desulfuran y se



METANOL

mezclan con vapor para luego cargarse al horno de reformado. La mezcla de proceso es precalentada en la sección de convección del reformador y se hace reaccionar en presencia de un catalizador a base de níquel, en los tubos de la sección de radiación, convirtiéndose los hidrocarburos en gas de síntesis. El calor para la reacción es suministrado calentando los tubos del reformador por su parte externa.

Al gas de proceso se le adiciona dióxido de carbono comprimido con el fin de obtener una mezcla estequiométrica correcta para la síntesis. Este  $\text{CO}_2$  adicional se puede recobrar de los gases de combustión.

El convertidor consiste en un tanque para alta presión conteniendo lechos múltiples de catalizadores de Zn - Cr - Cu. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de  $226-271^\circ\text{C}$  y una presión de 102-156 atm.

El metano crudo se purifica en una unidad de destilación con dos columnas. En la primera columna se separan las impurezas de bajo punto de ebullición de la mezcla metanol-agua. En la segunda columna, se separa el metanol del agua y se purgan las impurezas de alto punto de ebullición. El metanol refinado es almacenado en presión atmosférica.

#### PROCESO DE SINTESIS DE METANOL OPERANDO A BAJA PRESION.

El desarrollo de los procesos de síntesis de metanol en baja presión es reciente, al tratar de reducir los costos de operación los cuales dependen de la capacidad de la fábrica y del equipo utilizado.

Entre estos procesos tenemos el de la Lurgi Corp., - Frankfurt, Alemania y el de la Imperial Chemical Industries Ltd. de Inglaterra.

### PROCESO I. C. I.

En 1962 se introduce comercialmente el proceso ICI de baja presión, reformando gas natural a nafta utilizando un catalizador a base de cobre, estable y de actividad adecuada. Este catalizador al poder operar a bajas temperaturas, logra que no se produzca la alta reacción exotérmica de metanización.

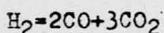


En el reformador de nafta se obtiene un gas de síntesis libre de azufre.

El proceso ICI consta de un reformador a vapor de agua, la planta de síntesis a baja presión y una planta destiladora.

El aprovechamiento de vapor en el proceso se tiene al utilizar el calor del gas de combustión y del gas de síntesis para obtener vapor como energía para la compresión, como es habitual en las plantas de amoníaco. El calor del vapor exhausto se puede aplicar en la planta destiladora.

Si el material de alimentación de una planta operando en alta presión es gas natural, se puede añadir dióxido de carbono a la entrada o a la salida del reformador para tener una relación deseable de hidrógeno. Oxidos de carbono de



De otra manera existe un exceso de hidrógeno en el

gas de síntesis, cuya purga impone un desperdicio grande de energía de compresión.

En plantas pequeñas utilizando gas natural como materia prima y operando a bajas presiones es opcional la adición de  $\text{CO}_2$ . La planta debe obtener  $\text{CO}_2$  de una fuente separada o puede ser lavado de los gases de chimenea.

La composición de la nafta es casi exactamente la requerida para la síntesis del metanol, no siendo necesario remover o adicionar  $\text{CO}_2$ .

Antes de entrar al circuito de síntesis, el gas de síntesis es comprimido a 48 atm. utilizando un compresor centrífugo, movido por un acoplamiento directo con la turbina de vapor. Una vez que el gas ha sido comprimido entra en el circuito de síntesis. La disposición básica del circuito consiste de la bomba de circulación, consiste de la bomba de circulación, con aparato de intercambio térmico, enfriador y separador.

El equipo de reacción es distinto del convencional debido a las temperaturas y presiones relativamente bajas.

El catalizador soportado sobre un lecho de material inerte en el fondo del convertidor, lo cual permite un diseño más simple en los recipientes y en el convertidor, en el cual se logra un bajo costo y rápida carga-descarga del catalizador.

El metano y el nitrógeno derivados de una alimentación de gas natural, son purgados del circuito de síntesis, y la mayor parte del gas purgado es utilizado como combustible en el convertidor. En el caso de que no se tenga presencia de nitrógeno, la purga rica en metano puede pasar por el ciclo nuevamente.

En algunos procesos que utilizan nafta parte de la corriente de purga, se emplea como fuente de  $H_2$  para el desazufamiento de la nafta.

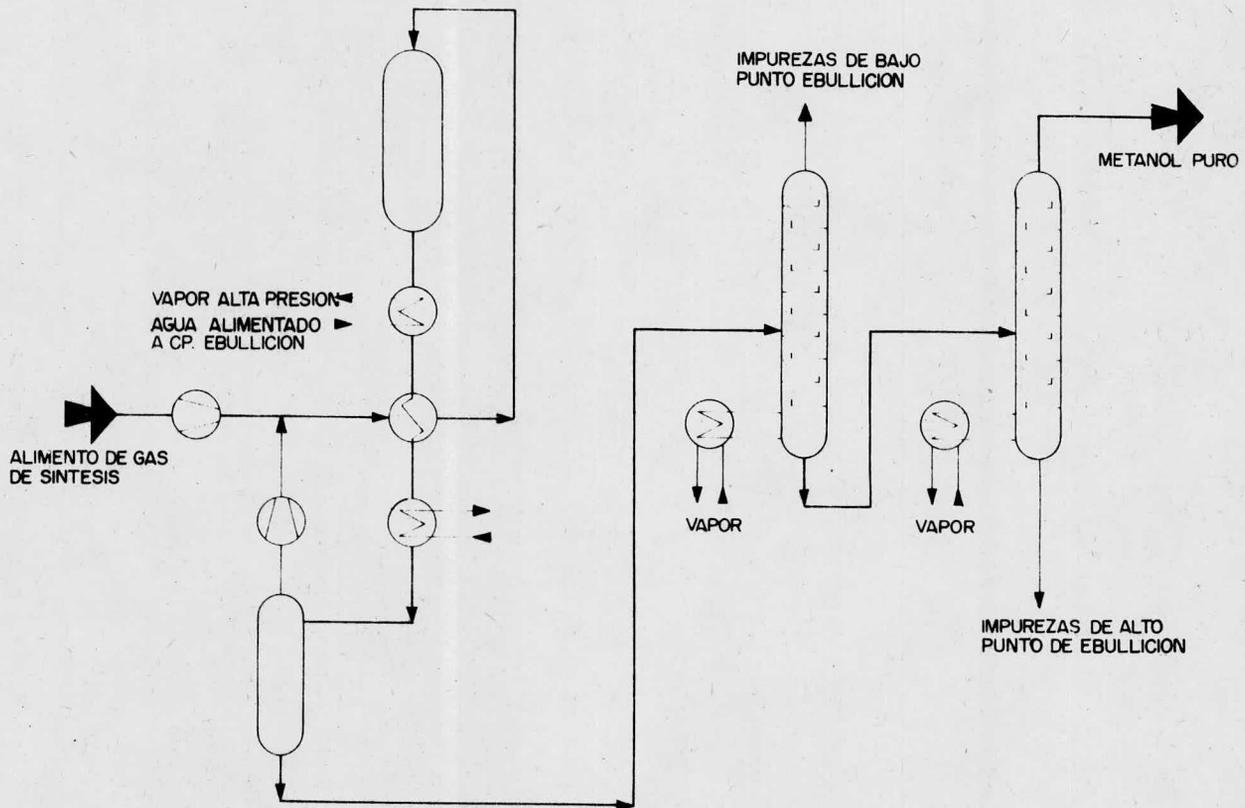
PROCESO LURGI.- Los desarrollos de este proceso fueron iniciados hace aproximadamente 15 años. El objeto era encontrar un catalizador resistente y un proceso para producir gas de síntesis que ofreciera óptimas economías. (Fig. 4).

El gas de síntesis se comprime a una presión de --- 40-50 atm. utilizando turbocompresores. La mezcla gaseosa inter cambia calor y es alimentada al reactor donde se efectúa la conversión a metanol, en presencia de catalizadores conteniendo cobre y a una temperatura entre 200 y 300°C. El diseño del reactor elimina la posibilidad de sobrecalentamiento del catalizador manteniendo constante la temperatura bajo las condiciones de ope ración continua.

El calor que se libera en la formación de metanol es utilizado para la generación de vapor de alta presión, aprovechado para mover los turvo-compresores y subsecuentemente en las torres de destilación.

La corriente de metanol crudo saliendo del reactor, se enfría, cambiando calor con el gas de síntesis y después con aire o agua. A esta corriente se le separa el metanol crudo con densando, del gas, y este se recircula al reactor con un turbo--- compresor.

La purificación del metanol crudo se lleva a cabo - utilizando un sistema de dos columnas, obteniendo las mismas es-



PROCESO LURGI DE SINTESIS DE METANOL A BAJA PRESION

pecificaciones de pureza que en el proceso UKN de alta presión.

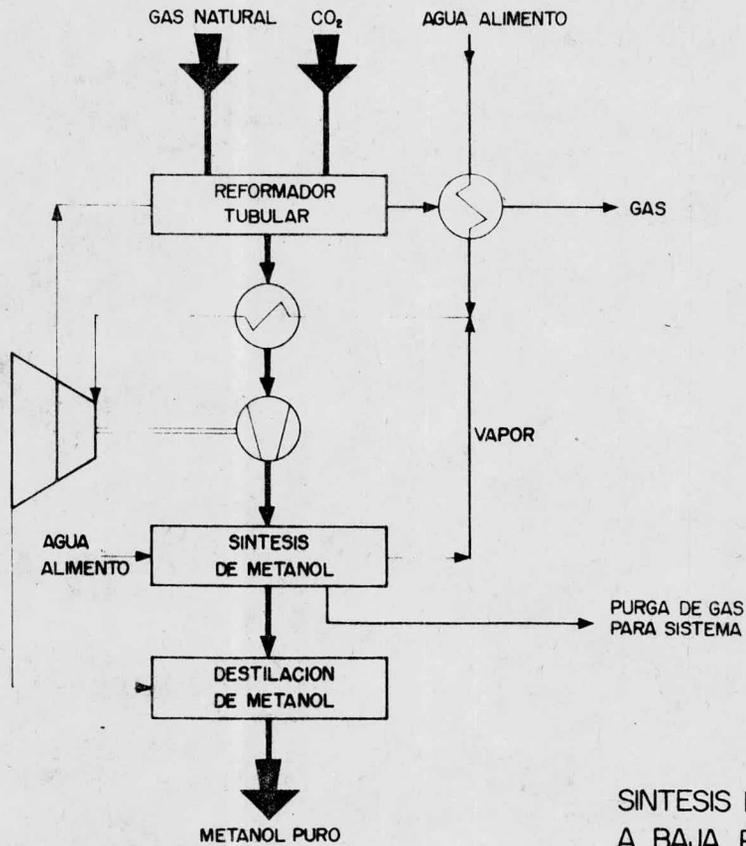
Cuando se utiliza gas natural en la producción de metanol, se pueden aplicar dos métodos, los cuales se conocen como operación estequiométrica y operación no estequiométrica.

En la operación estequiométrica. (Fig. 5) el gas natural, vapor y el  $\text{CO}_2$  son convertidas a gas de síntesis en un horno tubular, teniéndose una relación de:  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$  de 2.2, considerada estequiométrica. Cuando no se dispone de una fuente externa de  $\text{CO}_2$ , la cantidad requerida para ajustar la relación, se recobrará de los gases de combustión del horno tubular.

La operación no estequiométrica, funciona sin la adición de  $\text{CO}_2$  durante el reformado del gas natural. El gas de síntesis resulta con una relación  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$  de 3:1 con teniendo un exceso de hidrógeno. La purga de gas que es mayor de cantidad y generalmente más rica en hidrógeno se puede cargar a una planta para recobrado de Hidrógeno o utilizarse como combustible en el horno tubular.

En los procesos a baja presión se ha producido metanol crudo mucho mas puro que en los procesos a alta presión.

Como todas las impurezas son las mismas en todos los procesos (aunque en cantidades mas pequeñas), el diseño de la planta destiladora es similar al adaptado por la ICI para metanol crudo a alta presión, pero en algunas circunstancias se puede usar una columna en vez de dos columnas. Destilando a baja presión el metanol refinado puede producirse facilmente con un



SINTESIS DE METANOL  
A BAJA PRESION

tiempo de desvanecimiento de permanganato de potasio de 60 minutos.

La planta de la ICI (en Billingham) se diseñó para una presión de operación de 50 atm. Sin embargo sería perfectamente factible (usando el nuevo catalizador de cobre) pasar por alto el compresor y operar la síntesis a la presión del convertidor, aunque así habría una pérdida considerable de producción y eficiencia. Pero si el catalizador se perfeccionara para operar a 235°C aproximadamente, sería oportuno operar sin compresor a la presión normal de salida del convertidor de 20 atm.

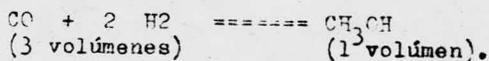
CAPITULO III  
DESCRIPCION DEL PROCESO

El proceso más antiguo para la obtención del metanol es el de la destilación pirogenada de la madera neutralizando con carbonato de calcio el ácido piroleñoso obtenido. La separación de los componentes extraños se efectúa por una destilación fraccionada.

Pero en la actualidad los procesos modernos de fabricación del metanol en escala comercial utilizan como materia prima el gas de síntesis de metanol el cual, comprende monóxido de carbono, hidrógeno y bióxido de carbono. Efectuándose la conversión a altas presiones en presencia de catalizadores de cerio, cromo, cobalto, manganeso, molibdeno, osmio, paladio, titanio, zinc, de óxidos u otros compuestos de estos, en metanol.

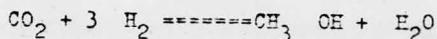
Los compuestos obtenidos de estos elementos son hidrocarburos líquidos, alcoholes saturados y no saturados, cetonas, ácidos, etc., los cuales varían según la naturaleza del catalizador y las condiciones de operación.

Los primeros procesos utilizaban monóxido de carbono en exceso sobre el hidrógeno, la presión se limitaba entre 100 y 120 atmósferas y la temperatura entre 300 y 400°C, la reacción que se efectúa es:



Otro proceso comprendía la reacción  $315 \text{ Kg/cm}^2$  entre bióxido de carbono e hidrógeno en una relación de 1:3 en presencia de un catalizador que comprendía mezclas de una variedad

de óxidos metálicos, el producto de la reacción era una mezcla - del 68% de metanol y 32% de agua, efectuándose la purificación - por destilación obteniéndose metanol de 100% pureza, la reacción total puede ser representado por la ecuación:



Se supone en la reacción dos etapas.



De las cuales la última es la misma ecuación para - la obtención de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno por la cual esta será tomada como base para el estudio de - la fabricación del metanol, y además es la que se emplea prácticamente en la industria actualmente.

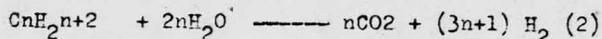
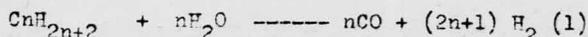
El gas de síntesis para la obtención del metanol - es una mezcla gaseosa que se compone esencialmente de una parte de monóxido de carbono y dos partes de hidrógeno y una parte de bióxido de carbono y tres partes de hidrógeno, o de hidrógeno, - monóxido de carbono y bióxido de carbono en proporción que dependen de la relación de los óxidos de carbono.

El gas de síntesis puede ser obtenido a partir de - hidrocarburos o carbón por diferentes métodos.

La obtención de gas de síntesis a partir de hidrocarburos se puede realizar por una reformación, por una oxidación - parcial de los hidrocarburos o bien se puede utilizar un proceso mixto de ambos. A partir de carbón se obtiene el gas de síntesis utilizando un sistema carbón-agua.

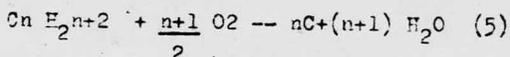
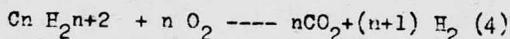
La reformación de hidrocarburos es una reacción en la cual la corriente de hidrocarburos que se va a reformar, es previamente desulfurada por medios químicos, para evitar el envenenamiento del catalizador. Esta corriente de hidrocarburos puede ser de líquidos volátiles o gases, seleccionados según su abundancia en la región o su poca utilidad.

Esta corriente de hidrocarburos es precalentada para elevar su temperatura y mezclada con vapor de agua sobrecalentado, pasándose la mezcla a un horno reformador, en el interior del cual se pasa la mezcla por tubos llenos de catalizador y se eleva su temperatura para que se lleve a cabo la reacción que es endotérmica, produciéndose de esta manera el gas de síntesis. -- Las reacciones para hidrocarburos saturados que se llevan a cabo son las siguientes:



La oxidación parcial de los hidrocarburos para la obtención del gas de síntesis es también un proceso catalítico en el cual la corriente de hidrocarburos es también previamente sulfurada para evitar el envenenamiento del catalizador. La corriente de hidrocarburos es calentada en un horno donde se hace reaccionar con oxígeno puro o aire en cantidades limitadas en presencia del catalizador.

Las principales reacciones para hidrocarburos saturados que se llevan a cabo son:



En el proceso mixto para hidrocarburos, para la obtención de gas de síntesis para metanol consistente en dos pasos llamados reformación primaria y secundaria, el primer paso es -- verdaderamente una reformación, en la cual la eficiencia de la -- reacción es muy baja siendo elevada esta al pasar a la reforma-- ción secundaria, en la cual por oxidación parcial se termina la reacción.

Los métodos de obtención del gas de síntesis son -- muy variados en cuanto a materias primas empleadas y el proceso a seguir, tomando en cuenta la aplicación a que se destine el -- producto.

Las reacciones que se efectúan en este proceso son básicamente las mismas que en los procesos anteriores, agregán-- dose una en la oxidación parcial que es:

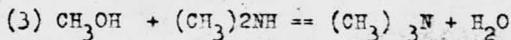
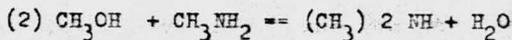
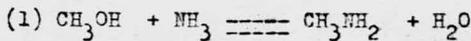


La utilización de carbón para la obtención de gas de síntesis para metanol se realiza con un sistema carbón-agua y se conoce con el nombre de gas de agua, el cual tiene muchas -- variantes, de las cuales el proceso típico consiste en pasar va-- por de agua sobre coque al rojo, la reacción efectuada es la si-- guiente:



El proceso que utiliza el carbón es un proceso muy costoso ya que se requiere gran cantidad de coque en relación -- con el hidrógeno obtenido. El proceso de oxidación parcial de -- hidrocarburo es un proceso absoleto. El proceso mixto para hi-- drocarburos es un proceso que se emplea básicamente para la pro--

ducción de gas de síntesis para amoniaco ya que no solamente se disminuye el contenido de monóxido en el gas, sino que se efectúa la oxidación con el aire, proporcionando además la cantidad de nitrógeno necesario para la síntesis, el cual reacciona en el  $H_2$  del gas de síntesis formándose  $NH_3$  que a su vez reacciona con el metanol en el convertidor produciendo metil aminas de acuerdo con las sig. reacciones:



Estas metil aminas impurifican el metanol de tal modo que no se puede utilizar en ninguno de los procesos industriales que lo utilizan como materia prima, ya que además de tener un olor a pescado descompuesto, las metil aminas causan reacciones secundarias indeseables.

De los métodos descritos el más económico para la obtención de gas síntesis de metanol es el de reformación de hidrocarburos.

Los factores que afectan la selección del tipo de hidrocarburos a utilizar en la producción del gas de síntesis para metanol dependen básicamente de la abundancia de una materia prima en particular.

En México, es utilizado el proceso de reformación de hidrocarburos, utilizando gas natural como materia prima cuyas especificaciones son las siguientes:

Gas Natural	Composición % de Vol.
Metano	94.01
Etano	4.42
Propano	1.24
Butano	0.24
Pentano	0.04

Exano	0.03
Heptano	0.02
Bióxido de Carbono	-----
Nitrógeno	0.0
No saturados	0.00
Acido Sulfhidrico (ppm)	50
Azufre (ppm)	30

El proceso de obtención de metanol se puede dividir para su estudio en 5 secciones separadas que son:

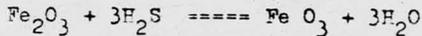
- A) La reformación primaria del gas natural y vapor de agua para producir monóxido de carbono, bióxido de carbono e hidrógeno.
- B) Purificación del gas de síntesis por eliminación del bióxido de carbono.
- C) Producción del gas de reposición (bióxido de carbón) en la sección de mutación.
- D) Compresión.
- E) La conversión del monóxido de carbono e hidrógeno para producir metanol crudo.

A) Reformación primaria del gas natural y vapor de agua.

A la corriente de gas natural antes de ser alimentada a el reformador en el cual se lleva a cabo una reacción catalítica, se le necesita eliminar el ácido sulfhídrico y el azufre debido a que estos compuestos envenenan los catalizadores usados en las diferentes secciones del proceso.

El ácido sulfhídrico y el azufre se eliminan del gas natural con un purificador de carbón activado, por conversión química del ácido sulfhídrico y absorción del azufre, dicho

purificador contiene además del carbón activado trozos de óxidos metálicos. El azufre y sulfuros orgánicos se absorben y el ácido sulfhídrico reacciona con los óxidos metálicos de acuerdo con las siguientes reacciones:



La unidad de purificado de gas natural debe tener un duplicado con el objeto de permitir su regeneración y tener una operación continua, teniendo una unidad en servicio y otra en regeneración. Esta regeneración se efectúa con vapor de agua sobrecalentando a contra corriente del flujo normal del gas natural. Si la trayectoria que sigue el gas natural dentro del purificador es descendente, el flujo del vapor de agua de regeneración debe ser ascendente regenerando la parte más baja del lecho en su mayor grado, en virtud de lo cual durante la purificación, el gas natural con la menor cantidad de azufre entra en contacto con la parte más regenerada del lecho de carbón, asegurándose de esta forma la mínima filtración de azufre. El afluente de la unidad de purificación debe contener menos de una ppm de azufre por volumen.

El gas natural se envía al área de proceso libre de líquidos los cuales son generalmente retenidos en un tambor de golpeo.

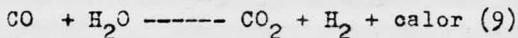
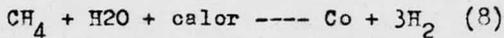
El reformador de gas natural consiste en un horno el cual está dividido en dos secciones que son: la sección de Radiación y la sección de Convección.

La sección de radiación contiene tubos colgados de acero inoxidable que contienen en su interior el catalizador y la sección de convección está prevista de serpentines de calenta

miento utilizados para la producción de vapor sobrecalentado, para recalentar la mezcla de alimentación al reformador o en precalentar el agua de alimentación de calderas de recuperación.

El gas natural efluente de los purificadores, libre de líquidos es mezclado con una corriente de vapor de agua sobrecalentada y una corriente de bióxido de carbono (corriente de gases de reposición).

La mezcla se alimenta al reformador elevándose su temperatura en los serpentines de precalentamiento de la sección de convección y de ahí pasa a los tubos que contienen el catalizador en la sección de radiación del reformador en donde por medio de quemadores se aumenta su temperatura empezando la reformación del metano alrededor de los 600°C., llevándose a cabo las siguientes reacciones.



Reacciones similares a la (8) se llevan a cabo con hidrocarburos de más alto peso molecular que reaccionan a más baja temperatura. El calor absorbido por la reacción (8) es mucho mayor que el liberado por la reacción (9) por lo tanto el proceso es altamente endotérmico.

El afluente del reformador contiene como máximo 0.67% mol del metano (base seca) y una temperatura cerca a 757°C.

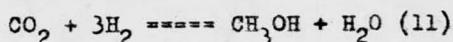
El calor de estos gases se aprovecha por un intercambio de calor en una caldera de recuperación en la que se pro-

duce vapor.

El gas de síntesis crudo se pasa a un enfriador y - de éste a un tanque separador donde se eliminan el agua y aceite que puede arrastrar el gas.

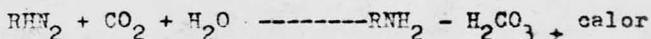
### B) Purificación del gas de síntesis.

La síntesis de metanol a partir del gas de síntesis (el cual está compuesto de monóxido de carbono, bióxido de carbono e hidrógeno) se puede describir en las sig. reacciones:



En estas reacciones se puede observar que un átomo - de carbón requiere de 4 a 6 átomos de hidrógeno para obtener el - metanol según se sintetice con monóxido de carbono o bióxido de - carbono respectivamente.

Razón por la cual el objetivo de esta sección es el de eliminar la máxima cantidad de bióxido de carbono de las co--- rrientes gaseosas de tal manera que el gas de síntesis tenga la - composición adecuada para conseguir una máxima cantidad de produc- ción de metanol y la recuperación del bióxido de carbono para re- circularlo a la entrada del reformador de gas natural. El gas de síntesis finalmente purificado se considera que debe tener menos de 0.7% de bióxido de carbono. El proceso consiste en la absor- ción del bióxido de carbono por medio de una solución de monoeta- nolamina al 20% en peso, efectuándose la siguiente reacción en el absorbedor.



El gas de síntesis crudo se alimenta en la parte in-

ferior de la columna absorvedora y fluye en contra corriente con la solución de la monoetanolamina lo que se suministra mediante control de flujo.

El afluente del absorbedor contiene menos de 0.7% de bióxido de carbono y se pasa a un tanque separador donde se elimina la monoetanolamina que se halla podido arrastrar.

La monoetanolamina rica en bióxido de carbono sale por el fondo de la columna absorvedora y se dirige hacia la torre regeneradora a través de un intercambiador de calor con monoetanolamina regenerada, en el cual se calienta y entra por la parte superior de la torre. Los fondos de esta torre se calientan con vapor con el fin de mantener la concentración del bióxido de carbono en la monoetanolamina regenerada alrededor de 1.4% en peso.

Los vapores del domo se enfrían en un condensador y la corriente pasa hacia el acumulador de reflujo donde el condensado se retorna como reflujo.

El bióxido de carbono fluye del acumulador hacia los compresores bajo control de presión con el fin de mantener esta en el regenerador.

La solución de monoetanolamina rica en bióxido de carbono se envía hacia la parte superior de las torres absorvedoras por medio de la bomba de recirculación de monoetanolamina.

Debido al continuo calentamiento y enfriamiento a que somete la monoetanolamina, se polimerizan pequeñas cantidades, que con el tiempo causarán taponamientos en los tubos de

los intercambiadores de calor, lo que interfiere con la operación normal del equipo, con el fin de evitar que esto ocurra, -- los polimeros formados se eliminan por arrastre con solución de monoetanolamina y se tratan posteriormente en un purificador donde se calientan con vapor de agua. Los vapores de monoetanolamina se retornan al sistema y los compuestos indeseables permanecen en el purificador debido a su mayor temperatura de ebullición.

C) Producción del gas de reposición (bióxido de carbono) en la sección de mutación.

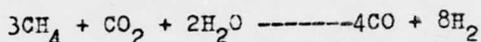
Según las reacciones 8 y 9 se vé que en reformación del metano se obtiene monóxido de carbono, bióxido de carbono e hidrógeno, la relación de ambos óxidos de carbono dependerá de las condiciones de la reacción, pero cualquiera que sea la relación, la mezcla resultante será deficiente en carbono para la síntesis del metanol, esta deficiencia debe compensarse con fuentes exteriores para lograr esta, un medio fácil es añadir gas carbónico a la mezcla de gas natural y vapor de agua antes de la reformación.

Con el fin de que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono (hidrógeno/monóxido de carbono) en el gas de síntesis sea la adecuada, es necesario recircular un exceso de bióxido de carbono a la entrada del reformador, de tal manera que de acuerdo con la reacción (9) se obtenga una mayor producción del monóxido de carbono.

Un balance de materiales en el gas de síntesis ----

muestra claramente que el bióxido de carbono recuperado de la -- purificación de gas de síntesis no es suficiente para obtener la relación requerida de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis de metanol, por lo que es necesario una producción -- adicional de bióxido de carbono.

Estequiométricamente, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono de la relación requerida (2 a 1) se obtiene -- cuando la mezcla en el reformador catalítico tiene como composición tres partes de metano, una parte de bióxido de carbono y -- dos partes de vapor de agua.



En virtud de que se requiere menos hidrógeno para -- la producción del metanol cuando la concentración de monóxido de carbono en el gas de síntesis es alta, es de esperarse que los -- requerimientos de gas de reposición por tonelada de metanol producida disminuya como la relación de monóxido de carbono/bióxido de carbono aumente.

El vapor obtenido en el reformado del gas natural -- produce un gas rico en hidrógeno, como lo requiere la producción de metanol y la adición de bióxido de carbono es requerida para reponer la deficiencia de carbón. De esto se dice que el método preferido para la producción de metanol de gas de síntesis es -- aquel donde se tiene una fuente de bióxido de carbono disponible. Es posible producir metanol de un gas rico en hidrógeno pero se requiere mayor cantidad de gas de reposición para la misma rapidez de producción. Una planta usando adición de bióxido de carbono al gas reformado, continúa produciendo metanol, cuando --

el suministro de bióxido de carbono es quitado, pero obviamente es más baja la rapidez de producción. Existen dos métodos para hacer gas de síntesis de metanol por reformado de gas, uno es -- producir bióxido de carbono dentro de la planta de metanol por -- recobrado de gases combustibles y otro es tomar una corriente la teral del gas rico en hidrógeno y transformar el gas a bióxido -- de carbono e hidrógeno removiendo el bióxido de carbono produci-- do y recirculándolo.

Empleando este último método se tiene que el afluen te del reformador que fluye a la caldera de recuperación de ca-- lor se divide en dos corrientes. Una se pasa a la sección de -- purificación como ya se describió y la otra se pasa a esta sec-- ción de mutación pasando al calentador de gas de mutación de don de pasa al mutador.

El mutador es un recipiente metálico forrado de ta-- bique refractario, el cual contiene en su interior camas catali-- ticas. El catalizador usado en esta sección es a base de óxidos de hierro y trozos de cromo.

Las camas catalíticas están provistas de una cone-- xión para introducir agua de enfriamiento con el fin de contro-- lar sus temperaturas. La reacción de mutación es una reacción -- altamente exotérmica y cuando la temperatura de la reacción lle-- ga a 457°C., se agrega agua fría bajo control, de tal manera que se obtenga la temperatura de equilibrio, que es de 360°C.

La corriente de salida del mutador contendrá menos de 1.5% mol. de monóxido de carbono, y su temperatura es de ----

369°C. Se enfría haciéndola pasar a una caldera de recuperación con el fin de aprovechar su calor en la producción de calor. El flujo pasa a un enfriador y de ahí se manda a la columna de absorción de bióxido de carbono con monoetanolamina.

La corriente de gas entra por la parte inferior de la columna en contra corriente con la solución al 20% de monoetanolamina.

Generalmente el gas de domo del absorbedor contendrá alrededor de 0.48% de bióxido de carbono y se usa como combustible en el regenerador.

La solución de monoetanolamina rica en bióxido de carbono pasando por un intercambiador de calor se bombea hacia la columna regeneradora.

La corriente de bióxido de carbono antes de recircularse a la entrada del reformador y mezclarse con el gas natural y vapor de agua debe tratarse con una solución de permanganato de potasio con el objeto de eliminar los trozos de sulfuros. Esta operación se lleva a cabo haciendo pasar la corriente de dióxido de carbono a través del recipiente que contiene la solución de permanganato de potasio por medio de un distribuidor localizado en el fondo. El dióxido de carbono burbujea en la solución de permanganato de potasio y se envía al reformador.

#### D) Sección de Compresión.

Una vez efectuada la purificación del gas de síntesis este es comprimido. El gas de síntesis puede ser comprimido con compresores centrífugos o compresores reciprocantes. Los --

más eficientes sistemas diseñados emplean compresores centrífugos, los cuales pueden ser solo utilizados en plantas de altas capacidades. (60 MM gal/año). En plantas más pequeñas (aprox. 40 MM gal/año) puede usar compresores reciprocantes con más bajo costo y en las plantas de 45 MM gal/año se pueden utilizar una combinación de compresor reciprocante-centrífugo.

La mayor influencia en los costos de operación son los de Energía necesarios para mover los compresores reciprocantes.

En México se utiliza un compresor reciprocante que opera de la siguiente manera.

El gas de síntesis crudo obtenido del reformador, pasa a la sección del golpeo de compresión, en esta sección es introducido en la compresora. Dicha compresora es una máquina reciprocante de cinco pasos que operan bajo control de presión de succión del primer paso, una porción del gas frío que proviene de la descarga del segundo paso de los enfriadores de gas de síntesis es recirculado en el primer paso cuya entrada se mantiene a una presión constante de succión el gas de síntesis comprimido en el primer y segundo paso es llevado a la sección de purificación.

El gas de síntesis purificado se pasa a tercero, cuarto y quinto paso de compresión.

Antiguamente era necesario tener una presión de 200 a 300 atms. pero gracias al nuevo lecho catalítico de cobre inventado por ICI (Imperial Chemical Industries), el cual es más activo que el tipo convencional para altas presiones, y por

lo tanto la reacción puede ser realizada a bajas presiones y temperaturas.

En la actualidad los procesos de alta presión ya no se justifican, básicamente porque en los procesos de baja presión se tiene un ahorro considerable en la sección de compresión.

E) Conversión del monóxido de carbono e hidrógeno para producir metanol crudo.

Termodinámica de la síntesis con monóxido de carbono e Hidrógeno.

Cálculo del calor de reacción ( $\Delta H_r$ ) a 298°K.

$$\Delta H_r = \Delta H \text{ Prod.} - \Delta H \text{ reac}$$

$$\Delta H_r = -48080 - (-26416 + 0) = -21664 \text{ Cal/mol.}$$

Como el valor de  $\Delta H_r$  es negativa, la reacción es exotérmica.

Calculo de la energía libre de reacción ( $\Delta F_r$ )

$$\Delta G_r = \Delta F_r = \Delta F \text{ prod} - \Delta F \text{ reac.}$$

$$\Delta F_r = -38620 - (-32808 + 0) = -5812 \text{ Cal/mol.}$$

Como  $\Delta F_r$  es negativa, la reacción es posible a esa temperatura.

Cálculo de la temperatura de equilibrio ( $T_{eq}$ ).

$$T_{eq} = \frac{T \Delta H_r}{\Delta H_r - \Delta F_r} = \frac{298 \times -21664}{-21664 - (-5812)} = \frac{-6455872}{-15852} = 407^\circ K$$

Cálculo de la energía de activación.

$$\Delta H_a = 4.57 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

$$T_1 = T_{eq} - 100^\circ K = 407 - 100 = 307^\circ K$$

$$T_2 = T_{eq} + 100^\circ K = 407 + 100 = 507^\circ K$$

$$\log K_1 = \frac{-\Delta F_r}{4.57 T} = \frac{-(\Delta F_r / T)}{4.57 T}$$

Como A y B no se conocen había que calcularlos.

$$\Delta P_{298} = A + 298 B$$

$$\Delta F_{eq} = A + T_{eq} B = 0$$

$$-5812 = A + 298 B$$

$$0 = A + 407 B \quad A = -407 B$$

$$-5812 = -407 B + 298 B = -109 B$$

$$B = \frac{-5812}{-109} = 53.3 \quad A = -407 (53.3) = -21693.1$$

$$\log K_1 = \frac{(a + BT_1)}{4.57 T_1} = \frac{-(-21693.1 + 53.3 \times 307)}{4.57 \times 307}$$

$$\log K_1 = \frac{(-21693.1 + 16363.1)}{1402.99} = \frac{5330}{1402.99} = 3.78$$

$$K_1 = \text{antilog } 3.78 = 6026$$

$$\log K_2 = \frac{-(A + B T_2)}{4.57 T_2} = \frac{(21693.1 + 53.3 \times 507)}{4.57 \times 507}$$

$$\log K_2 = \frac{-(-21693.1 + 27023.1)}{2316.99} = \frac{-6330}{2316.99} = -2.73$$

$$K_2 = \text{antilog } -2.73 = 0.0537$$

$$\Delta H_a = 4.57 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

$$\Delta H_a = 4.57 \frac{(307 \times 507)}{507 - 302} \log \frac{0.0537}{6026}$$

$$\Delta H_a = 4.57 \frac{155649}{200} \log \frac{0.0537}{6026}$$

$$\Delta H_a = 4.57 \times 778.245 \log 0.000089$$

$$\Delta H_a = 3556.57 \times -6.9494 = -24716.02 \text{ Cal/mol}$$

Como  $\Delta H_a$  tiene siempre valor positivo

$$\Delta H_a = 24716.02 \text{ Cal/mol.}$$

Cálculo de la temperatura de activación. ( $T_{act}$ )

$$T_{act} = \frac{\Delta H_a}{C P_{CO_2}}$$

$$= C P_{CO_2} + C P_{H_2} = 6.79 + 6.85 = 13.64 \text{ Cal/mol}^\circ K$$

$$T_{act} = \frac{24716.02}{13.64} + 298 = 1819 + 298 = 2117^\circ K$$

Regla de fases:

$$L = C + 2 - F + y$$

C = No. de componentes; F= No. de fases Y = -1 ---

cuando hay reacción química activada por calor o agitación.

$$L = 3 + 2 - 1 - 1 = 3$$

Cálculo de la constante de integración.

$I_H$  de la ecuación.

$$\Delta H_r = \Delta a t + \frac{1}{2} \Delta b t^2 + \frac{1}{3} \Delta c t^3 + I_H$$

Componentes	a	b	c
H <sub>2</sub>	6.850	$-0.196 \times 10^{-3}$	$0.4757 \times 10^{-6}$
CO	6.790	$1.840 \times 10^{-3}$	$-0.2675 \times 10^{-6}$
CH <sub>3</sub> OH	4.403	$24.28 \times 10^{-3}$	$-7.413 \times 10^{-6}$

$$\Delta a \text{ reac} = \sum \Delta a \text{ prd} - \sum \Delta a \text{ react}$$

$$\Delta a \text{ reac} = 4.403 - (2 \times 6.850 + 6.790)$$

$$\Delta a \text{ reac} = 4.403 - (13.700 + 6.790)$$

$$\Delta a \text{ reac} = 4.403 - 20.490 = -16.087$$

$$\Delta b \text{ reac} = \sum \Delta b \text{ prd} - \sum \Delta b \text{ react}$$

$$\Delta b \text{ reac} = 24.28 \times 10^{-3} - (2 \times 0.196 \times 10^{-3} + 1.840 \times 10^{-3})$$

$$\Delta b \text{ reac} = 24.28 \times 10^{-3} - (0.392 \times 10^{-3} + 1.840 \times 10^{-3})$$

$$\Delta b \text{ reac} = 24.28 \times 10^{-3} - 1.448 \times 10^{-3} = 22.832 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c \text{ reac} = \sum \Delta c \text{ prd} - \sum \Delta c \text{ react}$$

$$\Delta c \text{ reac} = -7.413 \times 10^{-6} - (2 \times 0.4757 \times 10^{-6} - 0.2675 \times 10^{-6})$$

$$\Delta c \text{ reac} = -7.413 \times 10^{-6} - (0.9514 \times 10^{-6} - 0.2675 \times 10^{-6})$$

$$\Delta c \text{ reac} = -7.413 \times 10^{-6} - 0.6839 \times 10^{-6} = -8.0969 \times 10^{-6}$$

$$\Delta_{HT} = -16.087 \times 298 + \frac{1}{2} \times 22.832 \times 15^{-3} \times 298^2$$

$$+ \frac{1}{3} \times -8.0969 \times 10^{-6} \times 298^3 + I_H$$

$$\Delta_{HT} = -4792 + 1013 - 71.5 + I_H = -4863.5 + 1013 + I_H$$

$$\Delta_{TH} = -3850 + I_H \quad \Delta_{\ddagger} = -2166 + I_H = -21664 + 3850 = -17814 \text{ cal/mol.}$$

Esta constante de integración ( $I_H$ ), permite calcular a cualquier temperatura la cinética de la síntesis con  $CO$  y  $H_2$ ; la termodinámica, indica una temperatura baja para la síntesis del Metanol. La temperatura b más baja en que se ha logrado la reacción con velocidad apreciable en presencia de un catalizador, es aproximadamente  $225^\circ C$ , y solamente a alta presión. -- La mayor parte de las síntesis con  $CO_2$  y  $H_2$  operan a una temperatura entre  $300-375^\circ C$  y presión entre  $270-350$  atm. La velocidad parcial media de reacción se halla entre  $20,000$  y  $50,000$ . La conversión usual de óxido de carbono e hidrógeno en Metanol es de  $12-26\%$  por pasada de gas en el convertidor, debido al efecto de la temperatura en la conversión, por lo tanto una vigilancia estricta de esta variable es imperativa. La composición del gas de síntesis debe igualmente ser regulada estrechamente, para evitar el mínimo de reacciones secundarias. La reacción secundaria más importante, es la formación de Metano, que origina un rápido aumento de temperatura, arruinando el catalizador y produciéndonos una relación de hidrógeno a óxido de carbono mayor de dos. -- Esta reacción se puede suprimir casi totalmente, eligiendo un buen catalizador y vigilando la temperatura a que se efectúa la reacción.

La reacción secundaria que produce alcoholes supe--

riores, se favorece termodinámicamente sobre el Metanol, sin embargo es mas lenta debido al número creciente de moles que participan en la reacción.

La formación de Carbón, es evitada mediante la debida elección del catalizador y manteniendo una relación de hidrógeno a óxido de carbono relativamente elevada, superior a la estequiométrica de 2: 1, con lo cual se restringen también otras reacciones secundarias.

Los catalizadores además de cumplir los requisitos usuales de durabilidad química, resistencia mecánica y física, - relativa facilidad de manufactura, etc., en el caso del metanol debe suprimir las reacciones secundarias y acelerar la reacción principal a una temperatura lo más baja posible.

Numerosos metales y sus óxidos y sales son eficaces ya sea que se usen solos o mezclados; pero en la práctica se usa un número limitado.

Los catalizadores que hoy prevalecen en la industria están compuestos de óxido de zinc y óxido de cromo a los cuales se puede añadir cobre u óxido de cobre. El cobre es un buen conductor de calor, de suerte que ayuda a la distribución del calor de la reacción por todo el lecho del catalizador y además refuerza la actividad del catalizador zinc-cromo.

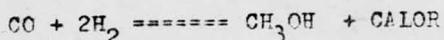
El gas de síntesis purificado y comprimido se combina químicamente para producir el metanol crudo. Esta síntesis requiere que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono ( $H_2/CO$ ) en el gas de síntesis tenga un mínimo teórico de dos a uno. Este gas debe estar libre de agua y aceite, y contener me-

nos de 1.5 de dióxido de carbono y otras impurezas intolerables- al catalizador y al equipo, las cuales deben ser purgadas ya que afectan la eficiencia óptima de la planta, esta purga es necesaria cuando los inertes alcanzan el 20 por ciento.

Durante la hidrogenación de los óxidos de carbono - en el convertidor, las reacciones que se pueden llevar a cabo -- son muy variadas por lo que se usa un catalizador selectivo para reducirlas al mínimo.

El catalizador usado en esta síntesis es una mezcla de óxidos de zinc y cromo, con el fin de proteger el cataliza-- dor en cada uno de los platos se colocan remaches de cobre, es-- tos remaches además tienen la finalidad de transferir con mayor eficiencia el calor de la cama catalítica a los tubos del inter-- cambiador del convertidor.

La reacción que se lleva a cabo en el convertidor - para la producción de metanol es la siguiente:



Si se carece de un catalizador adecuado no se podrá controlar la reacción de formación de metanol, ya que el produc-- to puede ser reducido. El gas de síntesis purificado provenien-- te de la sección de compresión se pasa a través del cabezal de - descarga hacia el separador de aceite, el cual, además de sepa-- rar el aceite que pudiera haber arrastrado el gas de síntesis de los pistones de los compresores, sirve para mezclar los gases de recirculación.

El efluente de este separador se divide en dos co-- rrientes, una que se dirige a la parte superior del convertidor y la otra que se dirige a la parte inferior del convertidor.

El gas de síntesis que entra en la parte inferior del convertidor se pasa a través de la válvula de control de la derivación de retorno frío, pasando hacia la parte superior por un tubo central, combinándose con la corriente mayor de gas de síntesis, pasando el multiderivador y entrando al cambiador de calor y a los platos con catalizador.

La mezcla de gas de síntesis fluye hacia el extremo inferior del convertidor y luego va hacia arriba alrededor de los tubos del intercambiador de calor para mezclarse con el gas de síntesis de la derivación de retorno frío y se colectan en el multisurtidor inferior, a la mitad de la sección.

La mezcla de gases fluyen a la parte superior de la cámara que tiene un grupo de tubos concéntricos con el tubo exterior, este último cerrado en su parte superior.

El gas es forzado a pasar hacia abajo por la parte exterior del tubo y colectado en el multisurtidor superior. Enseguida el gas desciende a través de las nueve camas catalíticas y pasa por los tubos del intercambiador de calor hacia afuera del convertidor pasando en seguida hacia el condensador de metanol en bruto.

Esta condensación produce un líquido crudo que se envía al separador del metanol en donde se le eliminan los gases de síntesis que no reaccionaron.

El metanol en bruto se circula a la sección de purificación de metanol y los gases de síntesis se retornan a la válvula de admisión de los compresores de recirculación para que

sean recomprimidos y recirculados al circuito.

Compuestos que envenenan al Catalizador.

Los principales compuestos que pueden causar envenenamiento en el catalizador son: Los sulfuros, el oxígeno, el aceite, el vapor de agua y los carbonilos de fierro. Estos compuestos se comportan de la siguiente manera:

El oxígeno actúa como oxidante en la superficie -- del catalizador. Los sulfuros no constituyen un serio problema debido a que se eliminan totalmente del gas de síntesis en los -- tratamientos con carbón activado y monoetanolamina.

El vapor de agua y el aceite tampoco causarán problemas serios ya que se eliminan totalmente en los subenfriado-- res y separadores de aceite en cada paso de compresión, así como también en el separador aceite-agua que se encuentra situado antes de que el gas de síntesis pase al convertidor.

Los verdaderos venenos que actúan sobre el catalizador son los carbonilos de fierro.

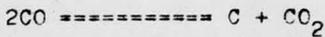
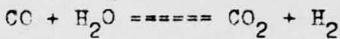
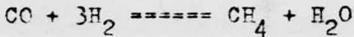
La solución para el problema que presentan es la -- de prevenir su formación fabricando el convertidor con acero --- inoxidable tipo 321 y forrado con placas de cobre las partes en que debido a las condiciones de temperaturas se promueve la formación de carbonilos.

Principales Reacciones Secundarias en la síntesis del metanol.

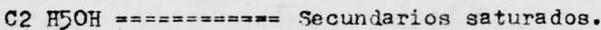
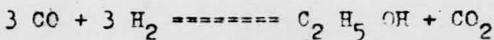
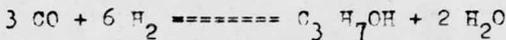
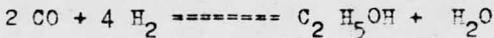
En la síntesis del metanol a partir de gas natu--- ral y vapor de agua, aún usando un catalizador selectivo, se lle

van a cabo reacciones secundarias o laterales en el convertidor. Entre las reacciones secundarias las más importantes son las siguientes:

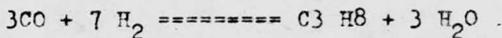
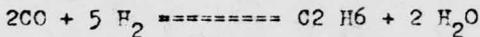
1.- Formación de Dióxido de carbono y metano.



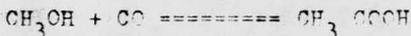
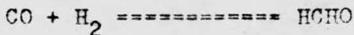
2.- Formación de alcoholes pesados.



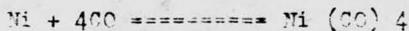
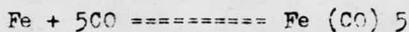
3.- Formación de hidrocarburos pesados.



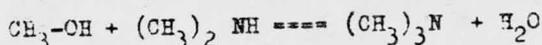
4.- Formación de eter, formaldehido y ácido acetico.



5.- Formación de carbonilos



6.- Formación de amoniaco y metil aminas.



Compuestos indeseables en el producto terminado.

De acuerdo con las especificaciones que debe reunir el metanol, los compuestos indeseables en el producto son todos aquellos formados en las reacciones secundarias o laterales que tiene lugar en el convertidor.

Con el fin de obtener un producto dentro de las especificaciones la forma en que se eliminan los compuestos indeseables es la siguiente:

Los gases incondensables tales como el Monóxido de Carbono, hidrógeno, metano, bióxido de carbono, se purgan del sistema en el absorbedor de metanol y se utilizan como gas combustible en el reformador.

Los componentes ligeros tales como el Metano, Hidrógeno, éter dimetilico en el reformador que se encuentran disueltos en el metanol crudo se eliminan al ventearlos en el acumulador de reflujo de la columna de metanol crudo. Los hidrocarburos y alcoholes pesados se encuentran disueltos en el metanol refinado, se eliminan por extracción cuando se pasa una corriente a través de unas boquillas instaladas en la columna de metanol refinado, dicha corriente se pasa al decantador en donde se eliminan las impurezas por el derrame que se desecha a la alcantarilla, y por la parte inferior del decantador se extrae el metanol que se recircula a la columna de metanol refinado.

Los compuestos ligeros que causan problemas y que

producen mal olor en el producto terminado se eliminan mediante un lavado de los vapores de metanol con ácido fosfórico diluido. El ácido fosfórico se encuentra en un plato blindado de la columna de refinación, de tal modo que los vapores de metanol se lavan al pasar por el plato.

El nivel de ácido fosfórico se mantiene constante por medio de la adición, que de este se hace a la solución que regresa a la columna.

Con el fin de eliminar la acidez debida al ácido fosfórico que escurre en la columna se adiciona en un plato inferior al número de plato blindado Hidróxido de Sodio.

Las metilaminas formadas en el convertidor se eliminan en la unidad de intercambio catalítico, la cual se encuentra situada antes de que el metanol pase a la columna de metanol crudo.

Otra unidad de intercambio catalítico se encuentra situado antes de que el metanol refinado pase a los tanques de día o intermedios, con el fin de eliminar los compuestos orgánicos residuales.

Los trozos de ácido fosfórico que arrastran los vapores de metanol de los últimos platos de la columna de refinación se eliminan por tratamiento en el intercambiador de aniones, el afluente de esta unidad se manda a los tanques intermedios de los cuales pasará a los de almacenamiento.

Alternativas en el proceso de purificación de metanol para eliminación de las metil aminas.

Debido a que la cantidad de metil aminas formadas en el convertidos es insignificante, no resulta económico su recuperación como un subproducto de la fábrica de Metanol.

Los métodos más comunmente usados a escala industrial para eliminar los metil aminas del metanol Sintético son las siguientes:

- 1.- Método de purificación por recirculación.
- 2.- Método de purificación por intercambio ionico.
- 1.- Método de purificación por recirculación.

Este método elimina las metil aminas que impurifican el Metanol que son los causantes de que el producto adquiera un olor característico descompuesto.

El proceso consiste en recircular el Metanol a la torre de reformación, se recircula el producto que de acuerdo con las determinaciones de control a que fué sometido no se encuentra dentro de especificación.

En la torre de refinación los vapores de Metanol se rectifican y se lavan en un plato blindado, el que mantiene un nivel constante del Acido fosfórico diluído. Continuamente el ácido de la torre por una boquilla de extracción y se recircula al mismo plato con ácido fosfórico diluído repuesto. Este método presenta el inconveniente de que la producción es variable y escasa, debido a que la recirculación para conseguir una buena eliminación de los aminas y es elevado (aprox. de 40%) elevándose con esta el diámetro de la tubería de recirculación así como la potencia de la válvula de reflujo, lo que eleva el costo del equipo auxiliar necesario para la operación de la columna de metanol refinado y como consecuencia los costos de

producción se aumentan considerablemente.

## 2.- Método de purificación por Intercambio Ionico.

Este método hace uso de las nuevas resinas de intercambio ionico que recientemente se han lanzado al mercado. -- Primeramente se hace pasar el metanol crudo por un sistema de -- intercambio cationico en donde se absorben totalmente las metilaminas, formadas en el convertidor, estando generalmente esta -- unidad provista de un duplicado de modo que cuando una se regenera la otra está en operación. Esta unidad contiene un lecho fijo de resina sintética y su regeneración se lleva a cabo a contracorriente con una solución de ácido fosfórico diluido.

Después de la columna de refinación se encuentran dos unidades de intercambio ionico. La primera consta de un lecho de resina sintética de intercambio cationico igual a la usada para tratar el metanol crudo y tiene por finalidad eliminar los compuestos orgánicos residuales.

El efluente de esta unidad pasa a la siguiente unidad purificadora que está provista de una resina de intercambio anionico. El propósito de esta unidad es eliminar las trazas -- de ácido fosfórico que han sido arrastradas por el metanol refinado de los últimos platos de la columna y el que se haya formado en la unidad anterior.

La regeneración de la resina de intercambio anio--nico se lleva a cabo a contracorriente con una solución de sosa caústica.

## C A P I T U L O    I V

### CARACTERISTICAS DE LA MEZCLA QUE SE VA A PURIFICAR.

La mezcla que se va a purificar, es la corriente de metanol crudo proveniente del reactor de síntesis.

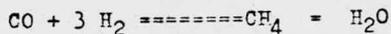
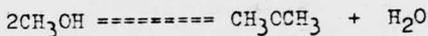
Dependiendo de la presión de proceso, utilizada en la reacción de síntesis de metanol, será el número de subproductos en la corriente del metanol crudo.

Cuando la presión de proceso es baja (750 psig), -- se logra obtener una menor cantidad y un menor número de subproducto, en comparación de cuando se trabaja en presiones altas -- (alrededor de 5000 psig.). De igual manera cuando tenemos presiones de síntesis más bajas se tienen altas relaciones de hidrógeno a Monóxido de carbono en el punto de síntesis lográndose -- comprimir de esta manera gran cantidad de reacciones laterales -- indeseables.

El agua contenida en la corriente de metanol es casi directamente proporcional a la cantidad de bióxido de carbono convertido a metanol.



También se nos produce agua debido a ciertas reacciones de los subproductos.



La tabla I nos muestra una lista de los componentes

que podemos esperar encontrar en la corriente de metanol crudo - independientemente del método utilizado en síntesis. Esta tabla no resulta completa, pero si es representativa, ya que aun independientemente de la selectividad del catalizador utilizado en la reacción, una típica corriente de metanol crudo, contendrá una mayoría de esos componentes.

El número de productos que pueden teóricamente formarse por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno parece indicar que la purificación del metanol sería un problema laborioso. Sin embargo en buenas condiciones de operación es posible obtener un producto de síntesis que contiene de un 90 a 98% de metanol antes de la absorción.

La etapa de absorción que recuperan los vapores expulsados por expansión instantánea, diluye el producto, de suerte que la corriente para purificación contiene alrededor de 20% de agua. El agua diluyente no pasa por destilación, por consiguiente no aumenta de manera sustancial la demanda de energía.

Los componentes que se presentan en la tabla I, excluyendo el agua, los podemos dividir para su estudio en tres grupos básicos:

- 1).- Compuestos volátiles (compuestos con bajo punto de ebullición o bajos ebullicores.
- 2).- Etanol
- 3).- Altos alcoholes (Compuestos con alto punto de ebullición o altos ebullicores.
- 4).- Compuestos Volátiles.- Este grupo tenemos los componentes del I al 14 excluyendo el metanol y el etanol) de la tabla I estos son compuestos básicamente de bajo punto de ebullición y se les conoce como "cabezas".

- 2).- Etanol.- Este se clasifica como un componente separado pues to que frecuentemente las especificaciones del metanol nos indicarán el contenido tolerable del etanol en el producto.
- 3).- Altos alcoholes.- En este grupo tenemos los componentes del 15 al 30 (excluyendo el agua) de la tabla I. Estos son básicamente compuestos de alto punto de ebullición y también se les conoce como "colas".

El metanol de grado comercial no debe tener densidad mayor de 0.7962. El contenido mínimo en metanol debe ser de 99.8 a 99.85% en peso, y el intervalo de destilación puede especificarse como no mayor de 1°C. El producto no debe ser ácido - para el anaranjado de metilo ni alcalino para la fenolftaleína; debe ser incoloro y diáfano como el agua o dar el índice de calor que establece la Sociedad Americana de Sanidad Públicas. Respecto al contenido mínimo en acetona, varían las especificaciones desde 0.03 a 0.003% en peso. La cantidad de formal dehído en el producto, indicado por el tiempo de retención del calor -- después del tratamiento con permanganato de potasio, no debe exceder ciertos límites. Otras especificaciones que se deben considerar, son las sustancias carbonizables por el ácido sulfúrico, el contenido de hidrocarburos, la cantidad de agua, la de sustancias no volátiles, etc.

Los consumidores establecen las especificaciones -- según el uso a que han de aplicar el producto.

Un rango típico acerca de las especificaciones del producto se tiene en la U.S. Federal Grade Specification O-M----- 232e de Julio 20 de 1968.

Estas especificaciones son para metanol grado sin-----

tético, y desnaturalizante, clasificado en la siguiente forma:

Grado A.- Sintético 98.85% en peso (utilizado como solvente)

Grado AA.- Sintético 98.85% en peso (utilizado para general hidrógeno y bióxido de carbono).

Grado C.- Alcohol de madera (utilizado para desnaturalizar).

El alcohol grado A y AA, cubren el rango completo de especificaciones para metanol utilizado en la industria como materia prima en ciertos procesos, algunos consumidores requieren concentraciones de agua mucho más baja que el producto grado A y AA, o sea tan bajos como 50 ppm.

La Tabla II nos proporciona datos de las especificaciones grado A y AA. Durante muchos años el límite aceptable de etanol en el producto era de 0.1% en peso. Esta concentración se tolera en muchos procesos de formaldehído. Hace 5 años la tolerancia de etanol era de 0.05% en peso, pero ahora el límite es de 0.001% en peso como lo especifica el grado AA. Esta pureza es requerida para obtener Dimetil Ftalato.

Muchas plantas modernas se tienen que diseñar para producir un metanol que no contenga más de 10 ppm. de Etanol.

T A B L A I  
C O M P O N E N T E S .

COMPUERTOS	PUNTO NORMAL DE EBULLICION.
1.- Eter dimetilico.....	23.7
2.- Acetaldehido.....	20.2
3.- Metil formato.....	31.8
4.- Eter dietilico.....	34.6
5.- E-pentano.....	36.4
6.- Propionaldehido.....	48.0
7.- Metil acetato.....	54.1
8.- Acetona.....	56.5
9.- Metanol.....	64.7
10.-Eter Isopropilico.....	67.5
11.-N-hexano.....	69.0
12.-Metil propinato.....	78.0
13.-Etanol.....	78.4
14.-Metil Etil Cetona.....	76.6
15.-T-Butil Alcohol.....	83.0
16.-N-propanol.....	97.0
17.-N-heptano.....	98.0
18.-Agua.....	100.0
19.-Metil Isopropil Cetona.....	101.7
20.-Acetal.....	103.0
21.-Isobutanol.....	107.0
22.-N-Butil Alcohol.....	117.7
23.-Eter Isobutilico.....	122.3
24.-Di-isopropil Cetona.....	123.7
25.-N-Octano.....	125.0

## COMPUESTOS

PUNTO NORMAL DE  
EBULLICION.

26.-Alcohol Isoamilico.....	130.0
27.-4 Metil Amil Alcohol.....	131.0
28.-N-Amil Alcohol.....	138
29.-N-Nonano.....	150.7
30.-N-Decano.....	174

## T A B L A II

Características	Grado A	Grado AA.
Acetona y Aldehidos % Max. en peso.	0.003	0.003
Acetona % Max	0.00.--	0.001
Etanol % Max	0.00.--	0.001
Acidez como Ac.Ac.% Max	0.003	0.003
Alcalinidad como $NH_3$ % Max.	0.003	0.003
Apariencia	Claro incoloro	igual
Substancias carbonizables	No decolora--- cion no más oscuro que una solución - de yodo al 0.000125N	igual
Color	No mas obscuro que el color estan dar No. 5 de la es cala cobalto-plati no de la ASTM.	igual.
Rango de destilacion.	No mayor que - 1°C hasta 64.6°C + 10°C en 760 mm.	
Hidrocarburos	No mancha ni - opalescencia.	
Gravedad especifica max.	0.7928 a $\frac{20^\circ}{20^\circ c}$ .	
	Sistemas purifica- ción.	
% metanol en peso minimo	99.85	99.85
Contenido de no volatiles % Max.	0.001	0.001
Olor	Caracteristico no residuales	Lo mismo
Prueba de permanganato	No desaparece el color en 30 min.	Lo mismo
Agua % Max.	0.15	0.10

## DESCRIPCION DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE PURIFICACION.

La Selección del sistema de purificación de una planta de metanol con una capacidad de 100 ton/día, se hará en base de una evaluación económica de acuerdo a los requerimientos o necesidades de calor. Pudiéndose variar, el diámetro de la torre y el número de platos, para conseguir un sistema de purificación - que resulte más económico y que logre dar especificaciones de pureza que requiere el producto.

Según las especificaciones que requiere el producto se determina si se debe utilizar 1, 2 o 3 columnas de purificación.

TIPOS DE ESQUEMAS DE DESTILACION.

El Metanol crudo es refinado a metanol puro por destilación.

Entre las compañías propietarias de "Know-How" sobre destilación de metanol con esquemas prominentes tenemos:

Allied Chemical.

Commercial Solvents

Dupont

Chemical Construction, Corp.

Monsanto.

Imperial Chemical Industries.

Tenreco.

Vulcan

Utilizándose en cada esquema una variación

de los conceptos básicos de destilación.

La Cfa. Chemico, tiene sistemas de destilación en baja presión y sistemas de alta presión. Para sus propósitos de optimización, utiliza tres diferentes esquemas de destilación para un proyecto dado de metanol.

La Cfa. ICI, cuenta con sistemas de destilación en alta y baja presión. En un sistema de destilación dado, el uso de una columna nos puede proporcionar los requerimientos de calor de otra columna, aumentando de esta manera la economía de energía.

#### SISTEMA DE VAPOR Y RECUPERACION DE CALOR.

El diseño del sistema de vapor instalado en el complejo donde se encuentra la planta de Metanol, juega un papel importante, en la selección del sistema de purificación al incorporarse un máximo de calor no solo en las corrientes del proceso, sino también de los gases combustibles, que salen de la sección de convección del horno de reformado, en las corrientes gaseosas y líquidas de la sección de destilación, las cuales tienen un alto valor calorífico. Estas corrientes de la sección de destilación logran salvar una considerable cantidad de energía.

También resulta económico el uso de esas corrientes como combustible en el horno de reformado.

El sistema de vapor se diseña normalmente para que nos pueda dar un máximo de tres niveles de presión. El primero o sea el nivel de inicio será seleccionado como un nivel de presión nominal de 600, 900 a 1500 pseg. dependiendo del costo del gas.

El segundo nivel, que es el que nos vá a suplir los requerimientos de vapor para las operaciones de reformado del gas. El tercer nivel, que es el más bajo y es el que nos proporciona el calor necesario en la selección de destilación.

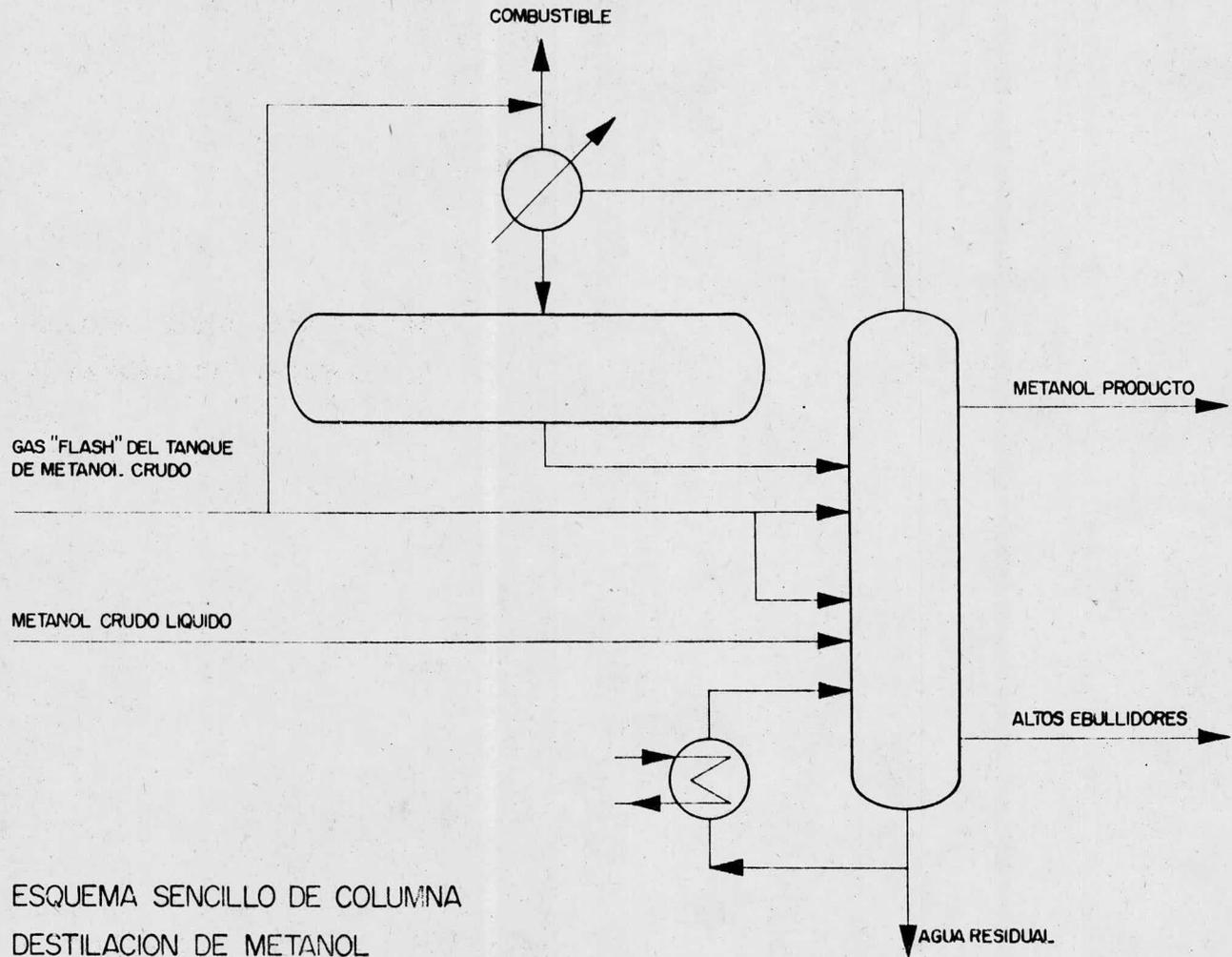
Cuando se logra tener un sistema de vapor eficiente se tiene una mínima cantidad de vapor condensado en el sistema de compresión.

Una planta que utiliza dióxido de carbono en la síntesis, consumirá menos energía que cuando la síntesis se lleva a cabo sin adicionar dióxido de carbono (o sea con gas rico en hidrógeno), utilizando el mismo nivel de presión en el sistema de vapor. Debido a que el exceso de hidrógeno se deberá purgar, y será necesario más gas de reposición mayor cantidad de gas reformado y mayor sección de compresión.

El equipo de destilación, puede ser generalizado en los siguientes esquemas:

Destilación de una columna.— Cuando se requieren especificaciones grado Federal A, es posible lograr este producto utilizando una columna. Este sistema lo utiliza la ICI (Hydrocarbón Processing. Feb. 1971), resultando un ahorro en los costos.

Destilación de dos columnas.— Este sistema es utilizado para obtener especificaciones de metanol grado Federal A. Este sistema pudo ser diseñado de manera que ambas columnas operen substancialmente en presión atmosférica, o con una columna operando a 40-50 Psig. y la otra con presión atmosférica para ahorrar vapor. (Ver Fig. 2a. y 2b copias —



diagramas anexas).

Destilación con tres columnas.- Este tipo de sistema se utiliza para obtener especificaciones de metanol grado Federal AA. Teóricamente es posible utilizar un sistema con dos columnas para obtener la especificación grado AA, si se puede tolerar altas pérdidas de metanol y altas relaciones de reflujo (y por lo tanto altas exigencias en el rehervidor). (Ver figs. 3, 4 y 5).

Como mencionamos antes, los componentes en el metanol crudo, serán subdivididos en tres grupos básicos, que son los compuestos volátiles, etanol y altos alcoholes. A continuación, se discuten ciertos conceptos básicos para remover cada uno de éstos.

Compuestos Volátiles.- Todos los compuestos en este grupo tienen puntos de ebullición más bajos o cercano al punto de ebullición de metanol. En la mayoría de los esquemas de destilación los compuestos volátiles se remueven en la primera columna. Los gases como el  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , etc., que se encuentran disueltos en el producto crudo, son separados también en la primera columna con los compuestos volátiles.

Destilación extractiva.- Muchos sistemas de destilación utilizan agua como agente extractivo en la primera columna. Este solvente (agua) relativamente no volátil altera la coeficiencia de actividad de la fase líquida de los componentes claves. La cantidad de solvente adicionado determina el grado de cambio en las actividades de los componentes.

Pretratamiento Químico.- El pretrata---

miento químico se puede llevar a cabo antes de la destilación extractiva para asegurar un alto tiempo de desvanecimiento de permanganato como lo requieren las especificaciones del producto. Un tiempo de desvanecimiento de permanganato de 60 min. o más es considerado alto. El metanol crudo requiere solo un tiempo de desvanecimiento de permanganato de 30 minutos. El pretratamiento químico consiste en inyectar permanganato de potasio en la corriente de alimentación de metanol crudo.

Al adicionar el permanganato de K, se logra la oxidación de las impurezas tales como aldehidos, resultando un lodo de dióxido de manganeso y otros sólidos. El lodo es asentado y el líquido es usualmente filtrado antes de ser enviado a la primera columna. Este líquido filtrado contendrá ácidos orgánicos, como resultado de la oxidación de los aldehidos y requiere neutralización.

Se tiene presencia de Aminas como resultado de un gas natural conteniendo nitrógeno y también en el arranque cuando el catalizador es reducido en una atmósfera de nitrógeno. O por el uso de gas de síntesis de amoníaco. La síntesis en alta presión formará amoníaco y aminas orgánicos cuando se tienen concentraciones de nitrógeno de 1.2% en volumen en la entrada del convertidor, mientras que en la síntesis en baja presión solo se forman aminas cuando se tienen concentraciones de nitrógeno substancialmente altas.

Si no se lleva a cabo la separación de las aminas en la sección de destilación, el producto tendrá un olor

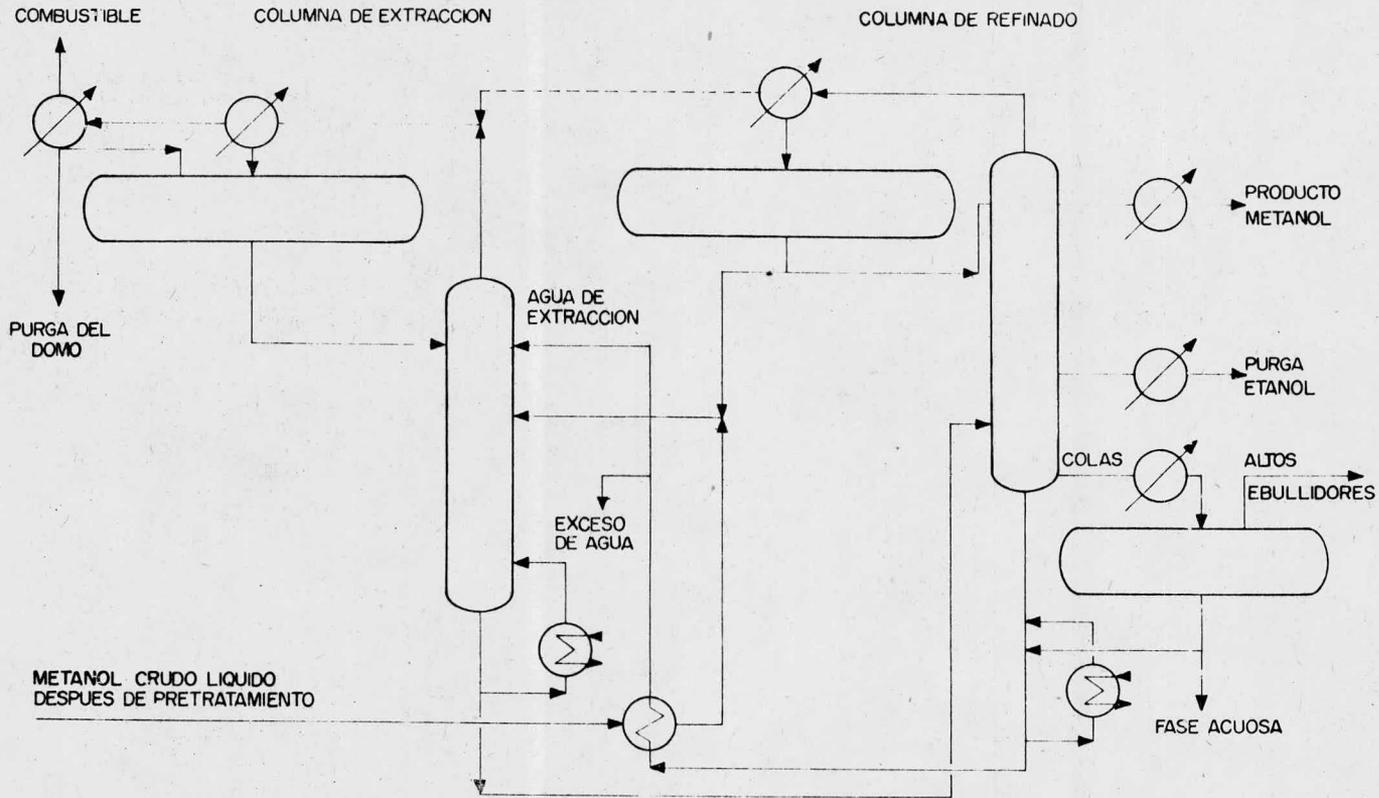
a pescado.

Es posible lograr eliminar las aminas por medio de una localización selectiva de los puntos de purga en la primera y segunda columna. Sin embargo la forma más segura de remover los últimos trazos de aminas, pasando el metanol crudo a través de una unidad de intercambio catiónico, llegando a ser una parte del pretratamiento químico, paso que se lleva a cabo antes de la destilación extractiva.

Cuando las aminas se forman en cantidades mayores, el metanol crudo tiene carácter básico, pero normalmente tiene carácter ácido, debido a la presencia de ácidos orgánicos.

Columna de extracción.— Esta columna se le conoce muchas veces como: "Heads Column" o "Topping Column". Es la primera columna que se presenta en los diagramas con dos o tres columnas en la purificación de metanol. La alimentación de metanol crudo, después que se ha llevado a cabo el pretratamiento químico, es precalentada hasta su punto de ebullición y luego es introducida en la parte media de la columna de extracción. El agua para la extracción, es recirculada del fondo de la segunda columna y es introducida en el domo de la columna de extracción.

El agua para la extracción es enfriada por medio de un cambiador de calor con la alimentación de metanol crudo, antes de introducirla en la columna. El vapor que sube al domo de la columna contiene todos los gases no condensables,



SISTEMA DE DOS COLUMNAS DE METANOL CON COLUMNA DE REFINADO A PRESION ATMOSFERICA.

los componentes volátiles o bajos ebulliciones, vapor de agua y metanol, Una gran parte de metanol, vapor de agua y componentes menos volátiles, se condensan y se reflujan, mientras que las di- sueltas y muchos de los bajos ebulliciones no condensables inclu- yendo el éter dimetilico son venteadores del sistema.

Una pequeña corriente del líquido condensado - obtenido del condensador de la columna, es desviada para purgar a las impurezas menos volátiles de los bajos ebulliciones.

Las pérdidas de metanol en las purgas de vapor y de líquido se pueden reducir, utilizando un condensador de dos pasos para el vapor de la parte superior de la columna. Esto -- nos permite un acercamiento más cerrado de temperatura en el --- segundo condensador teniendo así menos pérdidas de metanol en la purga de la corriente. Debido a que una concentración más alta, - de impurezas orgánicas menos volátiles se tendrán en la fase lí- quida del condensador secundario no requerirá una menor canti--- dad de líquido purgado. Pudiéndose refrigerar la corriente de - venteo para recobrar así el éter dimetilico como subproducto.

Después que se ha llevado a cabo la destila--- ción extractiva, el metanol crudo que sale del fondo de la colum<sup>na</sup> tiene una concentración de 30-50% en peso, dependiendo de la cantidad de agua adicionada en la columna. La cantidad de agua adionada depende de las impurezas en la alimentación de metanol crudo y de las especificaciones deseadas del producto. En la -- práctica industrial se requieren de 40 a 50 etapas en esta colum<sup>na</sup>. Si tenemos el sistema con la segunda columna operando a ---

una presión (40-50 psig), se puede utilizar el calor latente de los vapores del domo de esta columna, como fuente de calor en lugar de vapor.

Columna de Refinado.- Esta segunda columna se conoce también como: "Tails Column". La función principal de esta columna es separar el agua y los altos ebullidores del metanol producto.

La Fig. 6 nos presenta un típico perfil degradante de componentes para metanol, etanol, altos alcoholes alcanzan su máxima concentración en la sección de fondos de la torre, que se encuentra en la parte de abajo del punto de alimentación. En la sección de fondos, se tienen puntos de purga alternadas, para separar los altos alcoholes del sistema. Se prefiere purga de vapor. Se deben purgar pequeñas cantidades para lograr minimizar las pérdidas de metanol, pero mayores cantidades, no provocan cantidades apreciables de altos alcoholes, en el metanol producto, que logra degradar la cantidad o en los fondos de la columna que pudiera agravar los problemas para disponer de los desperdicios.

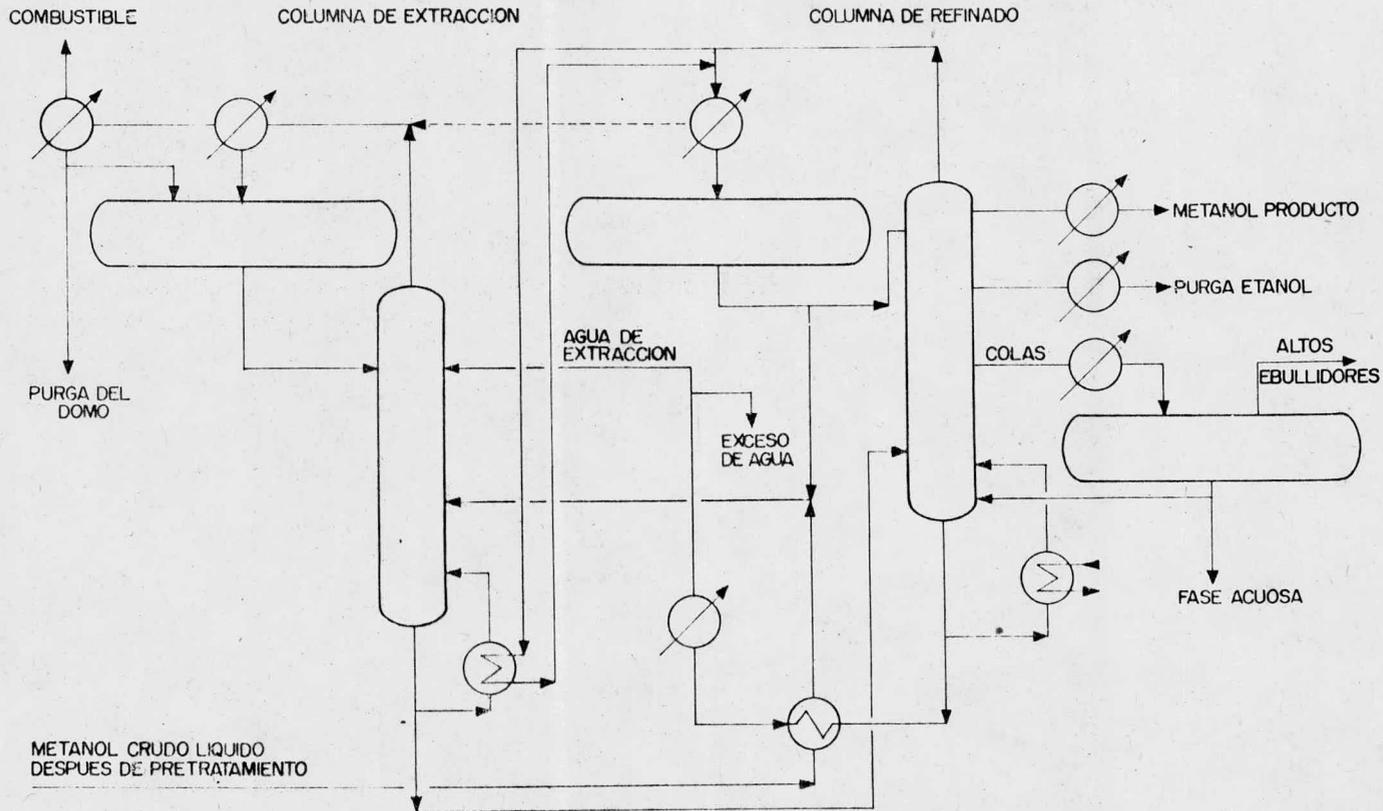
Si la purga de altos alcoholes es una corriente de vapor, es enfriada y condensada, para luego recolectarse en un separador. En adición a los altos alcoholes y altos ebullidores esta corriente también contiene metanol, agua y pequeñas cantidades de etanol.

En el esquema con dos columnas, el metanol producto se remueve del domo de la columna de refinado. Se obtiene usualmente sacándolo entre los platos 4 o 6 del domo. Es-

ta sección entre los platos 4 y 6 (sección de pasteurización) -- para concentrar algunos bajos ebullidores que escapan a través de los fondos de la primera columna. Una pequeña cantidad del condensado total en la parte superior de la columna, se purga -- y se recircula a la primera columna, donde las trazas de impurezas finales ligeras, serán forzadas fuera del sistema en la parte superior de la columna.

La Segunda columna se puede diseñar para presión atmosférica (10-15 psig) o para una presión (50-55 psig). -- Ambos rangos de presión son referidos al fondo de la columna. -- Cuando es operada en presión media, parte de los vapores del domo se puede utilizar para suplir los requerimientos de calor de la primera columna de destilación. Debiendo tenerse en cuenta -- que el mantenimiento en presión media hace que disminuya la volatilidad relativa entre los componentes. Para la misma pureza en el producto y requerimientos en el rehervidor se requieren más -- platos para la columna operando en presión media.

Las especificaciones de metanol grado federal A, no limitan el contenido de etanol, por lo tanto un sistema de destilación con dos columnas fácilmente nos proporciona, este -- grado de producto. El etanol contenido en el metanol crudo es -- usualmente más bajo que 1000 ppm, de esta manera la columna de -- refinado solo debe remover, todos los altos ebullidores y el -- agua suficiente para obtener un producto total con una pureza de 99.85%. Un esquema de destilación con dos columnas; resulta to--davía práctico, si se requieren especificaciones de metanol pro--ducto de 200-250 ppm. de etanol. En la fig. 6 podemos ver que --



SISTEMA DE DOS COLUMNAS DE METANOL CON COLUMNA DE REFINADO DE ALTA PRESION.

a una máxima concentración de etanol, se requieren pocos platos encima de la alimentación. La purga de líquido de esta región, disminuye la concentración de etanol en la columna y mejora la pureza del producto. Sin embargo se tienen de metanol en la purga de la corriente y se tiene un límite hasta donde resulta económico el uso del esquema con dos columnas. Este límite es cercano a una concentración de etanol de 200-250 ppm. en la corriente de producto.

La tabla No. 3 nos proporciona tres esquemas diferentes que presentan el efecto de operar a presión y cambia las especificaciones de etanol en el metanol producto. Los tres casos están basados en una planta de metanol hipotético de 300 ton. métricas por día y 900 ppm. de etanol en el metanol crudo (base libre de agua).

En el No. de platos se asume una eficiencia de platos de 60% e incluye 6 platos en la sección de pasteurización.

El % de recobrado de metanol está definido por:

$$\frac{\text{CH}_3\text{OH producto} \times 100}{\text{CH}_3\text{OH prod. perdidas}}$$

basado en un condensador de dos etapas en la parte superior de la columna de extracción.

Los tres casos son: i Producto Federal A.

- 1.- Producto grado Federal A. (etanol, 900 ppm; agua 500 ppm. otros, 100 ppm) columna de refinado operado a 10 psig.
- 2.- Para las mismas especificaciones del producto, excepto que la columna de refinado opera a 50 psig.
- 3.- El contenido de etanol en el producto es reducido a 250 ppm. y la pureza del producto es lograda purgando encima de

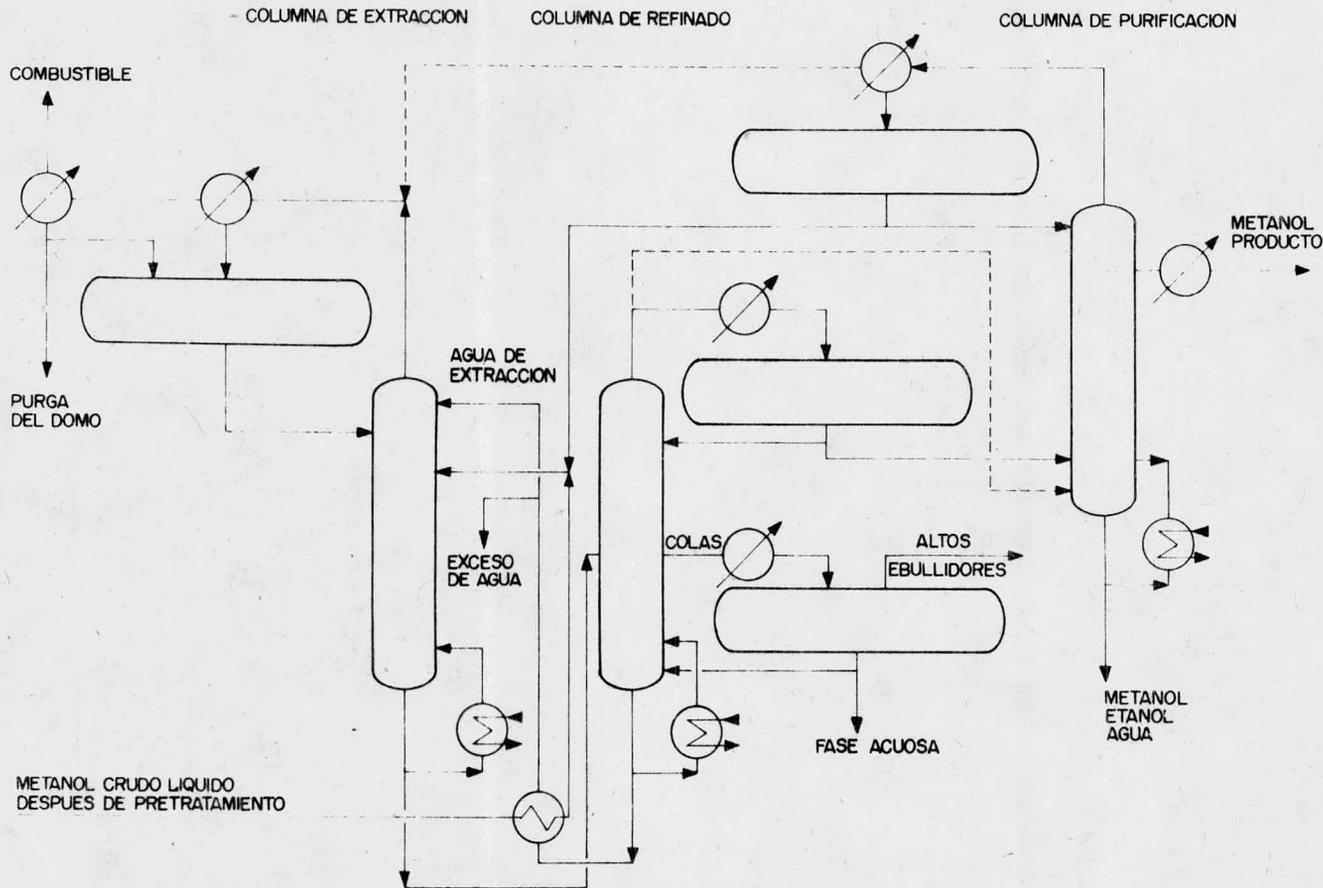
la alimentación. En este caso la columna de refinado opera a presión atmosférica.

De esto vemos que un sistema de destilación con dos columnas es adecuado para especificaciones de metanol, de acuerdo con el grado federal A. La primera columna remueve los compuestos volátiles y la segunda columna, logra remover los altos alcoholes, agua y etanol a ciertos límites, cuando la corriente de purga se saca de encima del plato de alimentación.

Tercera columna de destilación.- Esta columna del sistema de destilación puede ser una columna de purificación final o una columna de recobrado de metanol. La función de esta tercera columna, es la de separar el metanol del etanol.

El etanol podemos separarlo, purgando una corriente encima del plato de alimentación de la columna refinado, y otra forma es producir metanol-etanol en el domo de la columna de refinado, y separando esta mezcla por medio de una tercera columna. Fig. 3.

La alimentación a esta columna contendrá casi todo el etanol que estaba presente en la corriente de etanol crudo más el metanol producto. El agua y las pequeñas cantidades de altos alcoholes se remueven del fondo de la columna, junto con el etanol, mientras el metanol puro se retira del domo. Cuando las especificaciones del metanol, requieren una concentración de etanol menor de 250 ppm, la purga de una corriente en la columna de refinado resulta menos económica, debido a que se requiere purgarse una mayor cantidad y esto provoca que las pér-



SISTEMA DE TRES COLUMNAS CON COLUMNA DE PURIFICACION

didas de metanol en esta corriente sea excesiva. Bajo tales condiciones se necesita tener un recobrado de metanol de la corriente de purga.

La corriente de etanol, que es sacado de platos encima del plato de alimentación de la segunda columna de destilación, es enviada a la porción más baja de la tercera columna o sea la columna de recobrado. El etanol, los altos alcoholes y el agua saldrán del fondo de la columna.

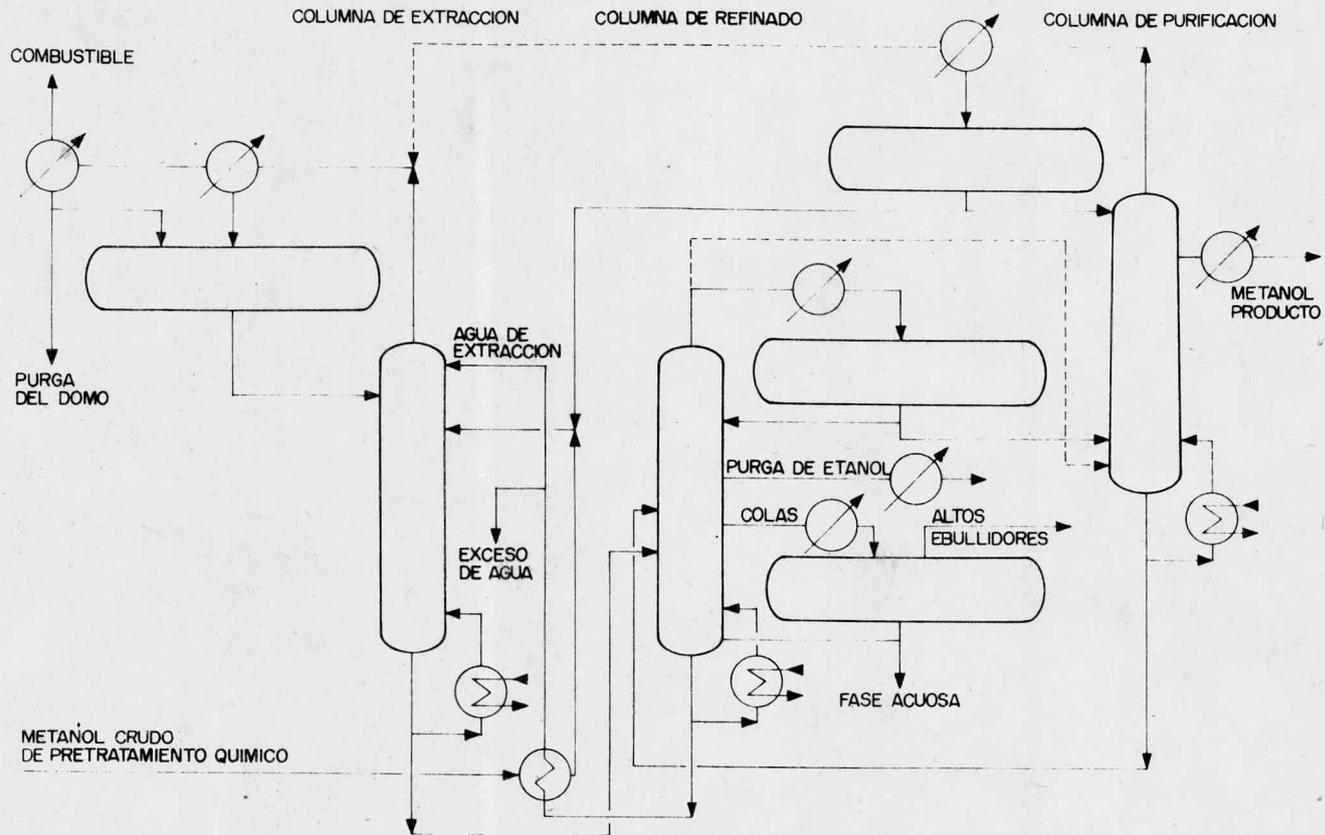
El metanol recobrado del domo de la columna se retorna a la segunda columna, en un plato localizado de tal manera que contenga la pureza del líquido reformado Fig. 4. En el esquema vemos que el metanol purificado se retira del domo de la segunda columna entre los platos 4 y 6. En la columna de recobrado no se requiere una sección de pasteurización.

Una variación de los esquemas anteriores que utilizan tres columnas es el que utiliza una tercera columna de purificación y una purga de etanol de la segunda columna. Fig. 5. En este sistema de destilación, el etanol y el agua del fondo de la tercera columna, se recirculan a la segunda columna con una cantidad apreciable de metanol.

El etanol se purga finalmente de la segunda columna de la manera usual:

#### SISTEMA CON TRES COLUMNAS.

En los esquemas 3, 4 y 5 la segunda columna se presenta como una columna atmosférica. Como vimos en los sistemas con 2 columnas, la segunda columna se puede operar también -



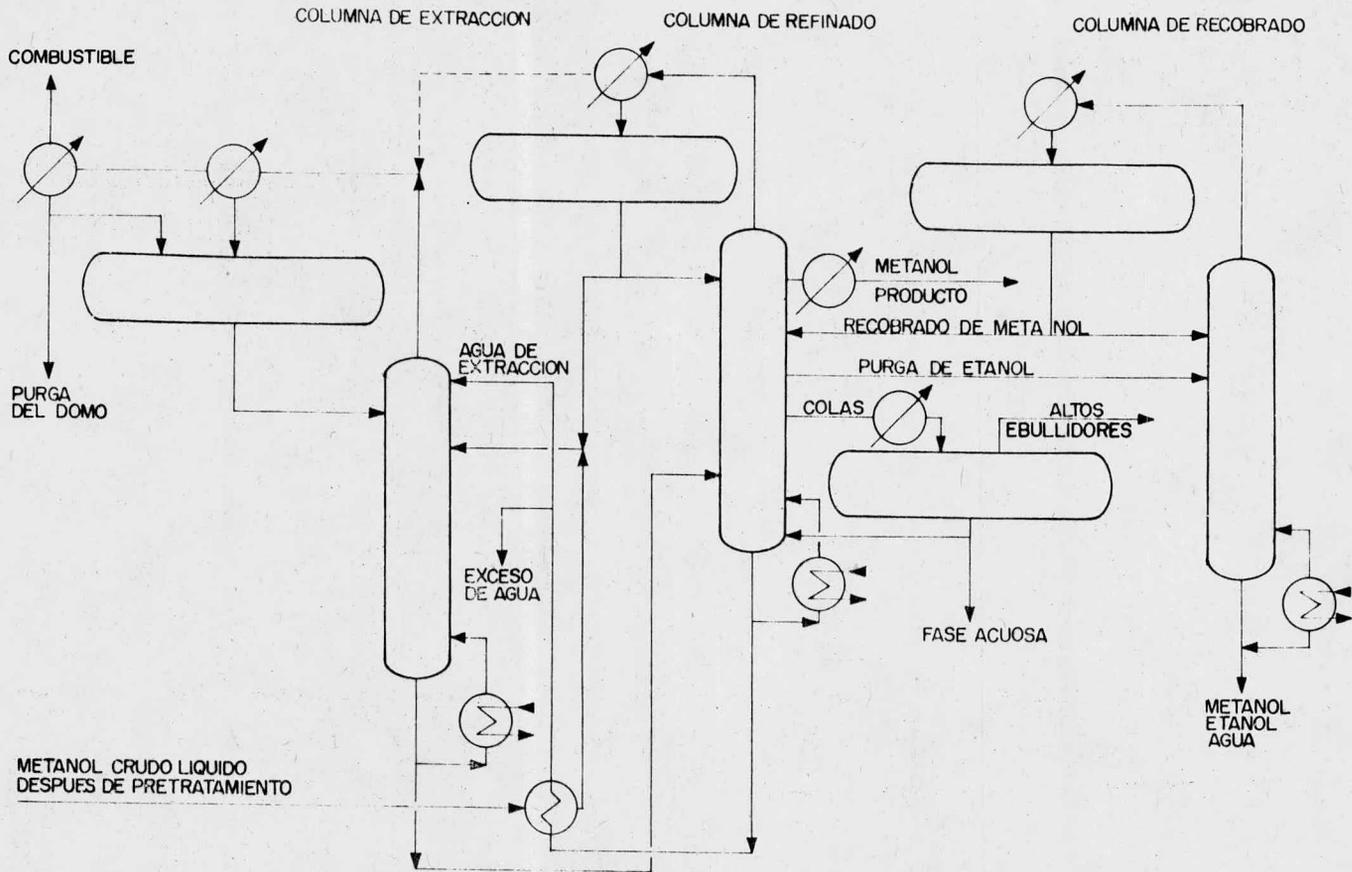
SISTEMA DE TRES COLUMNAS CON COLUMNA DE PURIFICACION Y PURGA DE ETANOL

en alta presión (50-55 psig).

Cuando se utiliza una columna de purificación final en el sistema con 3 columnas, la pureza del producto del domo de la segunda columna puede ser mucho más regulada. Por lo tanto el número de platos y los requerimientos en el rehervidor, pueden ser minimizados para la segunda torre. Sin embargo, la tercera columna debe producir un metanol de alta pureza, y la separación entre etanol y metanol.

Esto provoca que sean necesarios un mayor número de platos y se requieren mayores necesidades en el rehervidor, para la torre de purificación final.

Si utilizamos como tercera columna, la columna de recobrado, la segunda columna nos producirá un metanol de alta pureza, y por lo tanto se requieren más platos y requerimientos en el hervidor para la segunda columna. Sin embargo, en la columna de recobrado, la separación es todavía entre etanol y metanol. La alimentación total de la columna (purga de etanol de la segunda columna) es una corriente relativamente más pequeña (no más de un cuarto de la producción total), y la pureza del producto del domo puede ser más regulable o disminuida. Por lo tanto la columna de recobrado será mucho más pequeña en medida, en comparación con la columna de purificación del esquema anterior.



SISTEMA DE TRES COLUMNAS CON COLUMNA DE RECOBRADO

Según la Spencer Chemical Co. lo clasifica  $M_1$  y  $M_2$

Componentes	Especificaciones $M_1$
En peso Metanol	Mínimo 99.85%
Acetona	No más de 0.003%
Acidez	No más de 0.003% como ácido
Alcalinidad	No más de 0.003% como $NH_3$
Apariencia	Limpia y libre de mat. en suspensión.
Sust. carbonizables	No más oscuro que una sol. de yodo 0.000125N.
Color	No más oscuro que 5 unidades de la escala platino cobalto (APHA).
Rango destil.	No más de $1^\circ C$ hasta $64+1^\circ C$ a 760m
Hidrocarburos	Pasar la prueba
Peso específico	Máx. 0.7964 a $15/4^\circ C$ .
Contenido de susta.no volátiles	0.0008 g/100 ml
Olor	Característico libre de olores extraños.
Prueba de $KMnO_4$	No desaparece color rosa por 30 min.

Componentes	Especificación $M_2$
Contenido Metanol	Mínimo 99.95% en peso
Gravedad específica	Máx. 0.7963 a $15/4^\circ C$ .
Rango de destilación	$1^\circ C$ .
Materias no volátiles	Máx. 0.001 g/100 ml
Acidez	Max. 0.003% como Ac.Ac.
Acetona	Máx. 0.003% en peso
$KmnO_4$	No desaparece color rosa 60 min.
Color	No da más oscuro que 5 unidades de la escala $p_+$ -Co. (APHA).
Olor	Sin olores extraños
Hidrocarburos	No esturbiarse al diluirse con 2 partes de agua
Sust. carbonizables	No más oscuro que una sol. yodo 0.000125N.

## T A B L A 2

Efecto de columna a presión y pureza del producto ---  
 en una columna de refinado de Metanol, para una producción de -----  
 300 TON/día de Metanol.

C A S O	I	2	3
Pureza producto %	99.85	99.85	99.965
Etanol ppm	900	900	250
H <sub>2</sub> O ppm	500	500	(Neg.)
Columna refinado:			
Requerimientos de calor en el reher- vidor (MM $\frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$ )	41	49	50
Presión operacion (psig fondos)	10	50	10
No. de platos	63	63	100
Diam. de la torre ft.	8	7	9
Recobrado Metanol% Metanol	98.77	98.77	97.35

## EVALUACIONES DE LOS DIFERENTES SISTEMAS DE PURIFICACION.

La mezcla de metanol crudo proveniente del reactor de síntesis cuya composición se encuentra en la tabla 1 del Capítulo IV, que es la alimentación a las columnas de destilación se da en forma de un diagrama de temperatura de ebullición real (T.E.R.) en la Fig. 1.

Cuando en el diagrama T.E.R. aparece en tramos casi horizontal, significa que un volumen apreciable de la mezcla de alimentación ha destilado en un pequeño intervalo de temperatura. Esto indica la presencia de un componente único, o un grupo de componentes semejantes, cuyas temperaturas de ebullición están comprendidas en ese intervalo.

El significado del diagrama se aclara si se transforma en un histograma (fig. 2), en el que se representa el porcentaje volumétrico destilado en un intervalo de temperatura, frente a una temperatura en la cabeza de la columna. Se observará que los tramos horizontales de la curva del diagrama T.E.R. están representados por los picos en el histograma de la fig. 2 y esto facilita la distinción en tres grupos de componentes o incluso entre componentes puros dentro de un mismo grupo.

Esta alimentación es una mezcla de muchos componentes, pero según se desprende de la fig. 2, solo pueden distinguirse 4 grupos principales. En cada grupo hay un componente que se encuentra presente, evidentemente en mayor cantidad que los otros componentes similares. Como los componentes de un

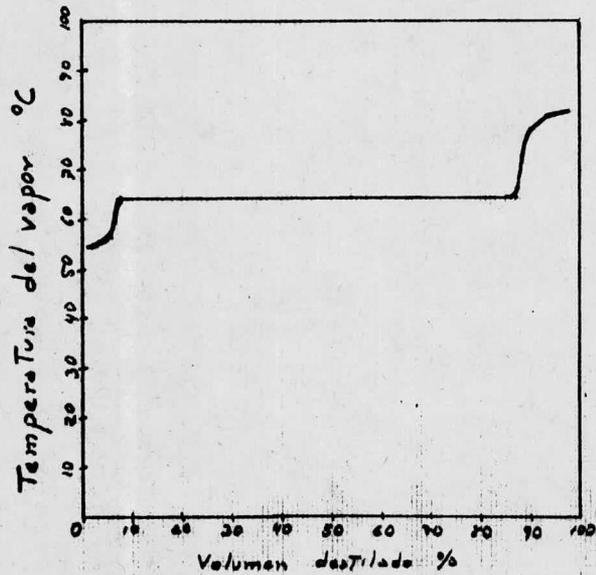


Fig 1 Diagrama T.E.R. del alimento.

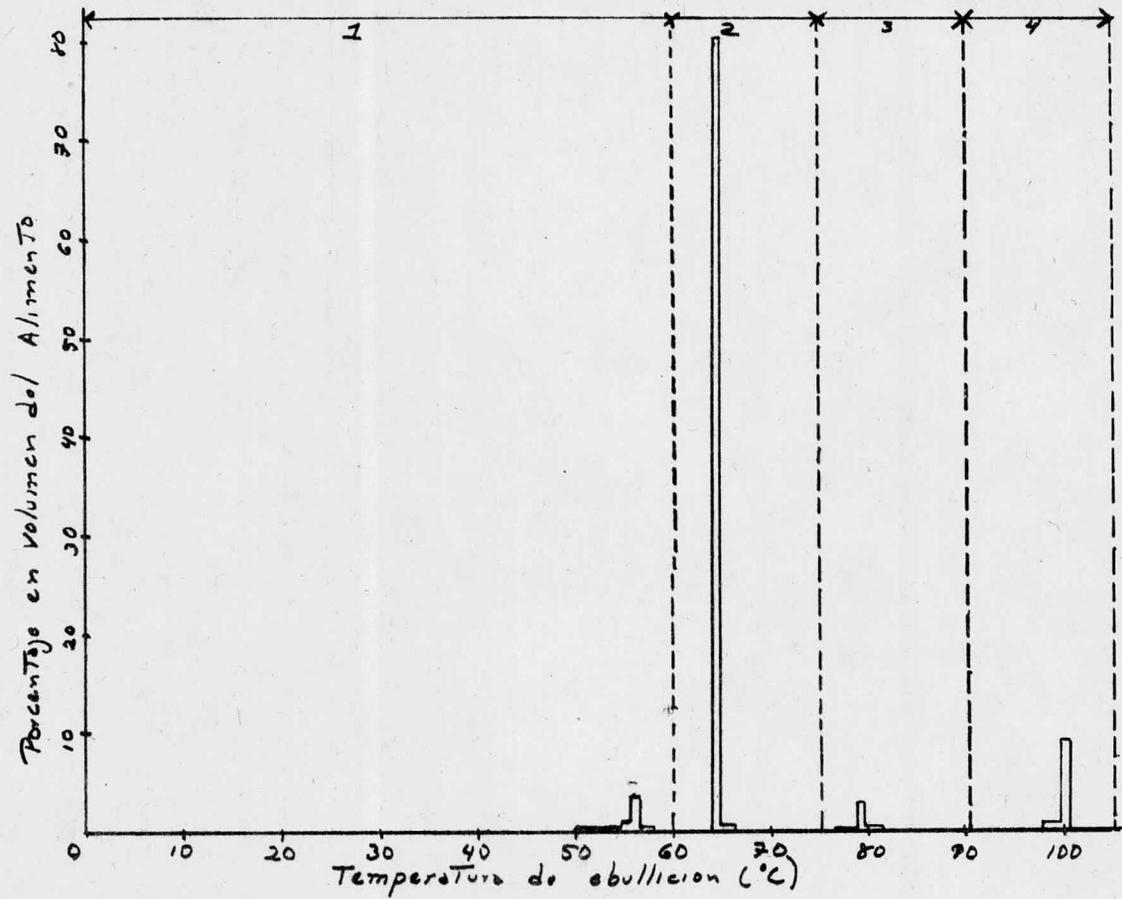


FIG #2 HISTOGRAMA DEL ALIMENTO

grupo determinado tendrán aproximadamente las mismas propiedades físicas (en particular la presión de vapor a la volatilidad relativa), es posible sin introducir errores importantes considerar que cada grupo o fracción está constituido únicamente por un componente. De este modo se elimina la complejidad de la mezcla inicial, y se hace equivalente a efectos de cálculo, a un sistema de 4 componentes, con el cual pueden efectuarse los cálculos sin dificultad.

Los grupos que aparecen en la fig. 2 se hace trasladando a la fig. 1. y a partir de esta se han determinado el porcentaje volumétrico de cada grupo de componentes. Se supone que cada fracción tiene las propiedades del componente principal presente en el grupo (fig. 2 y Tabla A).

## T A B L A A

## COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.

Grupo	Componentes Seleccionada.	Temp. eb. C° C	Vol. Acumulado %	Vol. %
1.- Bajos ebullido- res.	Acetona	56.5	6.0	6.0
2.- Meta- nol	Metanol	64.7	87.2	81.2
3.-Etanol	Etanol	78.4	90.6	3.4
4.-Altos - ebullido-- res.	Agua	100°c	100	9.4

Por lo cual cuando la destilación se efectúe, con una sola columna, se considerará una alimentación de 4 componentes, que son los establecidos en la tabla A. Es decir Acetona, Metanol, Etanol y Agua.

Cuando la purificación se efectúa en dos o tres columnas de destilación, la Primera columna, será una columna de destilación extractiva, en la cual se separa los bajos ebullidores en la cabeza y en los fondos se tendrán el Metanol, el Etanol y los altos ebullidores más el compuesto empleado como Agente extractivo. Razón por la cual se considerará una alimentación de bajos ebullidores representada por la Acetona y de altos ebullidores representada por Metanol.



**QUÍMICA**

## SISTEMA CON UNA COLUMNA DE DESTILACION.

La corriente de Metanol crudo proveniente del reactor de síntesis, se ha dividido en grupos, de los cuales se ha tomado un componente representativo, considerando su concentración y temperatura de ebullición.

Así tenemos para razones de cálculo la siguiente mezcla.

1.- Metanol.

2.- Etanol. (representando los componentes de alto punto de ebullición.

3.- Acetona. (representando los componentes de bajo punto de ebullición.

4.- Agua.

Esta mezcla será purificada, utilizando una columna de platos, con campanas de burbujeo.

En general se requieren P-1 Columnas de fraccionamiento para producir P corrientes de salida de calidad especificada. En este caso especificamos solo dos corrientes de salida por lo tanto solo necesitamos una columna.

### BALANCE DE MATERIALES.

Balance total de materiales

$$F=D+B$$

Ecuaciones independientes para el balance de materiales.

$$F \times F^1 = D \times D^1 + B \times B^1 \qquad X_{f_1} + X_{f_2} + X_{f_3} + X_{f_4} = 1$$

$$F \times F^2 = D \times D^2 + B \times B^2 \qquad X_{d_1} + X_{d_2} + X_{d_3} + X_{d_4} = 1$$

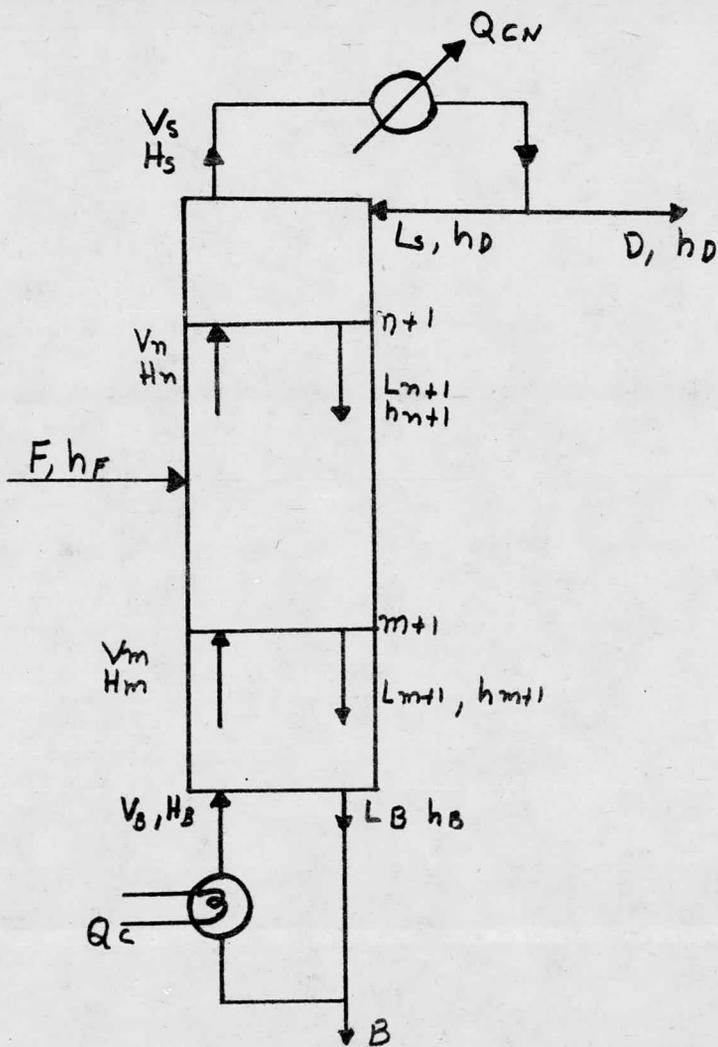
$$F \times F^3 = D \times D^3 + B \times B^3 \qquad X_{B_1} + X_{B_2} + X_{B_3} + X_{B_4} = 1$$

$$F \times F^4 = D \times D^4 + B \times B^4$$

La concentración del Etanol en el destilado es pequeña (0.001%) por lo cual podemos suponer que las concentra

ciones del componente de temperatura de ebullición superior ---- (agua) serán despreciables en el destilado.

En la misma forma tenemos para el componente - de bajo punto de ebullición, dado que la concentración del metanol en la base es pequeña (0.15% en peso). Podemos suponer que la concentración de la acetona en la base es cero.



ESQUEMA DEL BALANCE DE MATERIALES Y CALOR.

Componente	Temperatura °C ebullición	Peso Mole- cular.	No. Moles	% Molar
1.-Metanol	64.7	32.04	2.62	89.2
2.-Etanol	78.4	46.07	0.1128	3.4
3.-Acetona	56.5	58.08	0.0172	6.0
4.-Agua	100.0	18.0	0.544	9.4
			3.294	100.0 ?

COMPOSICION DE LA ALIMENTACION.

CONSIDERAREMOS COMO BASE 100 MOLES DE ALIMENTACION.

		Molar	Moles en el Destilado.	Moles en la Base.
1	Metanol	81.2	81.2- m	M
2	Etanol	3.4	E	3-4-E
3	Acetona	6.0	6.0	0
4	Agua	9.4	0	9.4
		100.0	87.2+(E-M)	12.8+(M-E)

E= Moles de etanol en el destilado.

M= Moles de metanol en la base.

$$\frac{E}{87.2+(E-M)} = 0.001 \qquad \frac{M}{12.8+(M-E)} = 0.15$$

Resolviendo tenemos: E= 0.0850

M=2.24

		DESTILADO		PRODUCTO BASE		
		No. de Moles	%Molar	No. de Moles	% Molar	
1	Metanol					
2	Etanol					
3	Acetona	1 Metanol	76.96	92.85	2.24	15.0
4	Agua	2 Etanol	0.085	0.10	3.315	22.15
		3 Acetona	6.0	7.05	-	-
		4 Agua	-	-	9.40	62.85
		85.045	100.0	14.955	100.00	

CALCULO DEL NUMERO DE PLATOS.

El número de platos necesarios depende de la razón de reflujo y esta debe elegirse considerando un costo total de la destilación lo más próximo al mínimo.

Para el cálculo consideraremos como componente clave ligero al Metanol, ya que es el más volátil y el que especificaremos en el producto de la base.

Como componente clave pesado consideraremos al Etanol ya que es el menos volátil y especificamos su concentración en el destilado.

NUMERO MINIMO DE PLATOS TEORICOS. (NM)

El número de platos necesarios para la separación a reflujo total, se calculará por la Ecuación de Fenske.

$$N_m + 1 = \frac{\log (X_{Dc1} / X_{Dcp}) (X_{Bcp} / X_{Bc1})}{\log (B_c) \text{ med.}}$$

$$(B_c)_{\text{med}} = (B_1 \cdot B_2 \dots B_r) \cdot B / N_m \quad 1 / (N_m + 1)$$

X= fracción molar en el líquido.

cl= subíndice para el clave ligero.

cp= Subíndice para el clave pesado.

D= Destilado.

r= número de platos.

B= volatilidad relativa.

Efectuando la aproximación  $(B_c)_{\text{med}} = (B_{Dc} \cdot B_{Bc})^{1/2}$

Como las volatilidades en el destilado y en la base deben ser calculadas a las temperaturas que se tienen en estas secciones, entonces deben ser determinadas.

Temperatura de ebullición del producto de la base.

$$\sum X_r P_r = P.$$

Presión en la cabeza de la columna = 760 mm Hg.

Suponiendo que la columna tendrá 40 platos reales y admitiendo una pérdida de presión por plato de 8 mm Hg. se tendrá:

$$\text{Presión en la base de la columna} = 760 + 40 \times 8 = 1080 \text{ mm Hg.}$$

$$0.15 p_1^\circ + 0.2215 p_2^\circ + 0.6285 p_4^\circ = 1080 \text{ mm. Hg.}$$

Esta ecuación la resolvemos por tanteos, hasta encontrar una temperatura a la cual las presiones de vapor co-

respondientes satisfacen la igualdad.

La temperatura de ebullición del producto de la base resultante es:

$$T = 96^{\circ}\text{C.}$$

T <sup>o</sup> c	Metanol	Etanol	Acetona	Agua
	P <sub>1</sub> <sup>o</sup> mm Hg.	P <sub>2</sub> <sup>o</sup> mm Hg	P <sub>3</sub> <sup>o</sup> mm Hg	P <sub>4</sub> <sup>o</sup> mm Hg
50	380	205.2	516.8	
55	456	258.4	630.8	
59	585.2	304.0	783.5	
60	608.0	326.8	798.0	
61	623.2	334.4	813.2	
70	942.4	532.0	1140.0	233.7
73	1033.0	600.4	1170.4	265.7
74	1064.0	615.6	1185.0	277.2
76	1178.2	681.0	1303.0	301.4
78	1292.3	747.0	1421.3	327.3
80	1406.0	813.3	1539.6	355.1
82	1520.6	879.5	1657.2	384.9
90	1976.1	1140.0	2128.7	525.7
98	2432.3	1520.8	2736.0	707.2
100	2660.0	1596.2	2888.0	760.0
110	3724.1	2356.2	3800.0	1086.0
120	4636.0	3420.5	4560.1	1499.7

PRESIONES DE VAPOR. (DATOS TOMADOS DE PERRY-H.B.)

Temperatura °c	0.15 P <sub>1</sub> <sup>o</sup>	0.22 P <sub>2</sub> <sup>o</sup>	0.63 P <sub>4</sub> <sup>o</sup>	Presión (mm Hg).
90	296.4	159.6	367.9	823.3
94	330.6	186.2	427.6	944.4
98	365.0	213.0	495.0	1073.0
100	399.0	223.4	532.0	1154.4

La temperatura a la cual se satisface aproximadamente la ecuación anterior es entonces 96°c.

A esta temperatura P<sub>1</sub><sup>o</sup> = 2318 mm Hg.

P<sub>2</sub><sup>o</sup> = 1425 mm Hg.

$$y \quad B_{B_1,2} = \frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} = \frac{2318}{1425} = 1.62$$

TEMPERATURA DE EBULLICION DEL LIQUIDO EN EL PISO SUPERIOR.

$$\sum \frac{y_r}{P_r} = \frac{1}{P}$$

$$\frac{0.7896}{P_1} + \frac{0.085}{P_2} + \frac{0.060}{P_3} = \frac{1}{760} = 0.0013157$$

Resolviendo por tanteos.

$$T.^\circ c \quad 0.7896/P_1 \quad 0.00075/P_2 \quad 0.060/P_3 \quad 0.001315.7$$

---

50	0.002078	414 x 10 <sup>-7</sup>	11.61x 10 <sup>-5</sup>	0.002200
55	0.0017315	328 x 10 <sup>-7</sup>	95.1 x 10 <sup>-6</sup>	0.001830
59	0.0013492	28 x 10 <sup>-7</sup>	76.6 x 10 <sup>-6</sup>	0.0013207
60	0.0012987	26.x 10 <sup>-7</sup>	75.2 x 10 <sup>-6</sup>	0.0012700

---

Temperatura del líquido en el piso superior = 59°c

$$a \ 59^\circ c \quad B_{D_1,2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{585.2}{304.0} = 1.92$$

$$(B_{D_1,2})_{med} = (B_{D_1,2} - B_{B_1,2})^{1/2} = (1.92 \times 1.62)^{1/2} = 1.76$$

$$N_{m+1} = \log \left( \frac{X_{D_1}}{X_{D_2}} \cdot \frac{X_{B_2}}{X_{B_1}} \right) / \log (B_{D_1,2})_{Med}$$

$$N_{m+1} = \log \left( \frac{0.9285}{0.0010} \times \frac{0.2275}{0.15} \right) / \log (1.76) = 12.78$$

N<sub>m</sub> = 11.78 Número de platos teóricos necesarios en la columna son aproximadamente 12.0

Comunmente para la razón de reflujo de operación, son aproximadamente dos veces el número mínimo de platos teóricos.

Considerando una eficiencia por plato de 70% se necesitan:

$$24/0.7 = 35 \text{ platos reales. (Referencia 2).}$$

Efectuando un ajuste de la temperatura para 35 platos reales --- tenemos.

$$\text{Presión en la base de la columna} = 760 + 35 \times 8 = 1040 -$$

mm Hg.

Así  $0.15 P_1^\circ + 0.2215 P_2^\circ + 0.6285 P_4^\circ = 1040 \text{ mm Hg.}$

Resolviendo se tiene que  $95^\circ\text{c}$  se satisface la ecuación anterior.

Por tanto: Temperatura en la base =  $95^\circ\text{c.}$

$$y \quad B_{1,2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = \frac{2318}{1368} = 1.69$$

$$(B_{1,2})_{\text{med}} = 1.80$$

$$Nm = 11.30$$

CALCULO DE LA RAZON DE REFLUJO MINIMA. (METODO RIGUROSO DE UNDERWOOD).

$$\sum \frac{B_{rp} X_{fr}}{B_{rp}} = 1 -$$

$$\sum \frac{B_{rp} X_{dr}}{B_{rp}} = 1 + r_{sm}$$

donde

$B_{rp}$  = volatilidad relativa del componente y con respecto al componente de más pesado o de mayor temperatura de ebullición a la temperatura del alimento.

$r$  = Relación entre el calor necesario para vaporizar un mol de alimento y su calor latente molar.

$F$  = Se refiere a la alimentación.

$\Theta$  = Raíz de la ecuación (comprendida entre los valores de volatilidad relativa de los componentes claves)

$$\frac{B_{1,4} \times f_1}{B_{1,4} - \Theta} + \frac{B_{2,4} \times f_2}{B_{3,4} - \Theta} + \frac{B_{3,4} \times F_3}{B_{3,4} - \Theta} + \frac{B_{4,4} \times f_4}{B_{4,4} - \Theta} = 1 - \eta$$

$$B_{1,4} = \frac{972.6}{244.3} = 3.98$$

$$X f_1 = 0.812$$

DETERMINACION DE LA TEMPERATURA DE LA ALIMENTACION.

$$0.812 P_1^\circ + 0.034 P_2^\circ + 0.060 P_3^\circ + 0.94 P_4^\circ = 900 \text{ mm hg}$$

Resolviendo por tanteos.

$$T^\circ C \quad 0.812 P_1^\circ \quad 0.034 P_2^\circ \quad 0.060 P_3^\circ \quad 0.094 P_4^\circ \quad 900$$

T <sup>°</sup> C	0.812 P <sub>1</sub> <sup>°</sup>	0.034 P <sub>2</sub> <sup>°</sup>	0.060 P <sub>3</sub> <sup>°</sup>	0.094 P <sub>4</sub> <sup>°</sup>	900
61	402.27	11.37	48.80	20.00	482.44
70	765.22	18.08	68.40	22.00	873.7
71	789.86	18.85	69.00	23.0	900.7
73	838.8	20.41	70.20	25.00	954.4

Así tenemos Temperatura de alimentación: = 71°c

$$B_{2,4} = \frac{554.6}{244.3} = 2.27 \quad X F_2 = 0.034$$

$$B_{3,4} = \frac{1150.0}{244.3} = 4.4 \quad X F_3 = 0.060$$

$$B_{4,4} = 1.0 \quad X F_4 = 0.094$$

$$X D_1 = 0.9285 \quad X D_3 = 0.0705$$

$$X D_2 = 0.001 \quad X D_4 = 0.0$$

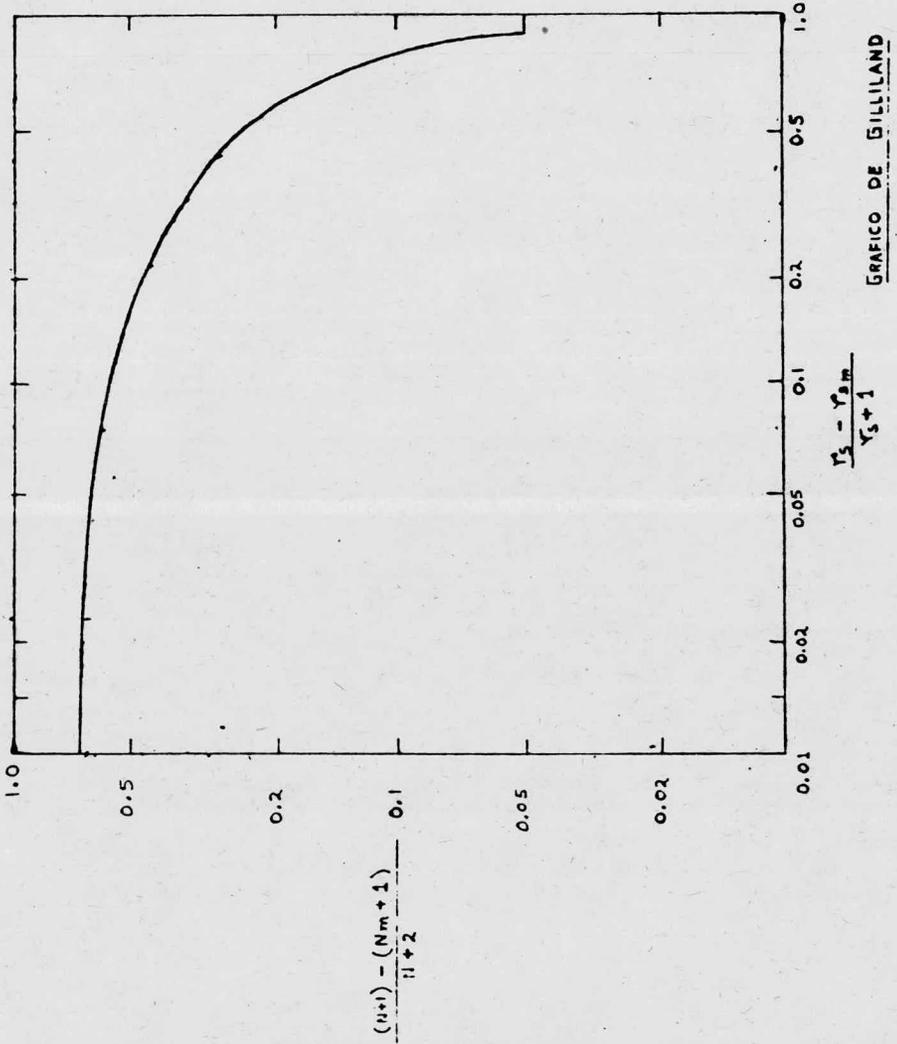
$$\frac{3.98 \times 0.812}{3.98 - \Theta} + \frac{2.27 \times 0.034}{2.27 - \Theta} + \frac{4.7 \times 0.060}{4.7 - \Theta} + \frac{1.0 \times 0.094}{1 - \Theta} = 1 - \eta$$

Se supone que la alimentación es un líquido a su temperatura de ebullición, y se hace  $\eta = 1$

RESOLVIENDO POR TANTEOS LA ECUACION ANTERIOR.

	$\frac{3.23176}{3.98-\theta}$	$\frac{0.07718}{2.27-\theta}$	$\frac{0.282}{4.7-\theta}$	$\frac{0.094}{1-\theta}$	TOTAL $\Sigma$
2.29	+1.912	-3.859	+ 0.1170	-0.0728	-1.903
2.30	+1.923	-2.572	+ 0.1175	-0.0723	<del>+0.6038</del>
2.31	+1.935	-1.929	+ 0.11804	-0.6717	+0.052
2.32	+1.947	-1.543	+ 0.1185	-0.0712	+0.4513

Tenemos  $\theta = 2.31$



Sustituyendo el valor de  $\theta$  en :

$$\frac{3.95 \times 0.9285}{3.98 - \theta} + \frac{2.27 \times 0.001}{2.27 - \theta} + \frac{4.7 \times 0.0705}{4.7 - \theta} = 1 + r_{sm}$$

Tenemos  $R_{sm} = 1.3$

CALCULO DE LA RAZON DE REFLUJO DE OPERACION.

(METODO GRAFICO DE GILLILAND).

$R_s$	$\frac{R_s - R_{sm}}{r_s + 1}$	$\frac{(N+1) - (N_m+1)}{N+2}$	$N$	
1.3	0	1.0		$r_{sm}$
1.4	0.041	0.70	41.33	
1.5	0.080	0.625	32.66	
2.0	0.233	0.475	22.76	
2.5	0.342	0.375	18.80	
3.0	0.425	0.340	17.69	
4.0	0.540	0.260	15.56	
	1.0	0	11.3	$N_m$

Para  $N = 22.6$  platos teóricos la razón de reflujo de operación es aproximadamente 2.0

Así  $r_s = 2.0$

BIANCE DE CALOR.

Efectuando un balance de calor entre un plato situado por encima del punto de alimentación y la cabeza de la columna.

$$L_{n+1} = \frac{Q_D - H_n}{V_n - Q_D - h_{n+1}}$$

$$D Q_D = D h_D + Q_{cn}$$

$V =$  Caudal molar de vapor.

$L =$  Caudal molar de líquido.

$H =$  Entalpia del vapor saturado.

$h =$  Calor sensible de las mezclas líquidas en ebullición.

D= Índice del destilador.

$Q_{cn}$ = cantidad de calor eliminado en el condensador.

n= Se refiere a las corrientes que abandonan un piso cualquiera encima de la alimentación.

S= Se refiere al piso superior de la columna.

Si el vapor únicamente se condensa se tiene.

$$Q_{cn} = V_s \lambda_s$$

$$V_s = (rs+1) D$$

$$V_s \lambda_s = (rs+1) D \lambda_s$$

		Calor latente (Kcal./Kg- mol)		Calor específico.	
		59°C	95°C	59°C	95°C
1	Metanol	8330	7,753	0.64	0.67
2	Etanol	11964	11557	0.70	0.84
3	Acetona	5712	5113	0.56	0.585
4	Agua	9900	9540	0.99	1.0

Datos tomados del Perry.

Calor latente de la mezcla en la cabeza de la columna a 59°C

$$\lambda_s = 0.9285 \times 8330 + 0.001 \times 1196.4 + 5712 \times 0.0705 = 8149 \text{ Kcal}$$

Kg-mol

Calor latente de la mezcla en la base de la columna a 95°C

$$\lambda_B = 0.15 \times 7753 + 1155.7 \times 0.2215 + 9540 \times 0.6285 = 9418 \text{ Kcal}$$

Kg-mol

Calor latente de la mezcla en el punto de alimentación.

$$\lambda_F = 8166 \text{ Kcal/Kg-mol}$$

$$Q_{cn} = V_s \lambda_s = (rs+1) D \lambda_s = (2.0+1.0) \times 85.045 \times 8149$$

$$Q_{cn} = 2.079,095 \text{ Kcal/Kg-mol.}$$

Entalpia del liquido en el destilado.

$$h_D = C_{ps} T_s M_s$$

$\bar{M}_s$  = Peso molecular medio del producto de la cabeza de la columna

$$\bar{M}_s = 0.9285 \times 32.04 + 0.001 \times 46.07 + 0.0705 \times 58.08$$

$$\bar{M}_s = 33.88 \text{ Kg/Kg-mol}$$

$\bar{M}_r$  = Peso molecular medio del producto de la base.

$$\bar{M}_r = 26.32 \text{ Kg/Kg-mol.}$$

Cps = Calor específico medio del producto del destilado.

$$Cps = 0.639$$

$$hD = 0.639 \times 59 \times 33.88 = 1277 \text{ Kcal/Kg-mol.}$$

$$Q_D = \frac{DhD + Q_{cn}}{D}$$

D

$$Q_D = \frac{85.045 \times 1277 + 2.079 \cdot 095}{85.045}$$

$$85.045$$

$$Q_D = 25,724 \text{ Kcal/Kg-mol.}$$

$$\frac{L_{n+1}}{V_n} = \frac{Q_D - H_n}{Q_D - h_{n+1}} = \frac{25724 - H_n}{25724 - h_{n+1}}$$

Entalpia del vapor en la parte superior de la columna ( $H_s$ ).

$$H_n = H_s = \lambda_s + hD = 8149 + 1277 = 9426 \text{ Kcal/kg-mol.}$$

$$h_{n+1} = hD = 1277 \text{ Kcal/Kg-mol.}$$

Asi

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_s = \frac{26971 - 9426}{26971 - 1277} = 0.666$$

Entalpia del liquido de la base de la columna

$$H_B = C_p B T_b \bar{M}_b$$

$$C_p B = 0.915 \quad T_b = 95^\circ \text{c}$$

$$\bar{M}_b = 26.32 \text{ Kg/Kg-mol.}$$

$$H_B = 0.915 \times 95 \times 26.32 = 2287 \text{ Kcal/Kg-mol}$$

Entalpia del vapor en la base de la columna.

$$HB = \lambda_{B+hB} = 9418 + 2287$$

$$HB = 11,705 \text{ Kcal/kg-mol.}$$

	Calor latente K/Cal/Kg-mol	Entalpia del líquido Kcal/Kg-mol	Entalpia del Vapor Kcal/Kg-mol.
Cabeza	8149	1277	9426
Alimentación	8166	1640	9,806
Base	9418	2287	11,705

En el plato por encima del punto de alimentación tenemos aproximadamente.

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_F = \frac{26971 - 9806}{26971 - 1640} = 0.660$$

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_{\text{mínima}} = \frac{r_{sm}}{r_{sm} + 1} = \frac{1.3}{1.3 + 1} = 0.565$$

En el cálculo de la razón de reflujo se supuso que  $L_{n+1}/V_n$  era constante, entonces podemos tener.

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_F = 0.565 = \frac{Q_D - 9806}{Q_D - 1640}$$

$$Q_D = 20413 \text{ Kcal/Kg-mol.}$$

$$Q_{cn} = V_s \lambda_s = D (Q_D - h_D) = 85.045 (20413 - 1277)$$

$$Q_{cn} = 1,627,421 \text{ Kcal/kg-mol}$$

$$V_s = \frac{Q_{cn}}{\lambda_s} = \frac{1,627,421}{8149}$$

$$V_s = 199.7 \text{ moles-Kg.}$$

$$r_s = \left( \frac{V_s}{D} \right) - 1 = \frac{199.7}{85.045} - 1 = 1.35$$

$r_s = 1.35$  = razón de reflujo mínima en el punto de alimentación.

Habitualmente se considera la razón de reflujo de operación un 13% mayor que este valor mínimo, así se tiene.

$$r_s = 1.53$$

Recalculando D tenemos=

$$Q_D = \frac{D h_D + (r s + 1) D \lambda s}{D} = \frac{85.045 \times 1277 + (1.53 + 1) 85.095 \times 8149}{85.045}$$

$$Q_D = 21,894 \text{ Kcal/kg-mol}$$

Recalculando

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_F = \frac{21894 - 9806}{21894 - 1640} = 0.597$$

$$\left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right)_s = \frac{1.53}{1.53 + 1} = 0.605$$

Cálculo de  $V_n$  en el punto de alimentación.

$$V_n = D + L_{n+1}$$

$$V_n - L_{n+1} = D = 85.045$$

$$V_n - 0.85 v_n = 85.045$$

$$V_n = 567.0 \text{ moles-Kg (En 100 moles de alimento).}$$

$$L_{n+1} = 482.0 \text{ kg-mol}$$

Cálculo de  $V_s$  en la parte superior de la columna.

$$V_s = (r s + 1) D = (1.53 + 1) 85.045$$

$$V_s = 215 \text{ kg-mol}$$

$$L_s = 1.53 \times 85.045 = 130 \text{ Kg-mol.}$$

Recalculando  $Q_{cn}$  para  $r s = 1.53$

$$Q_{cn} = (1.51 + 1) \times 85.045 \times 8149 = 1,753,370 \text{ Kcal.}$$

Balace de calor en el plato "M" por debajo del punto de alimentación y la base de la columna.

$$\frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{H_m - Q_B}{h_{m+1} - Q_B}$$

$$B Q_B = B h_B - Q_c$$

$Q_R$  = Calor suministrado a la caldera.

R = Se refiere a la base.

Suponiendo que la entalpia de la alimentación es la misma que -- la entalpia del líquido en el plato de alimentación.

Tenemos para 100 Kg/mol de alimentación.

$$Q_R = (100 \times 1640 - 85.045 \times 21,894) / 32.78$$

$$Q_R = -51799 \text{ Kcal/kg-mol.}$$

En la base de la columna.

$$\left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right)_B = \frac{11705 + 51799}{2287 + 51799} = 1.17$$

En el piso por debajo del punto de alimentación.

$$\left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right)_F = \frac{9,806 + 51799}{1640 + 51799} = 1.15$$

Observándose poca variación en la razón líquido-vapor por debajo del punto de alimentación.

Considerando calor latente molar constante y que el alimento es líquido a su punto de ebullición, se puede tener:

$$\frac{L_{m+1}}{V_m} = \frac{L_{n+1} + F}{V_n} = \frac{r_s D + F}{(r_s + 1) D}$$

Así en la zona de agotamiento, el valor máximo de la razón líquido-vapor, para la razón de reflujo mínima será:

$$\left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right)_{\max} = \frac{1.3 \times 85.045 + 100}{1.3 + 1.0 \times 85.045} = 1.08$$

Puesto que:

$$V_{m+R} = L_{m+1}$$

Entonces en la base de la columna se tiene:

$$V_{B+R} = \left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right)_B V_B$$

$$V_B + 14.955 = 1.17 V_B$$

$$V_B = 88.0 \text{ Kg-mol.}$$

$$L_B = 103.0 \text{ Kg-mol}$$

En el plato por debajo del punto de alimentación.

$$V_m = V_n = 567.0 \text{ Kg-mol.}$$

$$L_m = V_m \left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right) = 567.0 \times 1.15$$

$$L_m = 652.0 \text{ Kg-mol}$$

El calor suministrado a la caldera será:

$$Q_c = R (h_R - Q_R) = 32.78 (2287 + 51799)$$

$$Q_c = \underline{1,772,939 \text{ Kcal.}}$$

### LINEAS DE OPERACION,

Las líneas de operación nos relacionan la composición del vapor que llega a un plato con la composición del líquido que lo abandona.

$$y_n = \left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right) X_{n+1} + \frac{D X_D}{V_n} \quad \text{Para la zona de enriquecimiento}$$

$$y_m = \left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right) X_{m+1} - \frac{R X_R}{V_m} \quad \text{Para la zona de agotamiento.}$$

Se utilizará el valor medio aritmético de las razones líquido-vapor para cada zona de la columna.

$$\text{Zona de agotamiento } \left( \frac{L_{m+1}}{V_m} \right) = 1.08$$

$$\text{Zona de enriquecimiento } \left( \frac{L_{n+1}}{V_n} \right) = 0.60$$

Razón de reflujo.

$$0.60 / (1 - 0.60) = 1.5$$

Zona de enriquecimiento.

$$V_n - L_{n+1} = D$$

$$V_n - L_{n+1} = V_n - 0.60 V_n = D = 85.045$$

$$V_n = \underline{212.6 \text{ Kg-mol}} \quad (\text{para } 100 \text{ Kg-mol de alimento}).$$

## Zona de Agotamiento.

$$V_{m+R} = L_{m+1}$$

$$V_{m+R} = 1.08 V_m$$

$$V_m = \frac{32.78}{0.08} = 410.0 \text{ Kg-mol}$$

Líneas de operación para la zona de enriquecimiento.

$$y_{1n} = 0.60 X_{1n+1} + 0.371$$

$$y_{2n} = 0.60 X_{2n+1} + 0.00041$$

$$y_{3n} = 0.60 X_{3n+1} + 0.020$$

$$y_{4n} = 0.60 X_{4n+1}$$

$$1.0 = 0.60 \times 1.0 + 0.400$$

Líneas de operación para la zona de agotamiento.

$$y_{1m} = 1.08 X_{1m+1} - 0.0055$$

$$y_{2m} = 1.08 X_{2m+1} - 0.0170$$

$$y_{3m} = 1.08 X_{3m+1}$$

$$y_{4m} = 1.08 X_{4m+1} - 0.0483$$

$$1.0 = 1.08 \times 1.0 - 0.0708$$

POSICION OPTIMA DEL PLATO DE ALIMENTACION.

La posición óptima de la alimentación se determinó utilizando el método de cálculo plato a plato.

Efectuando los cálculos de equilibrio con valores de K.

Cálculo de la Columna hacia arriba.

Según las ecuaciones de las líneas de operación de enriquecimiento, podemos tener la razón de las concentraciones de los componentes claves en el líquido que abandona el piso.

$$\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{n+1} = \frac{y_{1n} - 0.371}{Y_{2n} - 0.00041}$$

Para las líneas de operación de agotamiento.

$$\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{m+1} = \frac{Y_{1m} + 0.0055}{Y_{2m} + 0.0170}$$

La temperatura de plato es calculada por tanteos para cuando se cumple la igualdad  $X = \frac{P}{760}$

Calculando la columna hacia arriba desde la caldera se encuentra que hay un plato donde el valor de  $\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{n+1}$  es mayor que el valor dado por  $\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{m+1}$

En este plato se utilizará la línea de operación de agotamiento, estando entonces el plato en la zona de enriquecimiento, correspondiendo al plato de alimentación.

Para cada plato se calculan valores de  $K^1$  a partir de datos de presión de vapor a una Temperatura a la cual se pueda cumplir la igualdad  $X = p/760$  o  $K = P^\circ/P$   $K^1 = \frac{K}{760/P}$

$K^1$  = Valor de constante equilibrio para presión atmosférica.

$P^n$  = Presión de vapor a la Temperatura del líquido que abandona -  
el piso.

P = Presión en el plato.

Se considera una caída de presión por plato de 11 mm Hg.

Los valores de X para el plato siguiente son calculados median--  
te las líneas de operación.

Los valores de Y se calculan para determinar las relaciones -----

$X_1/X_2$  para cada zona.

$Y_m = K_m X_m$        $Y_m = K^1_m X_m \left( \frac{760}{P} \right)$  para la zona de eotamiento

Los resultados son representados en la tabla siguiente:

P=mm Hg	Comp.	Xm	$K^1_m$	$K^1_m X_m$	Ym	$\frac{X1}{(X2)}_{n+1}$	$\frac{X1}{(X2)}_{m+1}$
Piso # 1	1	0.15	2.975	0.446	0.325		
P=1040 mm	2	0.2215	1.813	0.401	0.2920		
T=95°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.368$	4	0.6285	0.840	0.528	0.385		
		1.0		-1.375	1.00		
Piso # 2	1	0.309	2.337	0.722	0.533		
P=1029mm	2	0.288	1.350	0.387	0.286		
T=86.5°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.353$	4	0.403	0.610	0.245	0.181		
		1.0		1.349	1.00		
Piso # 3	1	0.499	1.850	0.923	0.689		
P=1018	2	0.282	1.113	0.314	0.234		
T=80°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.339$	4	0.215	0.486	0.104	0.078		
		1.0		-1.341	1.0		
Piso # 4	1	0.644	1.637	1.054	0.795		
P=1007	2	0.233	0.952	0.222	0.168		
T=77°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.325$	4	0.118	0.426	0.050	0.057		
		1.0		1.326	1.0		
Piso # 5	1	0.742	1.516	1.1250	0.859		
P=996	2	0.172	0.373	0.151	0.175		
T=75.5	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.31$	4	0.077	0.393	0.0380	0.024		
		1.0		-1.307	1.0		
Piso # 6	1	0.800	1.474	1.179	0.919		
P=985	2	0.123	0.852	0.104	0.0800	6.76	9.45
T=75°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.296$	4	0.068	0.380	0.025	0.0190		
		1.0		-1.308	1.0		
Piso # 7	1	0.845	1.40	1.183	0.920		
P=974	2	0.098	0.806	0.0790	0.061	9.09	11.78
T=74.0°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.281$	4	0.062	0.361	0.0220	0.027		
				-1.284	1.0		
Piso # 8	1	0.859	1.3764	1.184	0.935		
P=963	2	0.073	0.8007	0.058	0.046		
T=73.5°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.267$	4	0.061	0.3593	0.022	0.018	12.37	14.82
		1.0		1.264	1.0		

P=mm Hg	Comp.	X <sub>m</sub>	K <sup>1</sup> <sub>m</sub>	K <sup>1</sup> <sub>m</sub> X <sub>m</sub>	Y <sub>s</sub>	$\frac{X_1}{(X_2)}_{n+1}$	$\frac{X_1}{(X_2)}_{m+1}$
Piso # 9	1	0.873	1.3600	1.196	0.997		
P=952	2	0.059	0.7899	0.046	0.037		
T= 73.1°C	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.252$	4	0.061	0.3491	0.02103	0.017	13.74	17.63
		1.0		1.253	0.995		
Piso # 10	1	0.882	1.343	1.1340	0.944		
P=941	2	0.051	0.7788	0.0390	0.030		
T= 72.5	3	-	-	-	-		
$\frac{P}{760} = 1.238$	4	0.069	0.3328	0.02006	0.026	19.12	20.03
		1.0		=1.243	1.0		
Piso # 11	1	0.890	1.3194	1.1740	0.959		
P=930	2	0.044	0.7635	0.0330	0.0270		
T= 72.0°C	3	-	-	-	-	21.45	21.92
$\frac{P}{760} = 1.223$	4	0.059	0.3262	0.0190	0.0150		
		1.0		1.226			
Piso # 12	1	0.893	1.3099	1.169	0.966		
P=919	2	0.0300	0.7574	0.022	0.0180		
T= 72.2	3	-	-	-	-	33.82	27.75
$\frac{P}{760} = 1.209$	4	0.057	0.3235	0.018	0.006		
		0.998		1.209	0.997		

En el plato No. 12 la relación  $\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{n+1}$  es mayor que la relación -----

$$\left(\frac{X_1}{X_2}\right)_{m+1}$$

De aquí podemos considerar, que la alimentación se introducirá en el plato # 12, donde se tiene una presión de 919 mm Hg y una Temperatura de 71.8°C.

#### CALCULO DEL DIAMETRO DE LA COLUMNAS.

d= diámetro.

v= Caudal volumétrico de vapor ( $\frac{m^3}{seg}$ )

Velocidad del vapor a través de la columna ( $\frac{m}{seg}$ )

(Referencia # 2)

A= Peso molecular medio del alimento.

$$A = 0.812 \times 32.04 + 0.060 \times 58.08 + 0.034 \times 46.07 + 0.094 \times 18$$

$$= 32.75 \text{ Kg/Kg-mol}$$

Base 100 ton./ día de alimento.

$$\frac{100 \times 1000}{32.75} \times \frac{1}{24 \times 3600} = 0.0353 \text{ Kg-mol/seg.}$$

Alimentación es un líquido a su temperatura de ebullición, se -----  
 consideran que los calores latentes molares de todos los componentes ---  
 son idénticos, el caudal molar de vapor es el mismo en toda la columna.

$$V_B = V_s = (L_s + D) = (Y_{s+1}) D$$

Moles totales en el destilado =  $D = 76.68$ 

$$V_s = (2.0 + 1) 0.85045 \times 0.03583 = 0.0855 \frac{\text{Kg-mol}}{\text{seg.}}$$

Tenemos una temperatura promedio para el vapor de  $80^\circ\text{C}$ 

$$\text{Caudal volumétrico de vapor} = 0.0855 \times 22.4 \frac{273 + 80}{273} \times \frac{760}{900}$$

$$= 2.089 \text{ m}^3/\text{seg.}$$

Considerando una velocidad superficial del vapor de  $0.6 \text{ m/seg}$  para una  
 columna de pisos, operando a presión atmosférica.

$$\frac{4 \times 2.089}{0.6} = 2.10 \text{ m}$$

Altura de la Columna.

Considerando una distancia entre platos de  $0.6 \text{ metros}$  y una eficien-----  
 cia por plato de  $70\%$ .

$$\text{Altura} = 0.6 \text{ N/E} + 3 = 0.6 \times 24 / 0.70 + 3 = 23.5 \text{ metros.}$$

## RESUMEN.

Columna de pisos operando a presión atmosférica

Número de platos teóricos	=	24
Número real de platos	=	35
Razón de reflujo de operación	$Y_s =$	2.0
Plato de alimentación	=	12.0
Diámetro de la columna	=	2.10 m
Altura de la columna	=	23.5 metros

El número de platos es habitual en la industria por lo tanto, se puede justificar la suposición de que la calidad especificada de los productos puede obtenerse con una sola columna.

## II.- SISTEMA DE DOS COLUMNAS.

Este sistema es utilizado para obtener especificaciones de metanol grado Federal A. El sistema puede ser diseñado de manera que ambas columnas operen substancialmente en presión atmosférica o con una columna operando cerca de 50-55 psig y la otra a presión atmosférica. (ver diagrama anexo).

La primera columna de este sistema es una columna extractiva, en la cual se separan los compuestos volátiles, de los cuales como ya se mencionó, el componente clave es la acetona. Los fondos de esta columna que son los altos ebullidores, el metanol y el agua empleada como agente extractivo los cuales van a ser la alimentación de la segunda columna, en la cual se separan el agua y los altos ebullidores del metanol. Removiéndose el metanol producto del domo de esta columna y los fondos que es el agua empleada como agente extractivo en la primera columna se recircula a ésta.

### A).- PRIMERA COLUMNA (COLUMNA EXTRACTIVA).

La primera columna es una columna de destilación extractiva en la cual el fraccionamiento se facilita por la adición de un nuevo componente, el cual desplaza el equilibrio vapor-líquido. Al utilizar un disolvente o agente separador mucho menos volátil que los componentes de la alimentación para facilitar el fraccionamiento, el proceso se llama destilación extractiva. La base de esta destilación es el cambio de volatilidad producido por la introducción del disolvente. Este cambio no es igual para cada componente, y la diferencia de volatilidad que resulta permite el fraccionamiento de los componentes de la alimentación, corrientemente con menos platos y con una relación de

reflujo más bajo que de ordinario.

El disolvente elegido debe tener un punto de ebullición suficientemente más alto que la de los componentes, de modo que se realice fácilmente la separación del disolvente y que la exigencia de calor sensible del ciclo disolvente resulte una fracción grande del consumo total de calor. El disolvente debe ocasionar un incremento mayor en la volatilidad de uno de los componentes que la del otro, para que sean razonables el número de platos y la cantidad de reflujo.

En general, los requerimientos que debe cumplir un disolvente satisfactorio para la destilación extractiva son:

- 1.- Alta selectividad o capacidad suficiente para alterar el equilibrio líquido-vapor de la mezcla original como para permitir una fácil separación con pequeñas cantidades de disolvente.
- 2.- Alta capacidad o facultad de disolver los componentes de la mezcla a separar. Ocurre frecuentemente que sustancias que no son totalmente miscibles, son muy selectivas con la mezcla. Además si no pueden obtenerse concentraciones suficientemente altas de disolvente en la fase líquida, no podrán desarrollarse plenamente la capacidad de separación.
- 3.- Baja volatilidad para impedir la evaporación del disolvente con el producto de evaporación y para mantener una concentración alta en la fase líquida.
- 4.- Separabilidad.- El disolvente debe separarse fácilmente de la mezcla a la cual se adiciona, y no debe formar azeótropos con las sustancias originales.
- 5.- Debe ser barato y fácil de conseguir. No corrosivo a los ma-

teriales de construcción. No tóxico. De baja viscosidad para facilitar altos rendimientos por plato. De bajo punto de congelamiento para facilitar el almacenaje y el manipuleo exterior. -- Químicamente estable e inactivo frente a la solución a separar.

Como ya se dijo el disolvente ocasiona un incremento en la volatilidad de unos de los componentes. El efecto del disolvente crece aproximadamente en proporción a su concentración en el líquido. Para sacar el máximo beneficio del disolvente, se añade este cerca de la parte superior de la columna de modo que se mantenga una alta concentración del disolvente en el líquido de todos los platos, excepto en la sección de recuperación del mismo.

En una columna continua con un gasto de alimentación fijo de los componentes A y B y una relación de reflujo fija, la concentración del disolvente en el líquido será mayor -- cuanto mayor sea el gasto con que se alimente el disolvente. Un gasto elevado de disolvente permitirá la separación con una columna cuyo número de platos se aproxime al mínimo, pero la necesidad de calor aumentará, así como la sección transversal de la columna extractiva y la de la despojadora del disolvente. Por el lado contrario un gasto bajo de disolvente requerirá muchos platos en la columna extractiva.

Como el agente separador empleado para la destilación extractiva es corrientemente de baja volatilidad en relación con la de los componentes de la alimentación, su concentración se aproxima rápidamente a valores constantes cercanos al de "construcción" en la sección de absorción y en la de agotamiento

o despojo. Así, al proyectar una columna de destilación extractiva se admite corrientemente el supuesto de que las concentraciones del disolvente son constantes en cada una de estas dos secciones y utilizar datos X-Y del binario, sobre la base exenta del disolvente para calcular el fraccionamiento de los componentes de la alimentación. Estas concentraciones constantes del disolvente se calculan por las siguientes ecuaciones:

Por la Sección de Absorción.

$$X_S = \frac{S}{(1-\beta) L + BD(1-X_S)} \quad (1)$$

Para la sección de despojo o agotamiento:

$$\bar{X}_S = \frac{S}{(1-\beta) \bar{L} + \beta B / (1-X_S)} \quad (2)$$

en la que:

$X_S, \bar{X}_S$  = Fracción molar en la composición de la construcción de las secciones de absorción y de despojo, respectivamente.

$\beta$  = Volatilidad relativa media del disolvente al no disolvente.

S = Moles del disolvente puro que sale de la torre por unidad de tiempo.

$L, \bar{L}$  = moles totales de líquido por unidad de tiempo (incluyendo el disolvente) que descienden por la columna en las secciones de absorción y de despojo respectivamente.

D = moles de destilado por unidad de tiempo.

B = moles de residuos exentos de disolvente por unidad de tiempo.

Datos complementarios.

La temperatura del Agua de enfriamiento es la con---

veniente para condensar la acetona a  $56.5^{\circ}$  (presión de vapor y - 760 mm. de Hg). Esto establece la presión y la temperatura mínimas de funcionamiento de la columna. La alimentación de hidrocarburos ha de ser precalentada a su punto de ebullición  $60.5^{\circ}\text{C}$  la del disolvente se precalienta a la temperatura de la parte superior de la columna.

#### BASES DE DISEÑO.

La presión en la parte superior de la columna = 760 mm. de Hg. Abs. limitada por la temperatura del agua de enfriamiento.

Presión en el fondo de la columna = 760 mm. Hg. + - AP. En la que AP = caída de presión a través de la columna. Si la columna se construye con 50 platos de casquetes de burbujeo - con unos 6 mm. de caída de presión por plato, la presión aproximada en el fondo de la columna será =  $760+300 = 1060$  mm. Hg. --- ABS.

Temperatura en la parte superior de la columna = -  $56.5^{\circ}\text{C}$ .

La temperatura aumentará gradualmente al descender por la columna por las secciones de absorción y agotamiento o -- despojo, a medida que la acetona del líquido es substituida por el metanol. Luego empezado varios platos encima del fondo, la - temperatura aumentará rápidamente hasta un máximo en el hervi--- dor. La temperatura real del fondo variará con la concentración del disolvente.

Las tablas 10 y 11 nos dan los coeficientes de actividad binarios para acetona en agua y metanol en agua. La tabla 9 presenta las constantes binarias de margules. Las tablas -

1, 2 y 3 tabulan las presiones de vapor.

Las medidas de los datos de equilibrio dadas en --- las tablas 4, 5, y 7 fueron relacionadas utilizando las ecuaciones binarias de margules que son:

$$\log \gamma_1 = X_2^2 \left[ A_{1-2} + 2 X_1 (A_{2-1} - A_{1-2}) \right]$$

$$\log \gamma_2 = X_1^2 \left[ A_{2-1} + 2 X_2 (A_{1-2} - A_{2-1}) \right]$$

En donde  $A_{1-2}$  y  $A_{2-1}$  son las constantes binarias - de margules.

Mostrándose los coeficientes de actividad obtenidos ( $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ) en las tablas 10 y 11

La tabla 8 nos proporciona la volatilidad relativa del acetona al metanol.

#### 1.- BALANCE DE MATERIALES.

Basado en una alimentación de 100 Ton/día de metanol crudo que contiene 6% en peso de compuestos volátiles (componentes clave la acetona) y 94% en peso de compuestos pesados -- (componente clave el metanol).

#### 2.- CALCULO GASTO APROXIMADO DISOLVENTE.

En una columna de destilación extractiva, la concentración del disolvente, por encima del punto de introducción - disminuye primero muy rápidamente hasta cierta concentración baja y luego lentamente hasta que en la parte superior de la columna - se reduce a algún valor práctico. Entre la tovera del disolvente y el plato de alimentación, la concentración del disolvente - se mantiene sustancialmente constante en un valor que puede ----- calcularse por la ecuación (1), en esta sección el líquido de --- los platos se compone de reflujo y disolvente. La concentración

del disolvente en la sección de despojo permanece prácticamente constante, en un valor que se calcula por la ecuación (2) dentro de unos platos a partir del fondo. Cerca del hervidor, dicha concentración aumentará rápidamente hasta un máximo en la corriente de los residuos.

### 3).- CALCULO DE LA RELACION MINIMA DE REFLUJO.

En base a las ecuaciones de Udenwood.

### 4).- CALCULO POR METODO DE APROXIMACIONES DE LA TEMPERATURA DEL LIQUIDO Y LA CONCENTRACION DEL DISOLVENTE.

Hay que estimar la cantidad de vapor de hidrocarburos absorbida en la columna para elevar la temperatura del disolvente. El vapor absorbido por la solución diluye el disolvente reduciendo por lo tanto la volatilidad relativa del Acetona al Metanol. Sin embargo, la absorción aumenta las relaciones exentas de disolvente  $Lh/V$  y  $\bar{L}h/V$  de modo que el número de platos calculados sobre la base de  $Lh/V$  en la parte superior de la columna será corrientemente en sentido conservador para fines de proyecto.

Tienen que conocerse los moles totales de vapor de hidrocarburos absorbidos en la columna para calcular los moles de vapor que salen del hervidor. Este flujo de vapor influye tanto en el área de transmisión de calor del hervidor como en el diámetro de la columna en el fondo.

La temperatura del líquido y la concentración del disolvente  $X_s$ , se estimarán aproximadamente para el plato inmediatamente superior al de la alimentación de hidrocarburos (designado plato  $n$ ) y para el quinto plato por encima del fondo de la columna. Se sigue el siguiente procedimiento de aproximación

nes sucesivas:

- 1.- Se supone una temperatura de ebullición del líquido que sale del plato.
- 2.- Se calcula el valor sensible ganado por el disolvente desde la temperatura de su alimentación a la del plato.
- 3.- Se divide esta cantidad de calor por el calor molar integral o total de absorción del vapor de hidrocarburos para calcular los moles de hidrocarburos absorbidos.
- 4.- Añádanse los moles de hidrocarburos absorbidos a los moles de reflujo de hidrocarburos de la parte superior de la columna para calcular  $L_h$ , moles totales de líquido de hidrocarburos que circulan por el plato.
- 5.- Se calculan la concentración del disolvente por las ecuaciones:

$$X_s = \frac{S}{(1-\beta)L + \beta D(1-X_s)} \quad (1)$$

$$\bar{X}_s = \frac{S}{(1-\beta)L + \beta B(1-X_s)} \quad (2)$$

- 6.- Partiendo de la temperatura supuesta y de la composición del líquido calculando, hállese la presión parcial de equilibrio del acetona, metanol y el agua. Esto exige datos de presiones de vapor y coeficientes de actividad para cada componente de la solución. La suma de estas tres presiones, será la presión total calculada.
- 7.- Si la presión total calculada no es igual a la presión de funcionamiento de la columna se supuso una temperatura inicial errónea y se harán nuevos cálculos por el mismo procedi-

miento hasta que la presión calculada concuerde razonablemente con la presión de funcionamiento. La aproximación final de la concentración del disolvente.

Se harán las siguientes suposiciones:

- 1.- El calor sensible para elevar la temperatura del reflujo de hidrocarburos es despreciable en relación con el necesario para el gasto de disolvente.
- 2.- Las correcciones de la Ley de los gases son despreciables.
- 3.- La presión en el plato  $n$  es igual a 910 mm. de Hg. (promedio de las presiones en la parte superior y en el fondo).
- 4.- La concentración del Acetona en el plato  $n$  es 0.06 fracción molar sobre la base exenta de disolvente.
- 5.- La presión en el plato 5 es de 1060 mm. de Hg.
- 6.- La concentración del metanol sobre el plato 5 es sustancialmente de 1.0 fracción molar sobre la base exenta de disolvente.
- 7.- El disolvente se calienta a 58°C.

Para la concentración del disolvente sobre el plato  $n$ , la continuación de los pasos 2 al 5 da matemáticamente la ecuación:

$$X_{sn} = \frac{1}{1 + (R/D/S) \left[ \frac{1}{1 - \beta} \right] + (h_{sr} - H_{sf}) A_A} \quad (3)$$

En la que:

$X_{sn}$  = fracción molar del disolvente sobre el plato  $n$

$R$  = relación de reflujo en la parte superior de la columna  $L/D$

$D$  = Moles de destilado/ hr

$S$  = moles/ hr alimentos de disolvente.

$\beta$  = Volatilidad relativa del acetona al disolvente.

Hsr, hsf = contenido de calor molar del disolvente a la temperatura del plato n y a la de alimentación del disolvente --- respectivamente cal/ mol por encima de alguna temperatura base.

$\lambda_A$  = Calor de absorción del hidrocarburo en la solución.

5.- Trazo de líneas de equilibrio.

6.- Trazo de líneas de operación.

7.- Número de platos perfectos.

1.- Balance de Materiales:

Base 100 TON/día de metanol crudo de alimentación.

$$100 \frac{\text{TON}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ Hs.}} = 4.17 \frac{\text{TON}}{\text{día}} = 4,170 \text{ Kg/hr}$$

Como se desea obtener un producto de cabeza de ----- 99% de Acetona y un producto de Cola de 99% de pureza, todos estos porcentajes en peso. Siendo una alimentación que contiene - 94% de Metanol y 6% de Acetona.

Peso molecular Metanol= 32

Peso molecular Acetona= 58

Las concentraciones de la alimentación ( $X_f$ ) cabeza ( $X_D$ ) y de cola ( $X_B$ ), expresadas en fracción molar de Acetona --- son:

Alimentación.

$$X_f = \frac{6/58}{6/58 + \frac{94}{32}} = 0.034$$

Cabeza:

$$X_D = \frac{99/58}{99/58 + 1/32} = 0.982$$

Fondos

$$\frac{1}{58}$$

$$X_B = \frac{\frac{1}{58}}{\frac{1}{58} + \frac{99}{32}} = 0.0055$$

El peso molecular medio de la alimentación es:

$$\frac{100}{\frac{6}{58} + \frac{94}{32}} = 32.89$$

La velocidad de alimentación F es:

$$F = \frac{4170 \text{ Kg/hr}}{32.89 \text{ Kg/Kg mol}} = 126.80 \text{ Kg ml/hr}$$

Aplicando en balance global de acetona

Destilado:

$$D = 126.80 \left( \frac{0.034 - 0.0055}{0.982 - 0.0055} \right) = 3.73 \text{ Kgml/hr}$$

Fondos

$$B = 126.80 - 3.73 = 123.07$$

## 2.- CALCULO DEL GASTO DEL DISOLVENTE.

Cerca de la parte superior de la columna a 58.5°C el líquido será en esencia complemento acetona y agua.

Para determinar el gasto y la concentración del disolvente hay que estimar la volatilidad relativa del agua al no disolvente.

$$\beta_{3-1} = \frac{\gamma_{3-1} P_3}{\gamma_{1-3} P_1}$$

En donde:

$\beta$  = Volatilidad relativa.

$\gamma$  = Coeficiente de Actividad.

P = Presión de vapor.

1 = Acetona

2 = Metanol

3 = Agua.

Según tablas a 58.5°C.

$$\gamma_{1-3} = \text{Coeficiente Actividad acetona en agua} = 1.08$$

$$\gamma_{3-1} = \text{Coeficiente actividad agua} = 2.71$$

$$P_1 = \text{Presión vapor acetona a} = 820 \text{ mm. de Hg.}$$

$$P_3 = \text{Presión de vapor Agua} = 139 \text{ mm. de Hg.}$$

$$B_{3-1} = \frac{\gamma_{3-1} P_3}{\gamma_{1-3} P_1} = \frac{2.71 \times 139}{1.08 \times 820} = 0.425$$

$$B_{3-1} = 0.425.$$

En el fondo de la columna, en la sección de agotamiento, suponiendo una temperatura de 76°C.

$$\gamma_{2-3} = \text{Coeficiente actividad del metanol en agua} = 1.36$$

$$\gamma_{3-a} = \text{Coeficiente actividad del agua} = 1.09$$

$$P_3 = \text{Presión vapor del agua} = 327.3$$

$$P_2 = \text{Presión vapor del metanol} = 1098$$

$$B_{3-2} = \frac{1.09 \times 327.3}{1.36 \times 1098} = 0.239 \quad B_{3-2} = 0.239$$

Entonces, si se admite que la concentración del disolvente en la parte superior de la sección de absorción es de 0.25 fracción molar.

$$X_s = \frac{S}{(1-\beta) L + \beta D / (1-X_s)}$$

$$\text{donde } X_s = 0.25$$

$$0.25 = \frac{S}{(1-0.425) L + 0.425 (3.73) / (1-0.25)}$$

$$0.25 = \frac{S}{0.575 L + 2.113}$$

$$S = 0.25(0.575 L + 2.113) = 0.14375 L + 0.5282$$

Como tenemos que

$L =$  Moles totales de líquido/ unidad de tiempo

$$L = L_h + S$$

$L_h =$  Moles totales de líquido que bajan por la columna excluyendo el disolvente.

$S =$  Moles totales de disolvente.

$$S = 0.14375 (S + L_h) + 0.5282$$

$$S = (1 - 0.14375) S + 0.14375 L_h + 0.5282$$

$$S = 0.1678 L_h + 0.6168$$

Si  $L_h$  son los moles totales de líquido que bajan por la columna excluyendo el disolvente, son los moles totales por hora de reflujo.

Se observa que estos moles/hr de reflujo en la sección de absorción aumentan descendiendo por la columna, puesto que el calor que eleva la temperatura de la circulación de disolvente tiene que provenir del calor de absorción del vapor de hidrocarburos que ascienden. Esto se verifica aún cuando se calienta previamente el disolvente a la temperatura de la parte superior de la columna.

### 3.- RELACION MINIMA DE REFLUJO, APROXIMADA.

Suponiendo que la constricción al reflujo mínimo se produce a una temperatura intermedio entre la de la parte superior y el fondo de la columna, tal como de 67°C.

La volatilidad relativa de la Acetona al Metanol en

la construcción (67°C), es:

$$B = 2.38$$

Para calcular el reflujo mínimo se puede tratar el sistema Metanol-Acetona como binario sobre la base exenta de disolvente y emplear las ecuaciones de Underwood.

Para alimentación líquida a su punto de ebullición esto es:

$$R_m = \frac{1}{B - 1} \left[ \frac{X_D}{X_F} - \frac{B(1-X_D)}{1-X_F} \right]$$

$$R_m = \frac{1}{2.38 - 1} \left[ \frac{0.982}{0.034} - 2.38 \frac{(1 - 0.982)}{1 - 0.034} \right]$$

$$R_m = \frac{1}{1.38} \left[ \frac{0.982}{0.034} - \frac{2.38(0.018)}{0.966} \right]$$

$$= 0.724 (28.882 - 0.0443).$$

$$R_m = 0.724 (28.837) = 20.88$$

$$R_m = 20.88$$

$$R_m = \frac{L_h}{D} \quad m = 20.88$$

#### RELACION DE REFLUJO DE FUNCIONAMIENTO Y GASTO DE LA ALIMENTACION DEL DISOLVENTE.

Como primera aproximación supóngase que la relación de reflujo de hidrocarburos  $L_h/D$  en la parte superior de la columna es 1.3 Veces la mínima.

$$\frac{L_h}{D} = 20.88 \times 1.3 = 27.144.$$

Puesto que  $D = 3.73$  Kg. mol/hr

$$L_h = 27.144 (3.73) = 101.25$$

$$L_h = 101.25 \text{ Kg Mol/hr}$$

Como se tenía que

$$S = 0.1678 L_h + 0.6168$$

$$S = 0.1678 (101.25) + 0.6168$$

$$S = 16.989 + 0.6168 = 17.610.$$

$$\underline{S = 17.610 \text{ Kg.mol/hr}}$$

Como peso molecular del agua es 18

$S = 17.610 \times 18 = 316.9 \text{ Kg de Agua/hr de gasto de alimentación del disolvente.}$

4.- Aplicando la ecuación (3) en el plato n (arriba del plato de alimentación)

$$X_{sn} = \frac{1}{1 + (R D / S) \frac{1}{1 - \beta} + H_{sr} - H_{sf} / \lambda_A}$$

Para nuestro caso son:

$$R = 27.144 \text{ mol/hr}$$

$$D = 3.73 \text{ mol/hr}$$

$$S = 17.610 \text{ mol/hr}$$

$$\beta = 0.425$$

A una temperatura supuesta en el plato n de  $69^\circ\text{C}$  -

$$\underline{(h_{st} - h_{sf}) = m_{cp} t}$$

Peso molecular del agua = 18

$$c_p \text{ Agua} = 1.0$$

$\Delta T = T_2 - T_1 = \text{Temperatura plato n} - \text{Temperatura alimentación disolvente.}$

$$\Delta T = 69 - 56.5 = 12.5$$

$$(h_{st} - h_{sf}) = 18 \times 1 \times (69 - 56.5) = 22.5$$

$\lambda_c = \text{Calor latente de condensación del hidrocarburo a } 69^\circ\text{C}$

I- Calor integral o total absorbido por Kilomol de Hidrocarburo en la mezcla de Acetona y Metanol con agua para producir solución que contenga aproximadamente 90% de mezcla de hidrocarburos (94% de Metanol y 6% de Acetona de estos).

$$\lambda_C = 7192 \text{ cal/mol}$$

$$\lambda_I = 1156 \text{ mal/mol}$$

$$\lambda_{II} = 7192 - 1156 = 6036$$

$$X_{sn} = \frac{1}{1 + \frac{27.144(3.73)}{17.610} \left( \frac{1}{(1-0.425)} \right) + \frac{225}{6036}}$$

$$X_{sn} = \frac{1}{1 + 9.9982 + 0.0373} = \frac{1}{1.0355} = 0.0906$$

$$X_{sn} = 0.0906$$

Calculando la presión total en el plato n por el peso 6, suponiendo fracciones molares 94% de metanol y 6% de acetona:

$$\% \text{ Mol Agua} = 0.0906$$

$$1-X = 1 - 0.0906 = 0.9094$$

$$\% \text{ Metanol} = 0.904 \times 0.94 = 0.8548$$

$$\% \text{ Acetona} = 0.9094 \times 0.06 = 0.0546$$

$$X_1 = 0.0546 \quad X_2 = 0.8548 \quad X_3 = 0.0906$$

Para calcular los coeficientes de actividad se supondrá mezclas binarias y se utilizarán las ecuaciones binarias de margules.

Para el cálculo del coeficiente de actividad del acetona en agua y se supondrá una fracción molar de hidrocarburo de 0.9094 % mol y una fracción mol de agua de 0.0906%

De tabla 10

$$\gamma_1 = 1.00$$

De tabla 11

$$\gamma_2 = 1.00$$

Para calcular el coeficiente de actividad del agua se supondrá mezcla binaria de hidrocarburo, utilizándose como -- constantes binarias de margules un promedio de los valores de -- las constantes para los sistemas acetona-agua y metanol-agua.

$$\frac{1}{3} \text{ mol Agua} = 0.0908 \quad \frac{2}{3} \text{ mol hidrocarburo} = 0.9092$$

$$\delta_3 = 3.08$$

Presión de vapor Metanol a 69°C = 870 mm de Hg.

Presión de Vapor Acetona a 69°C = 1190 mm de Hg.

Presión de Vapor Agua a 69°C = 223.7 mm. de Hg.

Componente	X	$\delta$	P	Presión Parcial
Acetona	0.0546	1.00	1190	65.00
Metanol	0.8548	1.00	870	743.7
Agua	<u>0.0906</u>	3.08	223.7	<u>66.2</u>
	1.000			874.9

La presión total calculada de 874.9 mm de Hg. es -- razonablemente cercana a la presión media de la columna de 910 -- mm de Hg. repitiendo el cálculo para una temperatura ligeramente mayor podrá mejorarse la concordancia, pero del valor de  $X_{sn}$  no cambiaría significativamente. La exactitud de los datos de los coeficientes de actividad y las suposiciones no justifican el -- nuevo cálculo.

La temperatura y la presión estimadas para el plato n (plato inmediato superior al de alimentación de hidrocarburos), será:

$$= 69^\circ\text{C}$$

X

Acetona. - . . . . .	0.0546
Metanol. - " . . . . .	0.8548
Agua.- . . . . .	<u>0.0906</u>
	1.0000

La volatilidad relativa del acetona al metanol es

$$\beta_{1-2} = 2.50$$

Para la concentración de disolvente sobre el plato 5 (en la sección de agotamiento o despojo) la ecuación anterior se convierte.

$$\bar{x}_{S5} = \frac{1}{1 + (RD/S) \left( \frac{1}{(1-\beta)} \right) + qF/S + (hst-hsf)}$$

En la que:

q = Por ciento molar de alimentación líquida o fracción líquida.

En nuestro caso q = 1.0

$$F = 126.8$$

$$B = 0.239 \text{ para sección agotamiento.}$$

Suponiendo Temperatura de 76°C

$$hst-hsF = 18 \times 1 \times (76-56.5) = 351$$

$$\lambda_c = 8487 \text{ cal/ mol}$$

$$\lambda_I = 1156 \text{ cal/ mol}$$

$$\lambda_A = \lambda_c - \lambda_I = 8487 - 1156 = 7331 \text{ cal/ mol}$$

$$\bar{x}_{S5} = \frac{1}{\frac{1+27.144(373)}{17.610} + \frac{1}{1-0.239} + \frac{1.0 \times 126.80}{17.610} + \frac{351}{7331}}$$

$$\bar{x}_{S5} = \frac{1}{1+7.555+7.200 + 0.048} \times \frac{1}{15.803} = 0.0635$$

$$\bar{x}_{S5} = 0.0633$$

Calculando la presión total en el plato 5 por el -  
paso 6, suponiendo que todo el hidrocarburo es metanol

$$\frac{1}{2} \text{ Mol metanol} = 1.00 - 0.0633 = 0.9367$$

De tabla 11

$$\gamma_2 = 1.00 \quad \gamma_3 = 3.98$$

Presión de vapor metanol a 76°C = 1050 mm de Hg

Presión de vapor Agua a 76°C = 301.4 mm de Hg

	X	Coefficiente de Actividad	Presión Vapor	Presión Parcial
Metanol	0.09367	3.98	1050	983.5
Agua	<u>0.0633</u>	1.00	301.4	<u>75.9</u>
	1.000			1059.4

Esta presión calculada de 1059.4 mm. de Hg. es ---  
aproximadísima a la de 1060 mm. de Hg. en el fondo de la columna  
por lo tanto la temperatura supuesta de 76°C en el plato 5 es --  
una aproximación razonablemente cercana a la realidad.

La volatilidad relativa del Acetona al metanol a -  
la Temperatura de 76°C es 3.39.

$$B_1 = 3.39$$

Los datos de equilibrio del disolvente y de vola-  
tilidad relativa se resumen como sigue:

Localización	$X_S$	$T_c$	$B_{1-2}$
Plato superior sección - Absorción.	0.25	56.5 a	58.5 1.57
Plato inmediato superior a la alimentación	0.0906	69°C	2.50
Plato 5 a partir del fon- do columna.	0.0633	76°C	3.39

## DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOP.

Para la determinación aproximada del número de platos perfectos en las secciones de absorción y despojo, conviene utilizar una volatilidad relativa constante en la sección de absorción de

$$\frac{1.57 \times 2.50}{2} = 2.03$$

Y otra volatilidad relativa constante en la ecuación de agotamiento o despojo de:

$$\frac{2.50+3.39}{2} = 2.94$$

Entonces los datos de equilibrio X-Y sobre una base exenta de disolvente se calculan partiendo de la ecuación de volatilidad relativa.

$$Y^* = \frac{\beta X}{1 + (\beta - 1) X}$$

Para la sección de agotamiento tenemos:

X	$\beta$	$\beta X$	$(\beta - 1)X$	$1 + (\beta - 1)X$	$Y^*$
0.05	2.94	0.147	0.087	1.087	0.135
0.10	2.94	0.294	0.194	1.194	0.246
0.15	2.94	0.441	0.291	1.291	0.341
0.20	2.94	0.588	0.388	1.388	0.423
0.30	2.94	0.882	0.582	1.582	0.557
0.40	2.94	1.176	0.776	1.776	0.662

Para la Sección de Absorción

X	$\beta$	$\beta X$	$(\beta - 1)X$	$1 + (\beta - 1)X$	$Y^*$
0.1	2.03	0.203	0.103	1.103	0.184
0.2	2.03	0.406	0.206	1.206	0.336
0.3	2.03	0.609	0.309	1.309	0.465

0.4	2.03	0.812	0.412	1.412	0.575
0.5	2.03	1.015	0.515	1.515	0.669
0.6	2.03	1.218	0.618	1.618	0.752
0.7	2.03	1.421	0.721	1.721	0.827
0.8	2.03	1.624	0.824	1.824	0.890
0.9	2.03	1.827	0.927	1.927	0.948
1.0	2.03	2.030	1.030	2.030	1.000

Con los datos de estos cuadros se construyeron las curvas de equilibrio. El procedimiento de utilizar valores de las volatilidades relativas para cada una de las secciones de la columna, conduce a una línea de equilibrio discontinua, teniéndose la discontinuidad en el plato inmediato superior al de alimentación de hidrocarburos. Tal cambio de pendiente se produce porque el líquido de la alimentación de hidrocarburo diluye súbitamente al disolvente (agua) en el plato de alimentación. Sin embargo, el método aproximado de cálculo acentúa dicho cambio.

#### LINEAS DE OPERACION.

Para la solución aproximada, generalmente es conservador la línea de operación en la sección de absorción sobre la relación de reflujo en la parte superior de la columna de 9.685. Entonces la ecuación de la línea de operación (sobre la base exenta de disolvente) es:

$$Y = aX + b$$

$$\text{En donde } R_p = \frac{27.144}{RD+1} = 0.9644$$

$$a = \frac{27.144+1}{27.144+1}$$

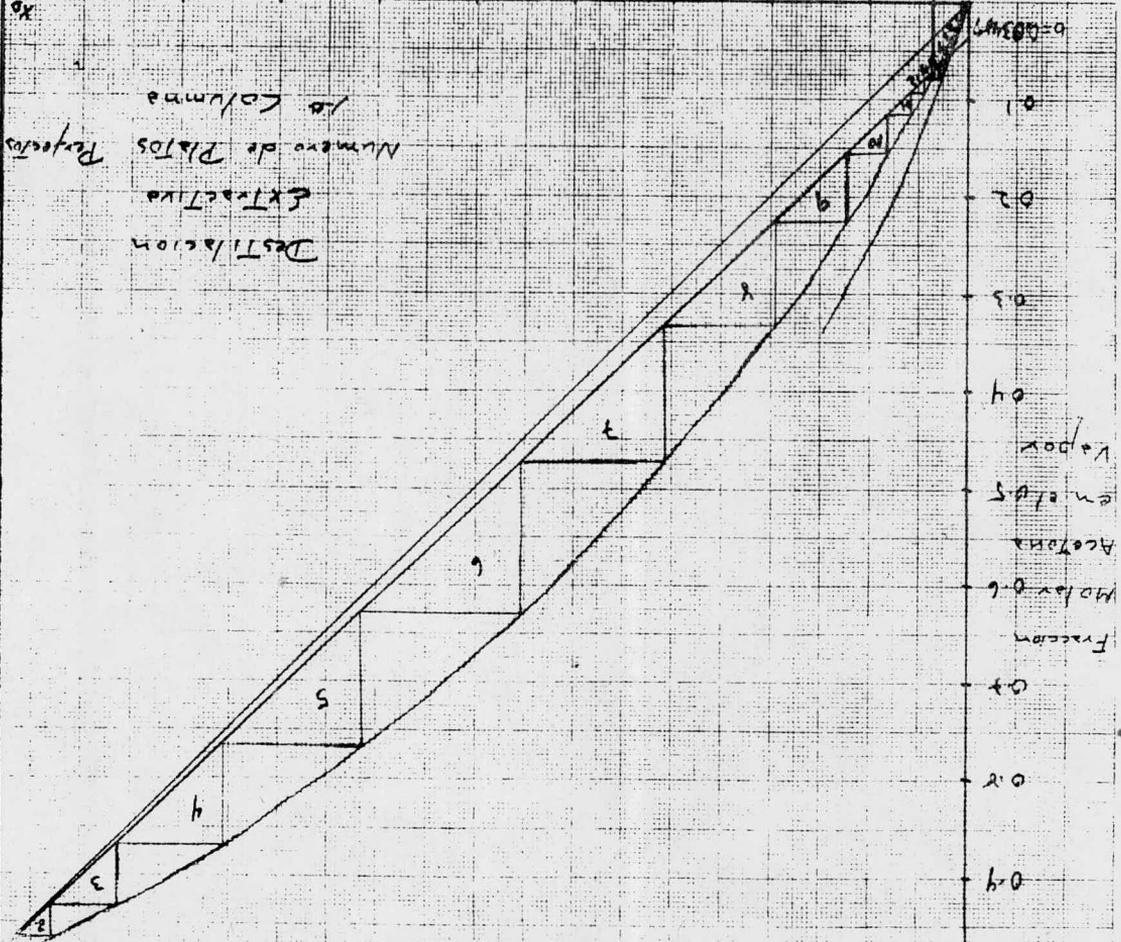
La ordenada al origen es:

$$b = \frac{XD}{RD+1} = \frac{0.9826}{27.144+1} = 0.03489$$

$$RD+1 = 27.144+1$$

$$Y = 0.9644 X + 0.03489$$

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0



Destilacion  
Extractiva  
Numero de Platos Perfectos  
la Columna

Fraccion  
Acetona  
en el Vapor  
0.1  
0.2  
0.3  
0.4  
0.5  
0.6  
0.7  
0.8  
0.9  
1.0

0.1  
0.2  
0.3  
0.4  
0.5  
0.6  
0.7  
0.8  
0.9  
1.0

### NUMERO DE PLATOS PERFECTOS.

Por la construcción sobre la figura se necesitan - 13 platos perfectos de agotamiento, basándose en una relación de reflujo de 27.144. Como el plato de alimentación del hidrocaburo es el superior de la sección de agotamiento o despojo, el cambio de la curva de equilibrio de  $L=2.94$  a la de  $L=2.03$  se hace - en el plato que pasa por la intersección de las líneas de funcionamiento.

Basándose en un rendimiento total de plato del --- 37% para la destilación extractiva de los hidrocarburos (según - O'Connell, ver figura), la sección de absorción precisa de 36 platos y la de despojo 14, o sea un total de 50 platos. No se necesita ningún factor complementario de seguridad debido a que -- en el cálculo aproximado se desprecia el incremento del reflujo de hidrocarburos producidos en la columna por la absorción de -- vapor para calentar el disolvente.

### COMPOSICION Y PUNTO DE EBULLICION DE LOS FONDOS.

Conociendo el gasto de disolvente queda establecida la composición de los fondos. La temperatura de ebullición - se estima por aproximaciones sucesivas seguidas, hasta que se -- halle la temperatura a la cual la suma de las presiones parciales sea igual a la presión del fondo de la columna, es decir --- 1060 mm de Hg.

Ensayando con 78°C.

Como la cantidad de disolvente alimentado es 19.685 Knol/hr.

	Hg mol/hr	X	Presión vapor 78°C mm de Hg.
Acetona	0.58	0.0041	1500
Metanol	122.49	0.8707	1100
Agua	17.610	<u>0.1252</u>	327.3
		1.0000	

Coefficiente actividad Metanol.

$$X_{\text{Hidrocarburo}} = 0.8512 \quad , \quad X_{\text{Agua}} = 0.14$$

De tabla # 11

$$\gamma_2 = 1.00$$

Coefficiente actividad Acetona

de Tabla # 10

$$\gamma_1 = 1.03$$

Coefficiente actividad de Agua.

$$\gamma_3 = 2.34$$

Para el cálculo de estos coeficientes de actividad se toman en cuenta todas las suposiciones hechas anteriormente.

	X	Coefficientes de Actividad.	Presión de Vapor 78°C	Presión Parcial
Acetona	0.0041	1.03	1500	6.3
Metanol	0.8707	1.00	1100	957.7
Agua	<u>0.1252</u>	2.34	327.3	<u>95.7</u>
	1.0000			1059.8

Así la temperatura de los fondos es aproximadamente

78°C.

## GASTOS MOLARES INTERNOS DE VAPOR Y LIQUIDO:

Sobre el plato de encima de la alimentación de -  
hidrocarburos.

$$L_h = S \frac{(1-K_s)}{K_s} = 17.610 \frac{(1-0.0906)}{0.0906}$$

$L_h = 176.76$  Kmoles/hr. de líquido de hidrocarburos.

$V = L_h + D = 176.76 + 3.73 + 180.49$  Kmoles/hr. de Vapor.

$$\frac{L_h}{V} = \frac{176.76}{180.49} = 0.979.$$

Sobre el plato 5 a partir del fondo de la columna

$$L_{h5} = 17.610 \frac{(1-0.0633)}{0.0633} = 260.59$$

$L_{h5} = 260.59$  Kmol/hr de líquido de hidrocarburo.

$$V_s = L_{h5} - B = 260.59 - 123.07 = 137.52$$

$V_s = 137.52$  Kmoles/hr de Vapor.

$$\frac{L_h}{V} = \frac{260.59}{137.52} = 1.89$$

## CARGA CALORIFICA DEL HERVIDOR

Por un balance calorífico alrededor de la sección -  
de agotamiento o despojo.

$$Q_B = V_{n+1} H_{n+1} + B_H B - L_{h n} - \left[ 9 h_F + (1-9) H_F \right] F$$

donde:

$Q_B$  = Carga calorífica del hervidor Kcal/hr

$V_{n+1}$  = Vapor procedente del plato de alimentación.

$H_{n+1}$  = Contenido de calor del vapor procedente del plato de alimentación.

$B$  = Corriente de los fondos.

$B_H$  = Contenido de calor de los fondos.

$L_n$  = Líquido procedente del plato de encima de alimentación.

$$L_n = S + L_{hn}$$

$h_n$  = Contenido de calor del líquido procedente del plato de encima de la alimentación.

$f$  = Fracción líquida.

$F$  = Corriente de alimentación.

$h_f$  = Contenido de calor del líquido de alimentación.

$H_f$  = Contenido de calor del vapor de alimentación.

$V_{n+1} = 180.49 \text{ Kmol/hr}$

$L_n = 17.610 + 176.76 = 194.37 \text{ Kmol/hr}$

= 1.0                       $F = 126.80 \text{ Kmol/hr}$

$B = 123.07 \text{ Kmol/hr}$

En el plato inmediato superior al de la alimentación se tienen los siguientes líquido, calor específicos:

Acetona-	-----	0.56 Cal/g°C
Metanol	-----	0.645 Cal/g°C
Agua-	-----	1.000 Cal/g°C

Tomando en cp medio de acuerdo con la fracción mol de cada componente.

	X	cp(Cal/g°C)	cp
Acetona	0.0546	0.56	0.0306
Metanol	0.8548	0.645	0.5513
Agua	<u>0.0906</u>	1.000	<u>0.0906</u>
	1.0000		0.6725

El peso molecular promedio en plato encima de alimentación es:

$$\frac{100}{\frac{5.46}{58} + \frac{85.48}{32} + \frac{9.06}{18}} = 33.36$$

$$\bar{c}_p = 0.6725 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \times \frac{33.36 \text{ g}}{1. \text{ gmol}} = 22.43 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}}$$

$$h_n = 22.43 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{c}} \quad (69^\circ\text{c} - 20^\circ\text{c}) = 1099.1 \text{ cal/gmol}$$

$$h_n = 1899.1 \text{ Kcal/Kmol.}$$

En el fondo de la columna se tiene los siguientes -  
calores específicos. cp (cal/g°c)

Acetona	0.57
Metanol	0.655
Agua	1.00

Obteniendo un valor medio de calor específico.

	X	cp	- cp
Acetona	0.0041	0.57	0.0023
Metanol	0.8707	0.655	0.5703
Agua	<u>0.1252</u>	1.00	<u>0.1252</u>
	1.0000		0.6978

El peso molecular promedio en el fondo es:

$$\frac{100}{\frac{0.41}{58} + \frac{87.07}{32} + \frac{1257}{18}} = 29.21$$

$$cp = 0.6978 \frac{\text{cal}}{\text{b}^\circ\text{c}} \times 29.21 \text{ g/gmol} = 20.38 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{c}}$$

$$h_B = 20.38 \times (78^\circ\text{c} - 20^\circ\text{c}) = 1182 \text{ Cal:/gmol}$$

$$h_B = 1182 \text{ Kcal/Kmol}$$

En la alimentación se tiene

	X	cap	- cp
Acetona	0.06	0.56	0.0336
Metanol	<u>0.94</u>	0.645	<u>0.6063</u>
	1.00		0.6399

El peso molecular medio alimentación es 34.38

$$cp = 0.6379 \times 3289 = 21.04 \text{ cal/gmol}^\circ\text{c}$$

Temperatura Alimentación es 61.5°c

$$h_F = 21.04 (61.5 - 20^\circ\text{c}) = 873.4 \text{ Cal/gmol}$$

hf= 873.4 Kcal/mol.

Los calores latentes de vaporización en el vapor —  
procedente del plato de alimentación

(Kcal/Kmol)

Acetona	5544
Metanol	8170
Agua	9800

Obteniendo un valor promedio de calor latente.

	x	y	z
Acetona	0.0546	5546	302.8
Metanol	0.8548	8170	6983.7
Agua	0.0906	9800	887.9
			<u>8174.4</u>

$H_{n+1} = 8174.4$  Kcal/Kmol.

Maestro balance de calor resulta:

$$QB = 180.49 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} \quad 8174.4 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}} \quad ) + 129.055 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} \quad (1177 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}})$$

$$-205.045 \frac{\text{Kmol}}{\text{Hr.}} \quad (1035.9 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}) \quad - 120.93 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} \quad (9002 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}})$$

$$QB = 1475397 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} + 151,897 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} - 213,639 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

$$- 110,747 \text{ Kcal/hr}$$

$$QB = 1,302,908$$

El calor utilizado en el rehervidor para producir 109.43 Kmol/hr  
ó 3501.8 Kg/hr de metanol es de 1,302,908

b) SEGUNDA COLUMNA.

La función de esta columna, la cual se le conoce co  
mo columna de refinado es la de separar el agua y los altos abu-  
llidores del metanol producto.

Esta segunda columna puede ser diseñada para pre-  
sión atmosférica (10-15 psig) o para alta presión (50-55 Psig), -  
ambos rangos de presión referidos al fondo de la columna.

La alimentación de esta columna es los productos --

del fondo de la primera columna:

	Kmol/hr
Acetona	0.52
Metanol	122.49
Agua	<u>17.610</u>
	140.680

O sea una alimentación  $F=140.680$  Kmol/hr, se considera que el metanol fondo de la primera columna tan solo el 86.38 % es metanol (105.81 Kmol/hr), el resto es etanol (3.62% ó 4.43 - Kmol/hr) y Agua ( 10% 12.25 Kmol/hr).

Acetona	0.58
Metanol	<u>105.81</u>
	106.39

Agua + Etanol	16.68
Agua de extracción	<u>17.61</u>
	34.29

Metanol	106.39 Kmol/hr
Agua	34.290 Kmol/hr
	140.680 Kmol/hr

Se tendrá:

$$106.39 \times 32 = 3404.48 \text{ Kg/hr de metanol}$$

$$34.290 \times 18 = 617.22 \text{ Kg/hr de Agua.}$$

A l i m e n t a c i ó n .

////	Kg/hr	Kmol/hr	% Peso	% Mol
Metanol	3404.48	106.39	84.65	0.7563
Agua	617.22	34.290	15.35	0.2437
	4021.70	140.680	100.00	1.000

Peso molecular medio de la alimentación.

$$\frac{100}{\frac{75.63}{32} + \frac{24.37}{18}} = 26.90$$

$$X_f = 0.7563 \quad F = 140.680 \text{ Vmol/hr}$$

Se desea obtener un pestilado del 99% en peso de metanol.

$$X_D = \frac{99}{32} = 0.982 \% \text{ Mol}$$

$$\frac{99}{32} + \frac{1}{18}$$

Peso molecular medio para el destilado:

$$\frac{100}{\frac{99.0}{32} + \frac{1}{18}} = 31.75 \text{ Kg/mol}$$

Se desea obtener un producto de fondo de 1% fracción peso de metanol.

$$X_f = \frac{1}{\frac{1}{32} + 99/18} = 0.00565 \% \text{ Mol de Metanol.}$$

Peso molecular medio de los fondos.

$$\frac{100}{1/32 + 99/18} = 18.08 \text{ Kg/mol}$$

$$\text{Como } F = D + B \quad (1)$$

$$FX_f = DX_D + B X_B \quad (2)$$

$$140.680 = D + B \quad (1)$$

$$140.680 (0.7563) = 0.982D + 0.00565 B \quad (2)$$

Resolviendo por ecuaciones simultáneas

$$D = 108.170 \text{ Kmol/hr} \quad 3461.44 \text{ Kg/hr}$$

$$B = F - D =$$

$$B = 32.510 \text{ Kmol/hr} \quad 585.18 \text{ Kg/hr}$$

1.- COLUMNA OPERANDO A PRESION ATMOSFERICA CALCULO DEL REFLUJO MÍNIMO.

Alimentando la mezcla a su punto de rocío que es de 74.2°C para la mezcla de 75.65% mol de metanol y 24.39% mol de agua, utilizando las ecuaciones de Underwood.

$$1 + R_m = \frac{1}{\beta - 1} \left[ \frac{\beta X_D}{X_F} = \frac{1 - X_D}{1 - X_f} \right]$$

a 74.2°C

Subíndice 1= metanol

Subíndice 2= Agua

$$R_{1-2} = \frac{Y_1 X_2}{Y_2 X_1}$$

$$X_1 = 43.25$$

$$Y_1 = 75.65$$

$$X_2 = 54.75$$

$$Y_2 = 24.35$$

$$P_{1-2} = \frac{75.63 \times 54.75}{24.35 \times 45.25} = 3.76$$

$$1 + R_m = \frac{1}{3.76 - 1} \quad \frac{3.76(0.982)}{0.7565} = \frac{1 - 0.982}{1.07565}$$

$$1 + R_m = 0.362 (4.880 - 0.074) = 1.739$$

$$R_m = 0.739$$

Utilizando un reflujo de 1.5 veces el reflujo mínimo

$$R = 1.5 \quad R_m = 1.5 (0.739) = 1.10$$

$$R = 1.10$$

#### DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR.

Para la determinación del número de platos perfectos se utilizará una volatilidad relativa de 2.82. Entonces los datos de X-Y se calcularán de la ecuación.

$$Y^* = \frac{\beta X}{1 + (\beta - 1) X}$$

Los datos calculados aparecen en el siguiente cuadro:

X	$\beta$	$\beta X$	$(\beta - 1)X$	$1 + (\beta - 1)X$	$Y^*$
0.1	3.76	0.376	0.276	1.276	0.295
0.2	3.76	0.752	0.552	1.552	0.485
0.3	3.76	1.128	0.828	1.828	0.647
0.4	3.76	1.504	1.104	2.204	0.682
0.5	3.76	1.880	1.380	2.318	0.790
0.6	3.76	2.256	1.656	2.656	0.849
0.7	3.76	2.632	1.932	2.932	0.897
0.8	3.76	3.008	2.208	3.208	0.937
0.9	3.76	3.384	2.484	3.484	0.971
1.0	3.76	3.760	2.760	3.760	1.000

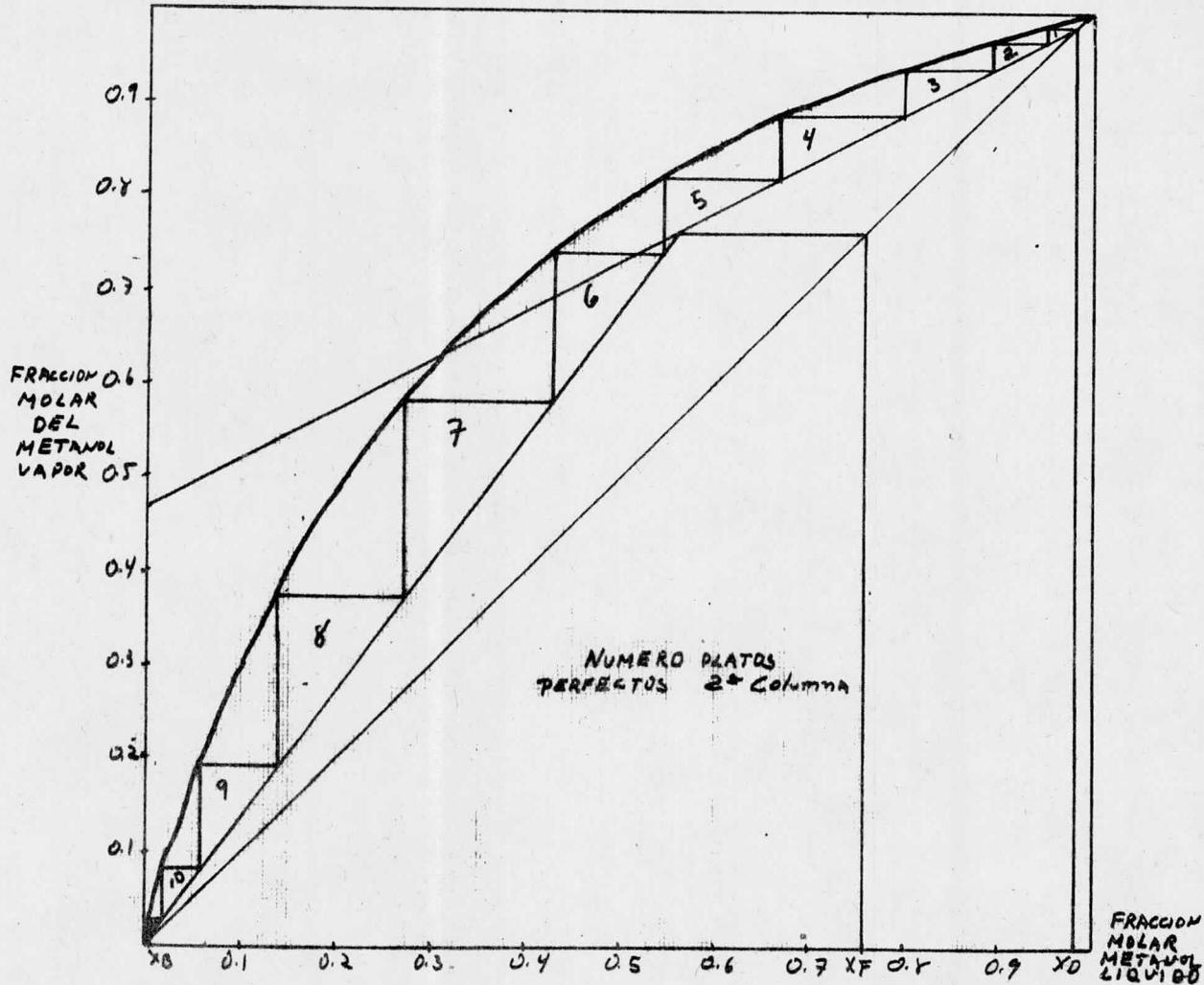
#### LÍNEA DE OPERACION.

Basando la línea de operación sobre la relación de reflujo de 1.10 en la parte superior de la columna, entonces la ecuación de la línea de operación de sección de rectificación es:

$$Y = aX + b$$

$$a = \frac{RD}{RD + 1} = \frac{1.09}{1.10 + 1} = 0.523$$

Siendola Ordenada al origen:



$$b = \frac{XD}{RD+1} = \frac{0.982}{1.10+1} = 0.467$$

$$Y = 0.523 x + 0.467$$

Como la alimentación es un vapor rotundo (74.2°C), entonces la línea de alimentación será una línea horizontal.

#### NUMERO DE PLATOS PERFECTOS.

Por la construcción sobre la figura salen 11 platos perfectos, basándose en un rendimiento de plato del 60% se utilizarán 19 platos reales.

#### CARGA CALORIFICA DEL HERVIDOR.

Por un balance calorífico alrededor de la sección de diserción se tiene que:

$$Q_B = V_{n+1} H_{n+1} + B h_V - L_n h_n - q_{hf} + (1-9) H_f F$$

Como nuestra alimentación es vapor saturado, tenemos que  $\gamma = 0$  por lo cual

$$Q_B = U_{n+1} H_{n+1} + B h_B - L_n h_B - F H F$$

siendo

$U_{n+1}$  = Vapor procedente del plato de alimentación en Kmol/hr

$H_{n+1}$  = Calor del vapor procedente del plato de alimentación --- Kcal/Kmol.

$B$  = Corriente de fondos.

$h_B$  = Contenido de calor de los fondos.

$L_n$  = Líquido procedente del plato encima de alimentación en Kmol/hr.

$h_n$  = Contenido de calor del líquido.

$F$  = Corriente de alimentación.

$H_f$  = Contenido de calor del Vapor alimentación.

$$R = \frac{L_h}{D}$$

$$R = 1.10 = \frac{L_h}{D} \quad D = 108.170 \text{ Kmol/hr}$$

$$L_n = 108.170 \text{ Kmol/hr} (1.10) = 118.987 \text{ Kmol/hr}$$

$$V_{n+1} = L_n + D = 118.987 + 108.170 = 227.157 \text{ Kmol/hr}$$

En la alimentación se tiene.

	%Mol	cp	$\lambda$	cp medio	$\lambda$ medio
Agua	0.2437	1.00	9750	0.2437	2376
Metanol	0.7563	0.650	8087	0.4916	<u>6117</u>
					8493

$$Cp \text{ medio} = 0.7353 \text{ Kcal/Hg}^\circ\text{c}$$

$$\lambda \text{ medio} = 8493 \text{ Kcal/ Kg mol}$$

En el fondo se tiene que:

	% Mol	Cp
Agua	0.99435	1.00
Metanol	0.00561	0.650

$$Cp \text{ medio} = 0.990$$

$$H_{n+1} = 8493 \text{ Kcal/Kmol}$$

$$n_h = 0.7353 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{c}} \times 26.90 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} (74.2 - 20)^\circ\text{c}$$

$$h_n = 1072.05 \text{ Kcal/Kmol}$$

$$h_B = 0.990 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{c}} \times 18.08 \frac{\text{Kg}}{\text{Kmol}} (74.2 - 20)^\circ\text{c}$$

$$h_b = 970.13 \text{ Kcal/kgmol}$$

$$Q_B = 227.157 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} (8493 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}}) + 32.510 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} (970.13 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}})$$

$$- 118.987 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}} (1072.05 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}) - 140.680 \frac{\text{Kmol}}{\text{hr}}$$

$$(8493 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kmol}})$$

$$Q_B = 1,929,244 \frac{\text{Kcal}}{\text{h5}} + 31,539 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}} - 127,560 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr}}$$

$$- 1,194,795 \text{ Kcal/hr}$$

$$Q_B = 638,425 \text{ Kcal/hr}$$

## 2.- COLUMNA OPERANDO A PRESION MECHA.

En el sistema de dos columnas, la segunda columna - podría operar a una presión de 55 psig. para esto requerirá mayor cantidad de calor, que si opera a presión atmosférica, además el material para construir la columna a presión más alta, necesariamente será de un espesor mayor, y en consecuencia, de un costo -- mayor.

O si se utiliza la misma cantidad de calor y se --- obtiene la misma pureza del producto, se requerirá un mayor número de platos. Razón por la cual si la pureza del producto es lograda operando a presión atmosférica en ambas columnas, el proceso resultará más económica. (ver tabla # 2. Capítulo V).

## 3.- SISTEMA CON TRES COLUMNAS.

Este sistema es utilizado para obtener un producto de mayor pureza (grado federal AA), ya que la tercera columna operaría como una columna de purificación final, cuya función es la de separar el etanol del metanol producto con el objeto de obtener una concentración final de etanol menor de 250 ppm. según especificación de metanol grado Federal AA.

Sin embargo, en México, el metanol se usa casi totalmente para la producción de formaldehído, el cual únicamente --- requiere especificaciones grado federal A, y por lo tanto una --- concentración menor de etanol de 900 ppm., por lo cual no se justifica la utilización de esta tercera columna en la actualidad --- en México.

C O N C L U S I O N E S .

CONSUMO DE CALOR POR SISTEMA.

La evaluación final de la selección del sistema de purificación para metanol se realizará en base a las necesidades de calor de los diferentes sistemas con el objeto de determinar cuál sistema es el que consume menos energía por kilogramo de metanol producido.

A). - SISTEMA CON UNA COLUMNA.

El calor necesario será de 1,771,317 Kcal/hr

B).- SISTEMA CON DOS COLUMNAS.

1) Primera columna.

Calor necesario para esta primera columna será de -  
1,302,908 Kcal/hr

2) Segunda columna

El calor necesario para esta segunda columna será -  
de 638,425 Kcal/hr.

3) La cantidad de calor necesario para el sistema -  
de dos columnas a presión atmosférica será de 1,941,333 Kcal/hr.

## C O N C L U S I O N E S

A) En base a los resultados obtenidos el sistema de purificación para una planta de metanol con una capacidad de 100 Ton/día, más conveniente a utilizar es el sistema con una columna, tomando en cuenta que se realizaron varias simplificaciones en los procedimientos de cálculo. Estos resultados son en base a los requerimientos o necesidades de calor del sistema a utilizar.

B) Pero si se desea obtener un producto con unas especificaciones más rigurosas, se recomendaría utilizar el sistema con dos columnas, ya que la consecución de estas especificaciones más rigurosas justificaría el aumento de costos de operación (necesidades de calor, que es de un 9.6% mayor), así como el mayor costo de una mayor inversión inicial.

## TABLA 1

## PRESION DE VAPOR DEL ACETONA .

Temperatura (°c)      Presión (m. Hg).

- 59.4	1
- 40.5	5
- 31.1	10
- 20.8	20
- 9.4	40
- 2.0	60
+ 7.7	100
22.7	200
39.5	400
56.5	760
78.6	1520
113.0	3800
144.5	7600
181.0	15200
205.0	22800
214.5	30400

## T A B L A 2

## P R E S I O N D E V A P O R D E L M E T A N O L.

Temperatum (°c)	Presión(mm. Hg)
- 44.0	1
- 25.3	5
- 16.2	10
- 6.0	20
+ 5.0	40
12.1	60
21.2	100
34.8	200
49.9	400
64.7	760
84.0	1520
112.5	3800
138.0	7600
167.8	15200
186.5	22800
203.5	30400

## TABLA 3.

## PRESION DE VAPOR DEL AGUA LIQUIDA

Temperatura (°C).	Presión (mm de Hg).
56	123.80
57	129.82
58	136.08
59	142.60
60	149.38
61	156.43
62	163.77
63	171.38
64	179.31
65	187.54
66	196.09
67	204.96
68	214.17
69	223.73
70	223.7
71	243.9
72	254.6
73	265.7
74	277.2
75	289.1
76	301.4
77	314.1
78	327.3
79	341.0
80	355.1

## T A B L A 4

Datos de Equilibrio Vapor-Líquido.

Sistema Acetona - Agua a 760 mm de Hg de presión.

M o l %		Temperatura.
Líquido Acetona	Vapor Acetona.	°C
0.0	0.0	100.0
1.5	32.5	89.6
3.6	56.4	79.4
7.4	73.4	68.3
17.5	80.0	63.7
25.9	83.1	61.1
37.7	74.0	60.5
50.5	84.9	59.9
67.1	86.8	59.0
80.4	90.2	58.1
89.9	93.8	57.4

## T A B L A 5

Datos de Equilibrio Vapor-Líquido.

Sistema Metanol-Agua a mm. presión de 60 mm de Hg.

M O L %	En	Temperatura.
Líquido	Vapor	°C
Metanol	Metanol.	
4.6	26.7	92.7
9.4	40.2	88.1
15.7	53.3	84.0
21.7	60.2	80.8
32.1	68.0	77.4
42.5	74.5	74.8
53.4	79.1	72.4
63.2	82.9	70.5
72.7	88.3	68.7
81.7	92.0	67.3
89.1	95.6	66.1

Datos de Equilibrio líquido vapor para el sistema ternario  
Acetona-Metanol-Agua a una presión de 760 mm. de Hg.

Mol % 'En		Vapor		Temperatura
Acetona	Metanol	Acetona	Metanol	°C
1.24	6.13	20.90	22.57	82.8
1.88	37.78	9.12	64.50	72.8
2.53	67.22	7.73	78.69	67.5
3.31	55.64	9.53	21.91	69.2
4.29	87.10	9.45	87.10	64.2
4.49	84.39	10.18	84.96	64.4
6.28	30.42	27.31	44.20	70.0
6.39	11.66	43.83	26.90	72.8
7.24	49.85	21.76	61.39	67.5
7.57	71.50	18.30	72.30	64.7
8.40	4.01	60.37	8.58	69.7
9.05	39.40	30.42	49.55	67.6
9.10	18.28	41.54	32.80	69.7
9.52	26.68	38.17	37.46	68.6
9.71	62.71	23.52	66.15	64.4
11.20	75.80	23.12	71.80	62.5
13.14	37.29	36.33	45.65	65.6
13.15	33.50	49.00	32.62	62.8
15.15	40.50	38.27	44.90	65.1
16.65	23.95	47.71	29.04	65.6
16.96	70.26	29.60	64.07	63.1
16.97	37.76	42.26	41.26	64.7
17.58	44.12	39.55	45.43	63.9
19.54	34.76	41.90	39.70	63.9
21.91	19.54	57.42	22.06	64.2
22.38	64.97	38.00	56.94	60.3
23.65	7.95	69.20	10.55	63.6
27.08	49.74	45.74	45.05	60.9
27.12	23.95	58.13	24.82	62.8
27.12	51.15	46.12	45.00	60.6
29.50	34.75	52.10	35.43	61.5
31.55	48.65	48.65	42.65	60.3
33.14	29.56	58.14	25.63	61.7
33.30	13.83	70.07	74.61	62.1
33.43	54.75	50.0	45.60	58.7
35.10	49.05	49.55	47.00	58.6
37.44	50.10	60.30	34.84	58.3
38.42	57.93	49.72	48.71	57.5
38.75	30.73	59.52	27.95	60.6
40.85	11.34	71.50	10.39	60.9
42.42	26.15	64.47	21.45	59.8
43.15	9.40	74.37	9.66	61.1
47.15	47.45	57.26	40.50	56.5
47.22	10.43	73.66	10.88	60.0
47.78	15.72	72.39	11.85	59.5

Mol %		En	Vapor		Temperatura °C
Acetona	Metanol		Acetona	Metanol	
52.90	8.65				59.4
55.90	38.07				56.5
57.02	20.35				58.1
61.40	20.02				57.5
62.09	16.33				57.8
67.50	10.25				57.6
74.44	18.80				56.0
75.29	17.08				56.1
81.00	8.71				56.5
82.20	4.06				57.0
85.36	4.97				56.2
89.93	3.70				56.5

## T A B L A 7.

Datos de Equilibrio Valor.- Líquido  
Sistema Adetona-Metanol a 760 mm. de Hg.  
de presión.

Mol %		Temperatura.
Líquido Acetona	Vapor Acetona	°C
4.80	14.00	62.9
17.60	31.70	60.1
28.00	42.00	58.3
40.00	51.60	57.2
60.00	65.60	56.1
67.60	71.00	55.1
80.00	80.00	55.6
95.00	94.00	55.6
98.20	97.60	56.1

## T A B L A 8

Volatilidad Relativa de la Acetona al Metanol

Temperatura °C	$\beta$
58.1	1.52
62.1	1.99
62.8	2.06
65.1	2.27
69.7	2.54
72.8	2.84
82.8	4.57

## T A B L A # 9

## CONSTANTES BINARIAS DE MARGULES.

MEZCLA	TEMP °c	A1-2	A2-1
Acetona-Agua	56.1-100	0.89	0.65
Metanol-Agua	64.6-100	0.36	0.22

T A B L A # 10

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD SISTEMA ACETONA-AGUA.

% Mol Acetona	Temperatura	Coeficiente Act. Acetona en agua	Coeficien te Activi dad del - Agua.
0.75	58.5	1.08	2.71
0.904	69.0	1.00	
0.8512	78°c	1.03	

CALCULADOS POR ECUACIONES BINARIAS DE MARGULES.

T A B L A # 11

## COEFICIENTES DE ACTIVIDAD SISTEMA METANOL-AGUA.

Mol. Metanol	Temperatura	Coefficiente Act. Metanol en Agua.	Coefficien- te Activi- dad Agua.
0.3	76°c	1.36	1.09
0.904	69.0	1.00	
0.930	76°c	1.00	3.98
0.8512	78°c	1.00	

CALCULADOS POR ECUACIONES BINARIAS DE MARGULES.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Manual del Ingeniero Químico.  
John A. Perry.
- 2.- Principios de Operaciones Unitarias  
Alan S. Foust.
- 3.- Operaciones Básicas de Ingeniería Química.  
Mc Cabe/Smith.
- 4.- Operaciones Con Transferencia de Masa.  
Robert E. Treybal.
- 5.- Hydrocarbon Processing, 115, Febrero 1971.
- 6.- Hydrocarbon Processing, 179, Noviembre 1971.
- 7.- Hydrocarbon Processing, 183, Noviembre 1970.
- 8.- Ind. Eng. Chemistry 41, 2844 (1949)  
Destilacion Multicomponente.
- 9.- Ind. Eng. Chemistry, Septiembre 1950.  
Equilibrio Acetona-Metanol-Agua.
- 10.- Ind. Eng. Chemistry 34, 551 (1942)  
Gilliland E. R. and Reed.

11.- Destilacion de Multicomponentes.

Sawistowsky.

12.- Transferencia de calor.

Donald Kern.

13.- Petroleum Refiner 29 No. 8, 93, 1950.

Davies, S. A.