

Universidad Nacional Autónoma de México  
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

---

---

---

Planta Piloto para la Elaboración  
de Acetato de Vinilo

---

---

TESIS

que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO  
presenta el pasante



QUIMICA

HORACIO SAN VICENTE AGUILAR

---

México

1952



Universidad Nacional  
Autónoma de México



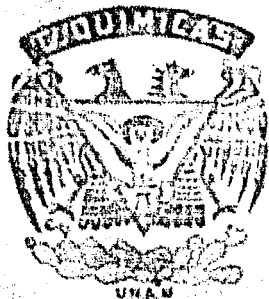
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

158



BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA



QUIMICA

TESIS PROFESIONAL

HORACIO SAN VICENTE AGUILAR

México

1952

*A la memoria de mi Madre  
y a mi Padre, a quienes todo  
lo debo.*

*A mi esposa*

---

## C A P I T U L O I.

### INTRODUCCION.

En vista del desarrollo mundial que ha tenido en las últimas décadas la industria química de los materiales plásticos, no sólomente con fines decorativos sino en la sustitución de otros materiales en un sinnúmero de aplicaciones como son: la elaboración de lacas, barnices, aglutinantes, materiales dieléctricos, etc., — etc., he creído pertinente hacer este estudio que se propone ser, — si no un proyecto para la inmediata fabricación en nuestro medio de estos productos, al menos un llamado de atención hacia las posibilidades de su desarrollo industrial en nuestro País.

La decisión de escoger resinas vínicas para este trabajo, no fué arbitraria, sino basada en el hecho de que las materias primas de estos productos, carburo de calcio y ácidos orgánicos, son de fácil obtención en México, comparadas con los productos aromáticos, base de otras resinas.

Espero que este trabajo inicial, sea una de las bases — de nuevas investigaciones que puedan dar como fruto el establecimiento de una industria de plásticos, que tomando en cuenta el volumen de las importaciones, es de interés creciente para México.

---

## CAPITULO II.

### GENERALIDADES.

#### HISTORIA.-

Este producto no se encuentra mencionado en la literatura química, hasta 1912. En 1913 Klutte (1), obtuvo patentes en Estados Unidos y en Alemania para la manufactura de diacetato de etilideno que es un producto íntimamente ligado con la manufactura del acetato de vinilo, pues siempre en una fabricación se obtiene respectivamente el otro como subproducto; ya Klutte menciona en alguna de sus patentes (2), la formación de acetato de vinilo como subproducto de la fabricación del diacetato de etilideno, de este punto partieron otros investigadores para la producción industrial del acetato de vinilo.

En esta época se habían preparado ya otros ésteres de vinilo, por ejemplo: Sumner en 1909 (10) preparó el fenil acetato de vinilo; Wyle en 1912 (10) preparó los ésteres de ácidos halogénicos; sin embargo no se desarrolló la investigación ni la producción industrial de estos productos hasta no haber descubierto que el ácido acético reaccionaba directamente con el acetileno para dar acetato

to de vinilo y diacetato de etilideno (1). Una vez con este conocimiento la Chemical Fabrik Griesheim Electron de Alemania patentó - el acetato de vinilo como sustituto del acetato y nitrato de celulosa (2), usando para esta fabricación el método a partir de acetileno y ácido acético.

Durante el período 1914-1918, el desarrollo que tuvo la industria del acetato de celulosa y la demanda de anhídrido acético que resultó de ésto, hizo desarrollar grandemente la industria del diacetato de etilideno, que es materia prima para la obtención del anhídrido acético, pues por un cracking en presencia de ácido sulfúrico o  $ZnCl_2$  se efectúa la siguiente reacción:



el acetaldehído se vuelve a oxidar a acético. Posteriormente, en - 1917, la Shawinigan Chemicals, Ltd. de Canadá, estudió tansamente la reacción ácido acético más acetileno, con objeto de obtener diacetato de etilideno, en esta fabricación se tenía como subproducto - el acetato de vinilo; en 1920 se preparó industrialmente diacetato de etilideno y hasta 1921 se trató de obtener mayores rendimientos - del éster vinílico. Entonces se estudiaron detenidamente los diversos factores que intervienen en la reacción (10). En 1925, hubo en Estados Unidos una serie de preguntas y pedidos acerca del acetato - de vinilo lo cual decidió a esta misma empresa principiar a pensar - seriamente en las condiciones de producción industrial del acetato - de vinilo.

En 1928, principió la Carbide and Carbon Chemical Corp. la producción de estos ésteres (4).

En Alemania, en 1929, después de que los Laboratorios - Wacker's estudiaron el proceso de obtención del acetato de vinilo - en la fase gaseosa, establecieron la primera unidad industrial uti-

lizando este método en Burghausen, la que en años subsecuentes — aumentó su capacidad de producción hasta doscientas toneladas al mes. En 1937 la I. G. Farben Industrie A. G., construyó una pequeña fábrica en Hoechst, la cual fué ampliada hasta mil toneladas mensuales, utilizando, también, el proceso de fase vapor (9).

En la actualidad el acetato de vinilo es un producto de gran demanda y de gran aplicación, como veremos más adelante.

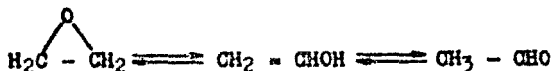
### PROPIEDADES FISICAS.

El acetato de vinilo es un líquido incoloro, móvil, no tóxico, que se maneja comercialmente estabilizado mediante una sal de cobre.

Las propiedades físicas más importantes del acetato de vinilo puro, están resumidas en las tablas siguientes (10).

### PROPIEDADES QUIMICAS:

Al acetato de vinilo se le puede considerar como un producto de la esterificación del alcohol vinílico con el ácido acético. El alcohol vinílico es un compuesto hipotético, pues todas las reacciones que se han intentado para su obtención dan acetaldehído u óxido de etileno, compuestos tautómeros del alcohol.



De lo anterior deducimos que los ésteres de vinilo no pueden ser preparados por una esterificación común, en lugar de la cual se usa del acetileno para la introducción indirecta del radical alcohólico.

Los ésteres de vinilo tienen una genealogía parecida a-

TABLA NUMERO 1.

PROPIEDADES FISICAS DEL ACETATO DE VINILO.

Peso molecular	86.1
Punto de ebullición	72.5°C.
Punto de fusión	- 60 °C.
Peso específico (20/4°C.)	0.934
Viscosidad (Centipoises 20°C.)	0.432
Índice de refracción (20°C.)	1.394
Calor de combustión (Kcal/gmol)	495.
Calor de formación (Kcal/gmol)	+ 28.3
Calor específico (estabilizado Btu/lb. °F.)	0.46
Calor latente de evaporación (Btu/lb.)	163.
Calor de polimerización (Kcal/gmol)	8.
Solubilidad en agua (g/100 ml. 20°C.)	2.4
Coefficiente de expansión cúbica	0.00155

TABLA NUMERO 2.

COMPOSICION DE VAPORES PARA MEZCLAS DE ACETATO DE  
VINILO Y DE ACIDO ACETICO.

P.E. °C. Mezcla	Ac. Vin. % en peso	
	En Líq.	En Vap.
73	100	100
75	91.4	97.5
80	70.0	90.3
90	40.8	73.0
100	21.5	50.0
110	5.6	17.7
115	1.7	6.0
118	0	0

TABLA NUMERO 3.

PRESION DE VAPOR PARA ACETATO DE VINILO Y DIACETATO  
DE ETILIDENO.

Temperatura °C.	Presión de vapor	
	Acetato de Vinilo mm. Hg.	Diacetato de etilideno mm. Hg.
-10	19	
0	30	
10	53.5	
20	90	
30	145	
40	220	
50	332	
60	485	
70	683	17
80	940	27
90	1290	45
100	1723	74
110	2255	113
120	3055	170
130	3580	243
140		340
150		472
160		635

la correspondiente de los saturados; creo útil mostrarla porque dá una idea clara de la estructura especial de aquéllos. Una olefina se origina al deshidratar un alcohol saturado; si ésto fuera un alcohol no saturado originaría un hidrocarburo acetilónico (inclusi— ve, el mismo acetileno). Por otro lado, la adición de un ácido a — una olefina dá lugar a un éster de ese ácido y de un radical alcohó— lico que es, por lo antes dicho, saturado. En igual forma se puede pensar que tal adición en un hidrocarburo acetilónico producirá un— éster cuyo radical alcohólico, elevará un grado su grado de satura— ción, resultande consiguientemente de carácter olefínico. Finalmen— te, si el hidrocarburo acetilónico es el propio acetileno; y el áci— do es el acético, el compuesto final será el acetato de vinilo.

La mayoría de las características químicas del acetato— de vinilo, son consecuencia de su carácter olefínico. El cloro y — el bromo fácilmente forman con el acetato de vinilo, productos de — adición, en cambio, el yodo reacciona extremadamente lento, propie— dad en la que se basa el método de análisis para el acetato de vini— lo.

Estos productos de halogenación del acetato de vinilo,— son dos: acetatos dihalogenados de etilo alfa y beta, compuestos — fumantes al aire libre húmedo, que se hidrolizan con gran facilidad y difícilmente destilan sin descomposición.

Los ácidos clorhídrico y bromhídrico también adicionan— al acetato de vinilo obteniéndose: a bajas temperaturas, acetato — de alfa-cloroetilo, y en el punto de ebullición en presencia de — ciertos catalizadores, se obtienen al lado del anterior producto — cantidades apreciables de acetato de beta-cloroetilo. El ozono adi— ciona dando productos ozónidos, altamente explosivos cuando secos.

La velocidad con que se hidroliza el acetato de vinilo es ligeramente superior a la del acetato de etilo. Los productos— de esta hidrólisis son acetaldehído, que es la forma enólica del alcohol vínifico y ácido acético. Esta hidrólisis es más lenta cuando el pH es de cuatro a cinco.

Térmicamente es estable hasta cuatrocientos grados centígrados.

Su característica esencial, de la cual se desprenden — sus usos y por tanto su interés industrial, es la facilidad con que se condensa para formar cuerpos resinosos de alto peso molecular.

Las condiciones de pureza con que se expende en el mercado son las siguientes:

(Especificaciones de la Carbide and Carbon Corporation)

Acetato de Vinilo; mínimo	99.50 %
Acetaldehído; máximo	0.04 %
Ácidos libres. (Como ácido acético); máximo	0.02 %
Humedad; máxima	0.15 %
Color estabilizado	Incoloro al amarillo claro
Punto de ebullición	71.8 a 73°C.
Densidad a 20°C.	0.9335 a 0.9345

#### USOS; POLIMEROS, COPOLIMEROS.

La principal utilidad es la preparación de resinas poli-vinílicas muy estimadas por su transparencia, durabilidad sin cambios apreciables de sus propiedades y apariencia; flexibilidad, resistencia a la abrasión, a la luz, a las condiciones atmosféricas, — a los álcalis y ácidos; finalmente, por su elevada adhesividad. — Sin embargo, su bajo punto de ablandamiento, su fragilidad y su relativamente alta absorción de agua no las hacen útiles para usos de

moldes o como cubridor de superficies, pero son extensamente usados en la elaboración de aglutinantes.

El acetato de vinilo polimerizado en emulsiones con agua, se usa como sustituto de látex de hule, adhesivos con propiedades termoplásticas, así como llenadores para papel; pegamentos para hacer cuero artificial a partir de desperdicios de cuero, (5) — etc. Estas emulsiones o soluciones de acetato de polivinilo en acetato de etilo-metanol, se usan también en las fábricas de maderas — contrachapadas (6).

Mezclado con colas a base de caseína o dextrina, les imparte a éstas alguna resistencia al agua; como llenador para papel le confiere una gran resistencia a la humedad. Sin embargo el principal uso del acetato de polivinilo es como adhesivo, debido a su bajo punto de ablandamiento.

De los materiales que el acetato de polivinilo puede unir, son de especial interés los siguientes: colofón, telas, cartón, papel, porcelana, mica, metales, plásticos, madera, piedra, cueros y pieles, vidrio, etc. y la mayor parte de las combinaciones entre éstos.

El adhesivo puede ser usado con o sin plastificador, según la naturaleza de la unión deseada.

Los adhesivos a base de acetato de polivinilo se pueden clasificar en los siguientes grupos:

1).— Hechos disolviendo la resina en un solvente.— La solución forma un líquido de viscosidad adecuada, según el uso que se vaya a dar al aglutinante y según la manera de aplicarlo: con brochas, con atomizador, etc. Los materiales por pegar se sostienen en su sitio hasta que el solvente se haya evaporado.

2).— Hechos también por disolución de la resina en un —

solvente, pero permitiendo que el solvente se evapore antes de juntar las partes. Con la resina, se pegan las piezas mediante ligero calentamiento.

3).- Adhervon sin solvente; en los que la resina se aplica directamente, junto con un plastificador, en los materiales que se van a pegar.

Un uso importantísimo del acetato de vinilo es la formación de copolímeros, principalmente con el cloruro de vinilo, obteniéndose productos de gran interés en la industria. El número de compuestos resultantes es casi infinito, variando sus propiedades de acuerdo con el grado de polimerización y la relación de uno a otro compuesto.

Al aumentar el peso molecular o grado de polimerización, aumenta la resistencia y la estabilidad del copolímero, pero se hace más difícil ponerlo en solución. Las propiedades dieléctricas, el índice de refracción y la resistencia al agua permanecen casi constantes.

Por otro lado, aumentando el contenido de cloruro de vinilo aumenta la resistencia al agua y se eleva la temperatura de ablandamiento, pero da un producto menos soluble y más difícilmente moldeable (7).

Estos copolímeros tienen como propiedades principales, su gran resistencia a los ácidos, álcalis, agua, alcohol, y aceites; además de sus buenas propiedades dieléctricas.

Una aplicación de otra índole del acetato de vinilo es para la preparación del alcohol polivinílico, mediante una hidrólisis. Este alcohol se ha encontrado satisfactorio como adhesivo (principalmente en la industria papelera), como agente dispersor o como llenador para pigmentos; de igual manera es útil como agente -

adherente y emulsificante en los rocíos de productos insecticidas - fungicidas agrícolas.

De los compuestos clorados del acetato de vinilo que — mencionamos antes, se puede obtener una gran variedad de productos-farmacéuticos, por ejemplo, el acetato de 1, 2-dicloroetileno, se usa en la síntesis del 2-aminothiazol, un intermedio para la producción de sulfatiazol.

---

## C A P I T U L O    I I I .

### MATERIAS PRIMAS USADAS. PROCESOS DE FABRICACION.

#### EXPERIMENTACION. SELECCION DEL PROCESO.

El interés de estas resinas, dentro de nuestro País, se encuentra precisamente en la facilidad de conseguir actualmente las materias primas de procedencia nacional y no basar la industria en el suministro exterior de compuestos bencénicos, de los que por lo pronto el país carece.

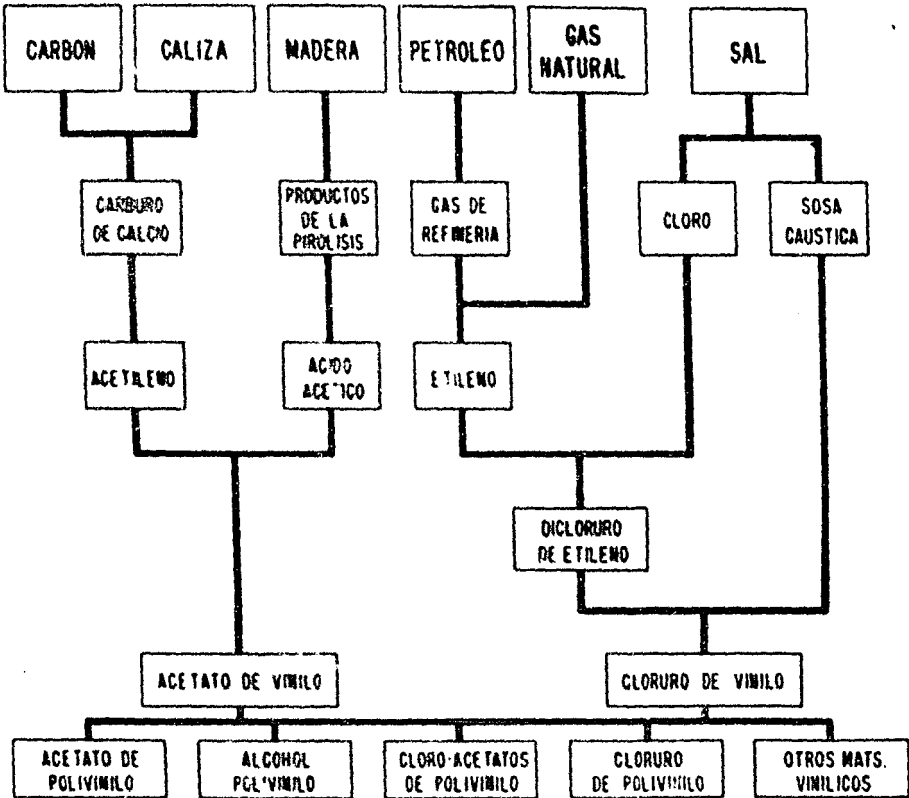
A manera de introducción y para hacer más clara la aseveración anterior, hacemos un cuadro de materias primas para la elaboración de acetato y cloruro de vinilo, este último a pesar de no ser objeto de este estudio, es de interés, pues entre los dos juntan una gran serie de productos para muy diversos usos como lo vimos en el capítulo anterior y quedará demostrado que aún en el caso de elaborar en el país el cloruro de vinilo, también sería posible con materias primas mexicanas.

En seguida se incluye un cuadro sinóptico de las materias primas y principales procesos usados en la industria de los plásticos de vinilo (Fig. 1). Las principales materias primas son productos de las industrias siguientes:



# RESINAS VINILICAS

## MATERIAS PRIMAS PRINCIPALES



**MADERERA.**- En su rama de destilación seca; así como de otros productos similares en que obtiene ácido acético.

**DEL CARBURO.**- Es la fuente de obtención del acetileno, - partiendo del carburo cálcico.

**PETROLERA.**- De la cual se obtendrá el etileno.

**ALCALIS CAUSTICOS.**- Para el suministro de cloro y sosa cáustica.

**ACIDO ACETICO.**- (B) También se le conoce con el nombre de ácido etanoico y en estado puro se le llama glacial. Sus principales propiedades físicas, son las siguientes:

Peso molecular	60.05
Punto de ebullición	118.1°C.
Densidad	1.0492
Calor de fusión a 15.58°C.	44.7 cal/g.
Calor latente de evaporación a 118.3°C.	96.8 cal/g.

En las siguientes tablas, se anotan otras propiedades físicas interesantes del ácido acético.

TABLA NUMERO 4.

PRESIONES DE VAPOR DE ACIDO ACETICO 100%.

Temperatura	Presión de vapor en mm. de Hg.	Temperatura	Presión de vapor en mm. de Hg.
0	3.5	80	202.3
10	6.4	90	292.7
20	11.8	100	417.0
30	20.1	110	582.0
40	34.2	120	794.0
50	56.3	130	1067.0
60	88.3	140	1404.0
70	137.0	150	1847.0

TABLA NUMERO 5.

PUNTOS DE SOLIDIFICACION DE DIFERENTES SOLUCIONES

DEL ACIDO ACETICO.

Acido Acético	Punto de Solidif. °C.
100	16.6
95.5	15.65
90	14.8
98.5	14
90	13.25
85	11.95

TABLA NUMERO 6.

CALOR ESPECIFICO DEL ACIDO ACETICO A

VARIAS TEMPERATURAS.

Margen de Temperatura °C.	Calor Especifico cal/g.
26-95	0.522
118-140	1.50
140-180	1.27

OBTENCION DEL ACIDO ACETICO.- Los principales procesos usados son - los siguientes:

- 1.- Fermentación del alcohol etílico.
- 2.- Destilación de la madera.
- 3.- Métodos de síntesis.

De los métodos anteriormente citados, el único que se utiliza en México, para obtener ácido acético concentrado es el de destilación seca de la madera o algunos otros productos leñosos.

Fermentación del Alcohol Etílico.- En este proceso me-

diante oxidaciones bacterianas controladas, se obtiene ácido acético a partir de soluciones de alcohol, que a su vez es obtenido por fermentación de materiales azucarados. Las principales bacterias capaces de efectuar esta fermentación, son las siguientes del género *Acetobacter*: *A. schuizenbachii*, *A. curvum* y *A. orleanse*.

La oxidación se efectúa en tinas de madera en cuyo fondo se encuentra un empaque también de madera sobre el cual proliferan las bacterias. Mediante repetidos pasos del licor alcohólico se obtiene un líquido que puede llegar hasta 8% de ácido acético, a mayores concentraciones de acético, la velocidad de oxidación decrece hasta límites que hacen incosteable la operación. También puede ser hecha la fermentación en baterías de tinas, alimentando en la primera, licor alcohólico y obteniendo en la última el ácido acético. La concentración de esta solución de ácido acético llamada vinagre se hace por alguno de los medios indicados más adelante en la recuperación del ácido acético contenido en el ácido piroleñoso.

Destilación seca de la madera.— Dependiendo del tipo de material leñoso de que se parte, la destilación se efectúa en columnas destiladoras o en túneles horizontales; en ambos casos el producto es ácido piroleñoso el cual contiene de 5 a 6% de ácido acético; 2 a 8% de metanol; 2% de breas; 2% de aceites de madera y en menor concentración una gran cantidad de otros productos disueltos o suspendidos en agua.

Para separar el ácido acético de estas soluciones diluidas se han ensayado muchos métodos y muchos también se llevan a cabo en la práctica, la principal dificultad de esta separación consiste en la similitud de composición de los vapores y la solución de la cual son desprendidos.

Básicamente estos procesos se pueden separar en dos gru

pos: I.- Recuperación mediante el proceso de la sal metálica y —  
II.- Recuperación directa.

En el primer método, después de separadas las breas se obtienen mediante un álcali la sal de sodio o de calcio del ácido acético, la cual una vez evaporada a sequedad, proceso en el que se recupera el metanol, se trata con ácido sulfúrico para desprender el ácido acético de su sal. Este ácido puede ser purificado redestilándolo en presencia de materiales oxidantes (permanganato de potasio, dicromatos o ácido crómico), para separar los principios empíreumáticos.

En el método de la recuperación directa con objeto de no utilizar columnas excesivamente altas, se ha recurrido a los siguientes procesos que obvian estas dificultades.

a).- Utilizar un reflujo de aceite de madera obtenido de los propios alquitranes debidamente separados. Mediante este reflujo el ácido acético es arrastrado a la base de la columna destiladora.

b).- El sistema Othmer utiliza un agente, por lo regular éteres o éteres orgánicos que arrastran el agua a la parte alta de la columna en forma de una mezcla azeotrópica.

c).- También se utiliza el sistema Wreuster, cuya base es la extracción del ácido acético mediante un solvente volátil e inmiscible con el agua. Este proceso se efectúa en frío.

En los procesos antes citados, se separa el ácido acético del arrastrador y se rectifica en columnas de destilación apropiadas.

Métodos sintéticos.— El principal es el basado en la adición de agua al acetileno para obtener acetaldehído, el cual es más tarde oxidado hasta ácido acético.

**CARBURO.**— (a) El carburo de calcio comercial no es un compuesto puro con propiedades físicas y químicas definidas sino — una mezcla de  $\text{CaC}_2$ , exceso de  $\text{CaO}$  y pequeñas cantidades de otras impurezas. Por tanto, forma parte del sistema  $\text{CaO}_2\text{-CaO}$ , y varía del gris acero al café rojizo, dependiendo, como decimos, de las impurezas presentes; inclusive puede tener una iridiscencia superficial.— El carburo enfriado lentamente se presenta en grandes cristales con planos de ruptura muy definidos. El enfriado lentamente es muy denso y de cristales muy pequeños.

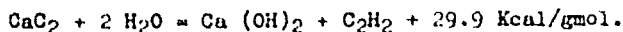
El carburo comercial es la principal fuente de acetileno, útil en el corte de metales y soldado de éstos; punto de partida para una gran cantidad de síntesis orgánicas; para la manufactura de negro de acetileno; y, en pequeña escala, como agente de iluminación.

Gran cantidad de acetileno utilizase en la elaboración de cianamida de calcio y es la base para sintetizar muchas resinas.

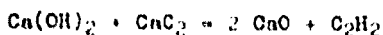
**HISTORIA.**— Aunque conocido desde antes, no fué posible su elaboración en escala industrial hasta 1892 cuando Moissan y Willson describieron un proceso económico utilizando el horno eléctrico.

**PROPIEDADES QUÍMICAS.**— El punto de fusión se encuentra entre 1000 y 1750°C. dependiendo de su pureza. Su densidad varía de 2.32 a 2.54. Lo componen  $\text{CaC}_2$ ;  $\text{CaC}_2\text{-CaO}$ , y  $\text{CaO}$  según análisis microscópicos. El calor específico para el  $\text{CaC}_2$  100% puro para los límites 0-2000°C., es de 0.28 cal/g.

La reacción química más importante la tiene con el agua:



En deficiencia de agua el carburo reacciona con el hidróxido de calcio.

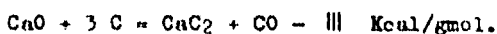


Otra reacción muy importante es con el nitrógeno:



**MANUFACTURA.**— En principio esta manufactura es muy simple y ha cambiado poco desde 1892, fecha en que se principió su producción industrial.

Se calienta intensamente una mezcla de carbón y cal en un horno eléctrico. La cal es reducida por el carbón de acuerdo — con la siguiente reacción:



El carburo formado se encuentra en estado líquido, conteniendo un exceso de cal, además de las impurezas presentes en la materia prima.

La cal usada como materia prima deberá ser de primera — calidad, de horno rotativo para mayor uniformidad del producto, con 95% de CaO y la menor proporción posible de impurezas.

Como fuente de carbón pueden ser usados una gran diversidad de materiales: coque, coque de petróleo, antracita, etc.

El coque es el más usual y el coque de petróleo el preferido.

La impureza más indeseable es la sílice, pues forma compuestos con el CaO de bajo punto de fusión, que se disuelven en el carburo fundido; lo mismo sucede con los óxidos de Fe y Al. Todas estas impurezas consumen energía en su formación y volatilización, — bajando por tanto la eficiencia total del proceso.

El carburo sale de estos hornos como una corriente líquida a 1900–2100°C. y es vaciado en moldes de fierro fundido. Estos bloques, que pueden ser hasta de cinco toneladas, se enfrían en

un cuarto especial a prueba de humedad, sacando posteriormente el carburo que se quiebra en quebradoras de quijada hasta 3° aproximadamente. A continuación y mediante un sistema de quebradoras más finas y zarandas, se lleva hasta los tamaños comerciales.

GENERACION DE ACETILENO.- El acetileno es generado comúnmente por medio de la reacción entre el carburo de calcio y el agua.

El acetileno es un gas a la temperatura ambiente, que cuando puro tiene un olor etéreo, pero el estado de contaminación, como es el que se desprende del carburo de calcio, tiene un olor repugnante. A 0°C. se disuelven 1.7 volúmenes de acetileno en cada volumen de agua; a 15.5 grados centígrados la solubilidad es de 1.1. Su calor de formación es de - 54.9 Kcal/gmol. La liberación de calor que sigue a la reacción entre el carburo y el agua hace el diseño de los equipos para generación de acetileno de determinadas características:

a).- Se deben evitar puntos de alta temperatura pues el carburo en determinadas condiciones de defecto de agua puede llegar a la incandescencia y a la explosión del generador. También débese operar siempre a una temperatura menor de 300°F., para evitar polimerizaciones del acetileno.

b).- Otro factor muy importante es el de evitar presiones mayores a 15 libras por pulgada cuadrada manométricas, que es el aceptado como límite de seguridad.

c).- También debe tomarse en cuenta el retiro del subproducto de la generación que es usualmente una suspensión de hidróxido de calcio en agua, o un polvo de hidróxido de calcio.

Básicamente hay dos principales métodos para la generación del acetileno, el proceso húmedo y el seco.

Proceso húmedo.- También llamado método de carburo al -

agua es de los más comúnmente usados y el diseño de estos generadores está basado en un factor empírico establecido por los Underwriters Laboratories: proveer de un galón de capacidad, al recipiente para el agua, por cada libra de carburo de calcio de la tolva que lo contiene. La velocidad de generación para estas condiciones se considera como un pie cúbico de acetileno (en condiciones estandar) por hora y por libra de capacidad de carburo de calcio.

Se clasifican los generadores en dos grupos, según la presión de operación.:

1).- Generadores para presiones menores a 1 libra por pulgada cuadrada manométrica, se llaman de baja presión.

2).- Generadores de presión media de 1 a 15 libras por pulgada cuadrada manométrica.

La forma usual para estos generadores es de cuerpos cilíndricos en los que está contenida el agua, provistos de un nivel para el agua, un termómetro, un manómetro, una válvula de seguridad y tubería para la entrada de agua y descarga de acetileno. Además tienen un agitador que puede ser manual o eléctrico, según la capacidad, para poner en suspensión el hidróxido de calcio durante la descarga de la lechada de desecho. Sobre esta parte está colocada la tolva de carburo, la cual puede estar provista de una descarga automática para el carburo accionada por un dispositivo sensible a la presión.

Cuando esta unidad está bien diseñada la temperatura del agua no excede de 70-80°F. y en ningún caso debe ser mayor de 135°F.

Proceso seco.- Es utilizado para grandes capacidades. Se permite caer al agua, sobre una masa de carburo agitada constantemente por medios mecánicos para evitar sobrecalentamientos, hay -

además facilidad para expulsar el producto final de la reacción que es un polvo casi seco de hidróxido de calcio, el cual puede ser utilizado donde sea necesaria cal. El calor de la reacción se disipa principalmente por vaporización del agua.

El gas acetileno se pasa inmediatamente por un laberinto o separador de ciclón para que deposite las partículas de hidróxido de calcio que puede arrastrar.

El acetileno producido por cualesquiera de los anteriores métodos contiene no menos de 0.4% de impurezas aparte de vapor de agua. Las principales de estas impurezas son:

a).- Fosfina, la cual se elimina por oxidación o hidratación hasta ácido fosfórico.

b).- Amoníaco, el cual se neutraliza y absorbe.

c).- Acido sulfhídrico, se oxida y neutraliza.

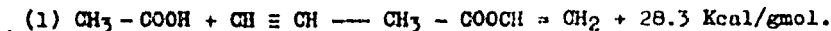
d).- Anhídrido carbónico, se neutraliza y absorbe.

Los medios purificantes son usualmente soluciones impregnadas en tierra diatomacea u otros materiales porosos.

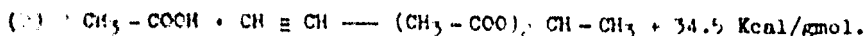
#### MÉTODOS DE PREPARACION DEL ACETATO DE VINILO.

En la actualidad existen varios métodos para la preparación industrial del acetato de vinilo y de algunos otros ésteres de vinilo.

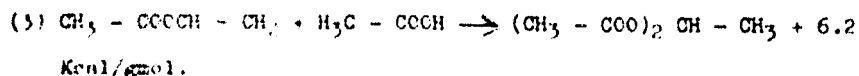
La reacción básica para la obtención del acetato de vinilo es la siguiente:



En defecto de acetileno son dos las moléculas de ácido acético las que reaccionan con el acetileno para dar diacetato de etilideno.



Los ésteres de etilideno, son líquidos casi todos, buenos solventes de las resinas naturales y artificiales. También pueden obtenerse a partir de los ácidos vinílicos:



Después de esta consideración, puede decirse que la reacción (1) puede llevarse a efecto en la fase heterogénea, gas — (acetileno) líquido (acético); o en la fase gaseosa, gas (acetileno) gas (acético).

**FASE LIQUIDA.**— De acuerdo con algunas patentes alemanas (1, 2), se establece que: a moderadas temperaturas y en presencia de sales de mercurio, se pueden obtener ésteres de vinilo y de etilideno de los ácidos acético, monocloroacético, dicloroacético y tricloroacético, benzoico, láctico, etc. Con este método, sólo se obtiene buen resultado con los ácidos cloroacéticos, pues los demás dan rendimientos muy bajos. Para aumentar los rendimientos de acetato de vinilo, se han ensayado variaciones de la temperatura de reacción, tipo de catalizador, manera de preparar, etc., como a continuación se describe:

Un detalle muy importante es la prevención de la formación de compuestos de etilideno, lo cual se consigue prácticamente de varias maneras:

1o.— Diluyendo el líquido reaccionante con un solvente inerte, para disminuir el exceso de ácido (11).

2o.— Por rápida polimerización del éster vinílico antes de que vuelva a reaccionar con una nueva molécula de ácido (12).

3o.— Por rápido alejamiento del producto de la zona de reacción, arrastrándolo mediante un exceso de acetileno o aumentando

do la volatilidad del producto por reducción de la presión.

40.- Usando un catalizador selectivo para el acetato de vinilo, (11).

Una patente francesa, describe un procedimiento que asegura altos rendimientos de ésteres orgánicos de vinilo. La reacción se lleva a cabo a 70°C. se usa exceso de acetileno y presión reducida, con objeto de manipular grandes volúmenes de gases para arrastrar el acetato de vinilo producido. El catalizador consiste en 4.5% del peso de ácido acético, de acetato mercurico o de una mezcla de éste, HgO y ácido sulfúrico.

Para obtener acetato de vinilo, se encuentra un método en una patente francesa (14), en la que aconseja llevar a cabo la reacción entre 20-60°C., pues a temperaturas mayores se obtienen grandes cantidades de diacetato de etilideno. Aquí también se usa considerable exceso de acetileno con objeto de que el acetato de vinilo sea arrastrado; éste, junto con el ácido acético no reaccionado, que también es arrastrado en parte, se condensan en un doble enfriador. El líquido condensado se destila en una columna, obteniéndose como productos, acetato de vinilo y ácido acético, el último se regresa a la zona de reacción. El catalizador se prepara introduciendo HgO en el acético y precipitando con SO<sub>2</sub> o con oleum. Se obtienen alrededor de 150 Kg. del éster por cada Kg. de HgO.

Una patente estadounidense (15), describe un método similar. Hace uso de un catalizador constituido de: 10 partes de HgO, 100 de ácido acético y 4 de oleum, mezclado a 70-80°C. La reacción se efectúa en exceso de acetileno y a mayor temperatura que la anterior, 80-90°C. El acetato de vinilo se recoge de manera similar y el contenido del vaso de reacción que contiene gran cantidad de diacetato de etilideno, se purifica con acetato de calcio, y

por filtración se elimina el sulfato de calcio formado y demás sustancias sólidas presentes; calentándolo a 100-180°C. se transforma el diacetato de etilideno que contiene en acetaldehído y anhídrido acético.

En lo que se refiere a catalizadores selectivos para el acetato de vinilo, es muy interesante anotar las siguientes patentes estadounidenses:

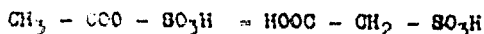
Una que propone utilizar para esta reacción ortofosfato mercuríco (15), preparado, como más adelante se describe; mediante el uso de este catalizador asegura formaciones mínimas de diacetato de etilideno. El ácido ortofosfórico usado para este catalizador, debe ser de 98-100%, con objeto de que contenga la menor proporción posible de otros hidratos superiores que no sean  $P_2O_5 \cdot 3 H_2O$ .

El catalizador se prepara disolviendo  $HgO$  en un gran exceso de ácido acético y precipitando el acetato mercuríco formado a una temperatura no mayor de 80-90°C. con ácido ortofosfórico, con objeto de evitar la formación de meta o pirofosfato. La proporción utilizada generalmente es 3% de  $HgO$  del peso de ácido acético.

Es aconsejable al seguir este método utilizar grandes excesos de acetileno y sacar los gases del reactor mediante un condensador parcial que separe parte del acetato de vinilo usado. — Otra patente estadounidense (17), propone la utilización sulfato férrico para aumentar los rendimientos de acetato de vinilo, anota el uso de 2 a 1.8% respecto al ácido acético, indicando también que esta sal es útil cuando se usa como catalizador la sal de mercurio del ácido acetilsulfúrico (18). Este ácido acetilsulfúrico se prepara por la acción del anhídrido sulfúrico sobre el ácido acético, oleum sobre ácido acético, oleum y anhídrido acético, etc., de tal manera que se evite la formación de agua en la reacción. Usando es-

te precipitador de la sal de mercurio, debe usarse del 1 al 2% de  $\text{HgO}$  y de 1 a 4% de exceso de ácido acetyl sulfúrico.

El ácido acetyl sulfúrico es aconsejable prepararlo a temperaturas inferiores a  $20^{\circ}\text{C}$ ., con objeto de no formar el ácido sulfocético que no es útil en esta catálisis.



Acetilsulfúrico                      Sulfocético

La temperatura para obtener altos rendimientos de acetato de vinilo es de 20 hasta  $60^{\circ}\text{C}$ ..

Algunas otras patentes aconsejan usar una cantidad de anhídrido acético para evitar el agua que se forma en la formación de la sal de mercurio.

Estas son descripciones de procesos en que la reacción se efectúa en la fase líquida. Hay aún otras técnicas en que se usan presiones elevadas, por ejemplo, una patente alemana, (19), que propone verificar la reacción en un autoclave a 5 atm. y  $40-60^{\circ}\text{C}$ ., la presión se eleva mediante la introducción de un gas inerte. Se usan como catalizadores compuestos de Mg, Fe, Zn, Al, B y I, peróxidos orgánicos y anhídridos de ácidos. Una mezcla típica contiene una parte de anhídrido acético, 60 de ácido acético y 26-28 de acetileno seco, que en el reactor y después de varias horas, origina hasta 75 partes de acetato de vinilo.

Es muy importante hacer notar que todos los métodos basados en la acción de acetileno sobre el ácido acético líquido están en contradicción con las condiciones teóricas, pues el acetileno forzado en ácido acético, lógicamente queda rodeado de un exceso de ácido que son condiciones propicias para la formación de diacetato de etilideno. El uso de autoclave, es decir, presión aumentada, no elimina estas condiciones. La aplicación de exceso de acetileno

te precipitador de la sal de mercurio, debe usarse del 1 al 2% de  $\text{HgO}$  y de 1 a 4% de exceso de ácido acetyl sulfúrico.

El ácido acetyl sulfúrico es aconsejable prepararlo a temperaturas inferiores a  $20^{\circ}\text{C}$ ., con objeto de no formar el ácido sulfocético que no es útil en esta catálisis.



Acetilsulfúrico                      Sulfocético

La temperatura para obtener altos rendimientos de acetato de vinilo es de 20 hasta  $60^{\circ}\text{C}$ ..

Algunas otras patentes aconsejan usar una cantidad de anhídrido acético para evitar el agua que se forma en la formación de la sal de mercurio.

Estas son descripciones de procesos en que la reacción se efectúa en la fase líquida. Hay aún otras técnicas en que se usan presiones elevadas, por ejemplo, una patente alemana, (19), que propone verificar la reacción en un autoclave a 5 atm. y  $40-60^{\circ}\text{C}$ ., la presión se eleva mediante la introducción de un gas inerte. Se usan como catalizadores compuestos de  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$  y  $\text{I}$ , peróxidos orgánicos y anhídridos de ácidos. Una mezcla típica contiene una parte de anhídrido acético, 60 de ácido acético y 26-28 de acetileno seco, que en el reactor y después de varias horas, origina hasta 75 partes de acetato de vinilo.

Es muy importante hacer notar que todos los métodos basados en la acción de acetileno sobre el ácido acético líquido están en contradicción con las condiciones teóricas, pues el acetileno forzado en ácido acético, lógicamente queda rodeado de un exceso de ácido que son condiciones propicias para la formación de diacetato de etilideno. El uso de autoclave, es decir, presión aumentada, no elimina estas condiciones. La aplicación de exceso de acetile-

no para retirar el acetato de vinilo de la zona de reacción y la selección de la temperatura y catalizador adecuados para que la reacción de transformación del acetato de vinilo en diacetato de etilideno sea lenta, naturalmente ayudan a nuestro objeto.

**REACCION EN LA FASE VAPOR.**- Los principales métodos están descritos en unas patentes alemanas (20, 22); el éster vinílico se obtiene pasando una mezcla de vapor de ácido acético y acetileno a través de un catalizador calentado a 210-250°C., como catalizadores se utilizan sales de zinc y de cadmio, acetatos y fosfatos y como llevadores del catalizador son útiles el carbón, el carbón activado, la argol de sílice, etc.

En el artículo denominado "Vapor phase syntesis of vinyl acetate" (21), se encuentran los siguientes datos obtenidos de una serie de experiencias:

a).- Temperatura óptima 180-250°C.

b).- Catalizador más eficiente: 1.84-5.72 gramos de acetato de zinc por cada 20 gramos de carbón.

c).- El mejor rendimiento se encontró con la relación de reactivos 1:9 acético a acetileno en peso.

d).- La velocidad de gases óptima fué de 0.018 m/seg.

#### EXPERIMENTACION.

Esta experimentación se hizo únicamente para la reacción en la fase líquida, es decir, acético líquido, acetileno gas.- El equipo utilizado básicamente consistió en un generador de acetileno y un reactor, como a continuación se describe:

1.- Generador de acetileno.- Como se vé en la Fig. 2, se utilizó un matraz de 3000 ml. al cual se le adaptó un embudo de -

Generador y purificador  
de acetileno.

M. SAN VICENTE

TESIS

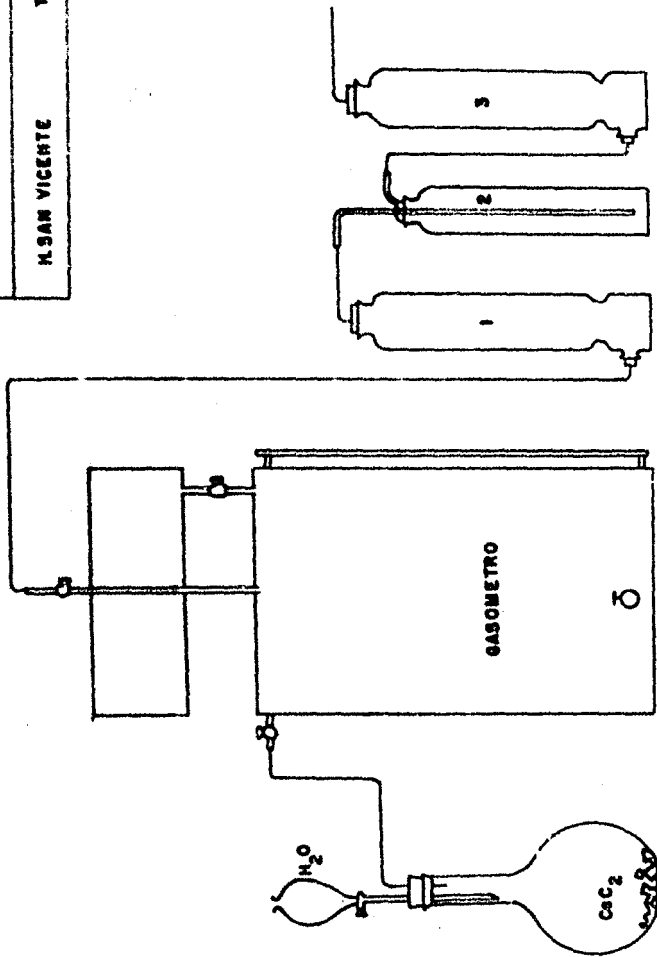


FIG. 2



Generador y purificador  
de acetileno.

H. SAN VICENTE TESIS

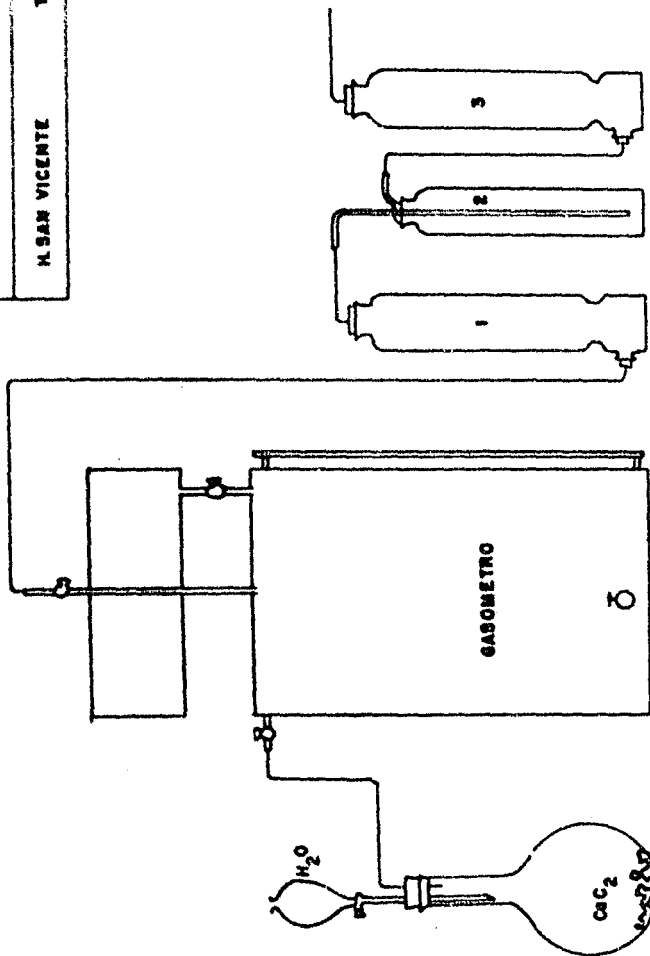


FIG. 2



separación para gotear agua sobre el carburo comercial que se encuentra en el fondo del matraz. Este generador no puede considerarse como de tipo seco, en que el acetileno se desprende con la totalidad de sus impurezas y saturado de agua, también arrastra pequeñas partículas de cal.

El gas obtenido en este generador, fué colocado todas las veces en un gasómetro cuya capacidad de acumulación es de 40 litros de acetileno. Este gas se encontraba a la temperatura de 18°C. saturado de agua y a una presión de 586 mm. de mercurio, y fué purificado mediante una serie de torres como a continuación se describe:

La primera torre, empacada con polvo de piedra pómez, - que pase por 15 mallas el cual se encontraba embebido en la siguiente solución:

25% de dicromato de potasio (comercial)

25% ácido sulfúrico (98% comercial)

50% agua.

La piedra pómez dependiendo de su estado de subdivisión pudo absorber a veces hasta 55% de su peso de la solución anterior, siendo el promedio de 50% de solución.

La segunda torre contenía solución de sosa cáustica, - 50% de sosa cáustica comercial sólida.

La tercera torre se utilizó como secador siendo su empaque de cloruro de calcio en escamas.

La purificación fué controlada por medio de papel filtro impregnado en soluciones de nitrato de plata y acetato de plomo (método utilizado en plantas alemanas de purificación de acetileno). La humedad de los gases se controló haciendo pasar éstos en un tubo "U" lleno de sulfato de cobre anhidro y pulverizado. Se pudo pro-

separación para gotear agua sobre el carburo comercial que se encontraba en el fondo del matraz. Este generador se puede considerar como de tipo seco, en que el acetileno se desprende con la totalidad de sus impurezas y saturado de agua, también arrastra pequeñas partículas de cal.

El gas obtenido en este generador, fué colocado todas las veces en un gasómetro cuya capacidad de acumulación es de 40 litros de acetileno. Este gas se encontraba a la temperatura de 18°C. saturado de agua y a una presión de 506 mm. de mercurio, y fué purificado mediante una serie de torres como a continuación se describe:

La primera torre, empacada con polvo de piedra pómez, — que pase por 15 mallas el cual se encontraba embebido en la siguiente solución:

25% de dicromato de potasio (comercial)

25% ácido sulfúrico (98% comercial)

50% agua.

La piedra pómez dependiendo de su estado de subdivisión pudo absorber a veces hasta 55% de su peso de la solución anterior, siendo el promedio de 50% de solución.

La segunda torre contenía solución de sosa cáustica, — 50% de sosa cáustica comercial sólida.

La tercera torre se utilizó como secador siendo su empaque de cloruro de calcio en escamas.

La purificación fué controlada por medio de papel filtro impregnado en soluciones de nitrato de plata y acetato de plomo (método utilizado en plantas alemanas de purificación de acetileno). La humedad de los gases se controló haciendo pasar éstos en un tubo "U" lleno de sulfato de cobre anhidro y pulverizado. Se pudo pro—

bar que cuando los gases estaban húmedos azuleaban las primeras cam-  
pas de sulfato de cobre con las que se ponían en contacto.

Dimensiones del equipo de laboratorio, (ver figura) para la purificación de acetileno.

Absorbador de mezcla crómica      Área transversal      0.196 dm<sup>2</sup>.  
altura de empaque      20      cm.

50 % Piedra pómez

12.5% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

12.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

25 % H<sub>2</sub>O

Lavador de sosa cáustica      altura de líquido      10      cm.

Solución NaOH 50%.

Secador de cloruro de calcio      Área transversal      0.196 dm<sup>2</sup>.  
altura de empaque      20      cm.

Cloruro de calcio comercial.

En el aparato anterior se hicieron las siguientes experiencias:

TABLA NUMERO 7.

EXP. No.	TIEMPO PARA VACIAR EL GASOMETRO. (Minutos)	VELOCIDAD DE LOS GASES EN LAS TORRES 1 y 3 (m/min.)	REACCIONES AL AgNO <sub>3</sub> Y AL ACETATO DE Pb.	REACCION AL TUBO DE SULFATO DE COBRE
1	65	0.315	nula	nula
2	23	0.89	"	"
3	19	1.10	"	"

La pureza para el acetileno que da reacciones negativas con los anteriores reactivos es en promedio la siguiente:



Acetileno	94.5 %
Fosfina monou de	0.001%
Acido sulfhídrico menos de	0.001%

Las experiencias se hicieron para las velocidades anteriores, pues la última es la mayor velocidad de descarga del acumulador.

20.- REACTOR.— Como se ve en la Fig. 3, el reactor consta de un matraz de tres bocas de 1000 ml. de capacidad, provisto de los siguientes aditamentos:

Un dispositivo para burbujear acetileno (2).

Un termómetro - 10 a 110°C. (1).

Un manómetro diferencial de mercurio (4).

Un agitador mecánico (3), y

Un tubo para la salida de gases (5).

Los gases que escapaban del reactor, se pasaron por un condensador (6), al que se le hacía circular una mezcla de sal y agua enfriada con hielo. Las temperaturas de entrada y salida del agua fueron en promedio - 3 y 0°C. respectivamente. El condensador se encontraba adaptado mediante una válvula de tres pasos (10) para recoger el condensado separadamente (8) o para retornarlo a la olla de reacción. Todo el reactor se encontraba sumergido en un baño (9).

DESTILADOR.— Consistía este aparato de un matraz utilizado como hervidor, una columna rectificadora de 15 cm. de altura, empacada con pedacitos de porcelana, de un tamaño promedio de 3 mm., provista de un termómetro; por último, un refrigerante.

Reactor.

H. SAN VICENTE TESIS

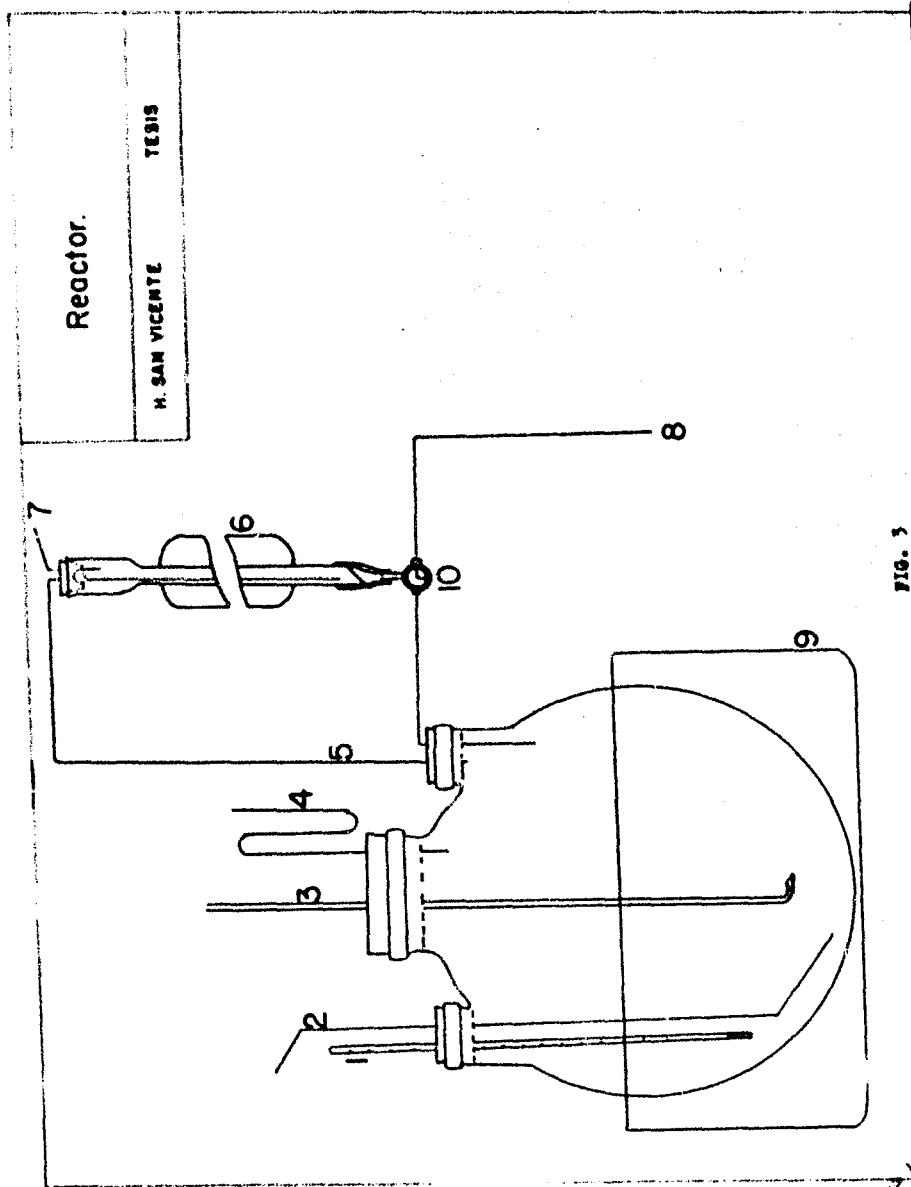


FIG. 3



QUIMICA

## EXPERIENCIAS CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR.

Materialos usados y sus caracteristicas:

Acido acético glacial,	punto de solidificación	15°C.
	Contenido de acético	99%
	Densidad	1.049
Oxido Mercurico	Químicamente puro	
Acido sulfúrico	Químicamente puro	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -	98.5%
	Densidad -	1.835 a 20°C.
Acetileno	Purificado en el equipo anterior.	

Se colocaron 600 g. de ácido acético glacial en el matraz agregándole 2% de su peso de óxido mercurico, precipitando el acetato de mercurio formado con ácido sulfúrico, agregando, además, 2% del peso de ácido acético de exceso de ácido.

La precipitación fué hecha a 70-80°C. agitando constantemente.

Carga del reactor:

ácido acético	100 %	594 g	9.90 gmol
óxido mercurico	100 %	12 g	0.0553 gmol
ácido sulfúrico para precipitar	100 %	5.42 g	0.0553 gmol
ácido sulfúrico para exceso	100 %	12 g	0.1225 gmol
Total de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 %	<u>17.42 g</u>	
ácido sulfúrico	98.5%	17.7 g	

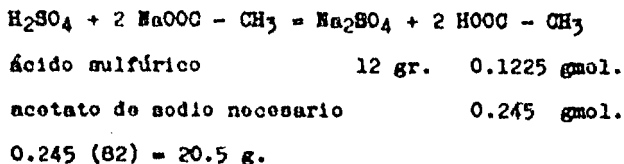
La anterior mezcla fué tratada con acetileno purificado durante una hora, pasando aproximadamente dos litros de éste por — min., la temperatura de trabajo fué de 70°C. El exceso de acetileno, después de condensarle los vapores arrastrados, recorrió apar-

ta, fué desechado por falta de medios para recircularle.

En el contenido de la olla de reacción se neutralizó el ácido sulfúrico libre, con acetato de sodio anhídrido se separó la solución del precipitado y se destiló.

El contenido del matríz del condensador se destiló por separado.

Cálculo del acetato de sodio requerido para combinarse con el exceso de ácido sulfúrico:



Se pusieron 30 gramos para asegurar un exceso.

#### RESULTADOS.

La porción condensada de los gases fué de 30 cc. de un líquido que al ser destilado, no contenía fracción alguna que destilara a la temperatura del acetato de vinilo, sin embargo una porción de este líquido decoloró el agua de bromo, cosa que pudo ser debida a la presencia del éster vinílico.

El contenido del reactor, después de filtrado, se le agregó 0.1% de una solución de hidroquinona en ácido acético, 10% hidroquinona, para evitar polimerizaciones del acetato de vinilo.

De esta porción destiló la primera fracción entre 105 y 115°C., siendo ácido acético (480 gr.). El residuo fué de 85 g., pesado por diferencia.

En el residuo de la destilación, tenemos:

SOLIDOS	0.122 g/mol. de sulfato de sodio = 17.3 g.	
	0.122 g/mol. de acetato de sodio = 10.0 g.	
		<u>27.3 g.</u>
LIQUIDOS	por diferencia	<u>57.7 g.</u>
		85.0 g.

Suponiendo que todo el residuo está constituido por diacetato de etilideno, tenemos:

Diacetato de etilideno 57.7 g. = 0.395 g/mol.

Basados en los anteriores datos, tenemos los siguientes rendimientos:

Acido acético reaccionado, % del total	7.9
Acetato de vinilo, % del acético reaccionado	0.0
Diacetato de etilideno, % del acético reaccionado	100.0
Acido acético encontrado, reaccionado más recuperado, % del total	94.5

De igual manera que la anterior, se hizo una nueva experiencia, la modificación básica consistió en:

Un mayor tiempo de reacción, 3 horas; la velocidad del acetileno fué ligeramente mayor que en la anterior experiencia en promedio 2.3 lts. por minuto; la temperatura en este caso se mantuvo entre los límites 60-63°C., pues a menores temperaturas se evita la formación de diacetato de etilideno.

### RESULTADOS.

Condensado, 90 g.; a este condensado después de agregarle 0.01% de hidroquinona, se le destiló en un pequeño matraz con una columna rectificadora de 15 cm. de altura, empacada con pedacitos de porcelana, la fracción destilada entre 65 y 70 C. fué de 2 -

gramos. El residuo fué juntado con el contenido total de la olla, despues de haber sido purificado con acetato de sodio anhidro. Al destilar el contenido total de la olla de reaccion se obtuvieron — las siguientes fracciones:

de 65 a 72°C	10 g
de 105 a 115°C	477 g
Residuo	96 g

Resumiendo tenemos:

Acetato de vinilo	12 g	0.14 g/mol
Diacetato de etilideno	69 g	0.47 g/mol
Acido acético reaccionado	65 g	1.08 g/mol
Acido acético recuperado	477 g	7.95 g/mol

Rendimientos:

Acido acético reaccionado, % del total	11.6
Acetato de vinilo, % del ácido reaccionado	13.0
Diacetato de etilideno, % del ácido reaccionado	87.0
Acido acético encontrado, reaccionado más recuperado, % del total	91.0

De las anteriores experiencias deducimos que el porcentaje de conversión es muy bajo y la velocidad de reacción muy pequeña y como ya proveíamos el catalizador no es adecuado para esta reacción, pues como notamos de los rendimientos relativos de acetato de vinilo y diacetato de etilideno, siempre se obtiene un alto porcentaje del segundo. Este catalizador es apropiado para obtener diacetato de etilideno.

También es de notarse en las anteriores experiencias — que la velocidad del acetileno no fué suficiente para arrastrar el acetato de vinilo formado.

**EXPERIENCIAS HECHAS CON LA SAL DE MERCURIO DEL ACIDO ORTOFOSFORICO-COMO CATALIZADOR.**

En esta nueva serie de experiencias se tomaron en cuenta los siguientes factores: La temperatura de trabajo se redujo — con objeto de asegurar formaciones mínimas de diacetato de etilideno, se evitó la presencia de agua que interfiere la reacción. El ácido fosfórico usado fué químicamente puro de 85% de  $H_3PO_4$  densidad 1.834, la precipitación de la sal de mercurio fué hecha a 60°0— para evitar la formación de los ácidos meta o piro fosfóricos.

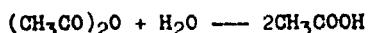
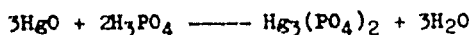
Las siguientes experiencias fueron hechas con 600 g de ácido acético cada una, operando a distintas temperaturas pero en ningún caso separando los condensados, sino regresándolos a la olla de reacción.

Catalizador 3% de  $HgO$ , 1.5% del peso de acético de exceso de ácido fosfórico. Anhídrido acético, suficiente para reaccionar con el agua presente.

Balanco de materiales:

Acido acético glacial	600	g	Acético	594	g	9.9	gmol
			Agua	6	g	0.333	gmol
Oxido mercurico	18	g	$HgO$	18	g	0.083	gmol
Acido fosfórico 85%	17	g	$H_3PO_4$	14.45	g	0.146	gmol
			$H_2O$	2.55	g	0.144	gmol
Anhídrido acético	56.6	g	Anhidr.	56.6	g	0.579	gmol

En la anterior mezcla se efectúan las siguientes reacciones:



Quedándonos la siguiente composición:

Acido acético	657 g	10.952 g/mol
Acido fosfórico libre	9 g	0.092 g/mol
Ortofosfato mercurico	24.9 g	0.028 g/mol
Anhídrido acético	5.2 g	0.053 g/mol

A esta mezcla se le hizo reaccionar con acetileno como en la siguiente tabla se indica. Al final de todos los casos se destruyó el ácido mineral libre con acetato de sodio anhidro. La destilación se hizo en presencia de 0.01% de hidroquinona.

El acetato de sodio necesario para destruir el ácido fosfórico libre es:  $0.092 (3) = 0.276 \text{ g/mol} = 22.6 \text{ g}$  de acetato de sodio, poniéndose 30 para asegurar un exceso.

Los sólidos que se encontrarán en la solución final, — después de haber filtrado el fosfato de mercurio serán:

Fosfato trisódico	0.0918 g/mol	15.05 g
Acetato de sodio		7.4 g
Total		<u>22.45 g</u>

### RESULTADOS:

Experimento No.	Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)	Acetileno por cada litro	Acido— acetico— reactivo (g)	Porcentaje de acetileno (a las 100 partes)	Acetileno de estado (a las 100 partes)	Acido acetico concentrado (recuperado por destilación)
1	60 a 70	100	170	66.0	11.5	21.5	91
2	80 a 90	125	200	80.1	13.2	25	95
3	95 a 100	150	200	9.2	15.0	30	95
4	115 a 120	175	200	1.2	0.2	35	95

De estos datos se puede deducir que la reacción catalizada con ortofosfato mercurico es lenta aún a temperaturas mayores, la formación de diacetato de etilideno y breas casi se puede considerar nula pues el pequeño porcentaje obtenido, bien puede ser ácido acético ya que las últimas porciones de acético eran muy difíciles de destilar, ya que se formaba una solución muy concentrada de

las sales residuales en las últimas porciones por destilar.

**EXPERIENCIAS HECHAS CON LA SAL DE MERCURIO DEL ACIDO ACETIL SULFURICO COMO CATALIZADOR.**

Las siguientes experiencias fueron hechas de acuerdo — con las patentes estadounidenses (17, 18). La principal innovación es el uso del ácido acetilsulfúrico,  $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ , como agente precipitante para la sal de mercurio.

Al preparar este ácido, cosa que se hizo a partir de — oleum, anhídrido acético y ácido acético, se evitaron las temperaturas mayores de  $70^\circ\text{C}$ , pues como se dijo anteriormente a mayores temperaturas se convierte en ácido sulfonacético, que no es útil para — catalizar. La reacción se hizo lentamente y enfriando.

Preparación del ácido acetilsulfúrico.— Se efectuó la — reacción, dejando gotear lentamente el oleum sobre el anhídrido acético, agitando y enfriando con hielo.

Se usaron oleum de 20% y anhídrido acético 98%.

Balace de materiales para la reacción: Baso 1 mol de  $\text{SO}_3$ .

**REACTANTES:**

Oleum, 20% $\text{SO}_3$	93.8 g	$\text{SO}_3$	80 g	1.00 gmol
		$\text{H}_2\text{O}$	13.8 g	0.765 gmol
Anhídrido 98%	79.5 g	Anhidr.	78.0 g	0.765 gmol
		Acético	1.5 g	0.025 gmol
			<u>173.3 g</u>	

**PRODUCTOS:**

Acido acetilsulfúrico	1.00 gmol	140.0 g	81%
Acido acético	0.553 gmol	<u>33.3 g</u>	19%
		173.3 g	

La anterior mezcla queda en forma de un líquido ligeramente oscuro de consistencia viscosa, con objeto de hacerlo más fácilmente manejable, se diluyó con ácido acético, hasta 50% de acetilsulfúrico.

En las siguientes experiencias, se utilizó 3% de HgO dado como porcentaje del ácido acético inicial. La solución del óxido mercuríco en acético se calentó hasta 60°C y entonces se hizo la precipitación poniendo un 2% de exceso de acetilsulfúrico, dado como porcentaje del total de ácido acético inicialmente presente.

A continuación incluimos el balance de materiales para la reacción de precipitación del cau alizador y neutralización del agua formada.

Acido acético	600 g	{ 99% CH <sub>3</sub> COOH	9.900 gmol	594 g
		{ 1% H <sub>2</sub> O	0.333 "	6 g
Oxido Mercuríco	18 g	100% HgO	0.083 "	18 g
Acetilsulfúrico	70.8 g	{ 50% CH <sub>3</sub> COOSO <sub>3</sub> H	0.252 "	35.4 g
		{ 50% CH <sub>3</sub> COOH	0.590 "	35.4 g
Anhídrido acético	43.8 g	{ 97% (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	0.416 "	42.5 g
		{ 3% CH <sub>3</sub> COOH	0.022 "	1.3 g
		TOTAL		<u>732.6 g</u>

La composición final después de efectuadas las reacciones correspondientes, es la siguiente:

Acido acético	11.345 gmol	680.7 g
Acetil sulfato mercuríco	0.083 gmol	39.7 g
Acido acetilsulfúrico libre	0.086 gmol	<u>12.0 g</u>
TOTAL		732.4 g

Para las experiencias siguientes, la anterior mezcla se hizo igual todas las veces. El acetileno purificado fué pasado a velocidades en las que era casi completa su absorción. Las temperaturas se mantuvieron lo más bajas posibles, como lo aconsejan las patentes mencionadas anteriormente, el límite de temperatura fué en su caso el punto de solidificación de la mezcla reaccionante, el cual fué bajando según se completaba la reacción. Los tiempos de las experiencias fueron en la mayor parte de los casos muy sobrados, pues controlando el aumento de peso del recipiente usado como reactor, se notó que los aumentos de peso sucedían durante la primera hora sólo, más tarde eran muy lentos y algunas veces acusaba la balanza una pérdida de peso cuando el líquido que era arrastrado por los gases era más que el acetileno fijado, momento en el cual se detenía la reacción.

#### RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS ANTERIORES.

En esta experimentación deben hacerse notar las siguientes características: falta de estudiar la influencia de una gran serie de factores, como son, el contenido de catalizador, exceso de ácido mineral, exceso de anhídrido acético, influencia de algunos agentes como los cromatos, sulfato férrico; etc., pero con los elementos de que se disponía, hubiera sido difícil o inexacto tratar de cuantear la influencia de cada uno de estos factores; se prefirió planear esta experimentación para una planta piloto en la que sea fácil controlar todas las variables posibles y poder tener datos fehacientes para el diseño de una unidad industrial.

De una serie de 18 experiencias, se seleccionaron las -

siguientes como representativas:

Influencia del tiempo de reacción en el completamiento de la reacción y en la cantidad de acetato de vinilo formado:

Exp. No.	Tiempo Min.	Aumento de peso en gramos.	% acetato de vinilo del acético total.	Temperatura °C.
1	120	55	20.5	17 a 13
2	150	60	26.4	17 a 10
3	180	62	28.0	17 a 10
4	240	69	31.8	17 a 9
5	240	65	29.0	17 a 10
6	300	66	30.3	17 a 11

De lo anterior y aproximadamente se deduce que a las condiciones anotadas la reacción se completa cerca de los 240 minutos después de iniciar el paso del acetileno, a tiempos mayores inclusive no nota una disminución en el peso debido a que el acetileno que no reacciona arrastra principalmente el acetato de vinilo presente.

Efecto de la temperatura.

Las tres siguientes experiencias, en donde la temperatura fué variada, fueron también seleccionadas del grupo inicial.

Exp. No.	Tiempo min.	% acetato de vinilo del acético total.	% acetato de vinilo del acético total.	Temperatura °C.	Añadido de acetato de vinilo recuperado % del inicial.
7	240	25.0	4.0	17 a 10	97.00
8	30	11.0	11.0	17	41
9	15	1.0	1.0	17	100

De lo anterior deducimos que a mayores temperaturas, la formación de diacetato de etilideno aumenta rápidamente y la pérdi-

da por arrastre de vapores con el acetileno excedente es también — elevada con la temperatura.

De las anteriores experiencias, escogimos la número 7 — para hacer la utilización del equipo de la planta piloto, las condiciones de trabajo son:

1.- Catalizador, composición como anteriormente se detalla.

2.- Temperatura inicial 17°C, final cerca de 10°C.

3.- Tiempo de paso del acetileno 240 minutos.

4.- Rendimientos probables:

Acetato de vinilo % del ácido inicial = 30%

Diacetato de etilideno % " " = 4%

Acético recuperado % " " = 87%

---

## C A P I T U L O   I V .

### C A L C U L O   D E L   E Q U I P O .

Como se vé en el esquema adjunto (Fig. 4) el equipo básicamente consiste de las siguientes partes:

- 1.- Un generador de acetileno.
- 2.- Un equipo purificador para el acetileno.
- 3.- Un reactor para verificar la reacción entre el ácido acético y el acetileno.
- 4.- Un tanque para separar por decantación el catalizador.
- 5.- Un tanque para almacenar el producto del decantador.
- 6.- Un destilador simple para separar las sales disueltas de los líquidos.
- 7.- Un enfriador para los vapores del aparato anterior.
- 8.- Una columna de rectificación.
- 9.- Un enfriador para el producto.
- 10.- Tanques.
- 11.- Caldera.

Esta unidad piloto a falta de datos para establecer una

capacidad dada, se diseñará para la producción de 20 toneladas de acetato de vinilo de 99.5% de pureza, al mes; trabajando 25 días efectivos cada mes y 16 horas diarias

### BALANCE DE MATERIALES.

La producción de 20,000 kilogramos al mes, durante 25 días efectivos, requiere la elaboración de 800 kilogramos/día de acetato de vinilo 99.5%.

$$\frac{800}{86} = 9.3 \text{ Kg/mol/día}$$

En el reactor se trabajará de manera intermitente, haciendo las siguientes operaciones.

a).- Carga y precipitación del catalizador	60'
b).- Reacción de fijación de acetileno	240'
c).- Vaciado	<u>15'</u>
	315' = 5.25 ha.

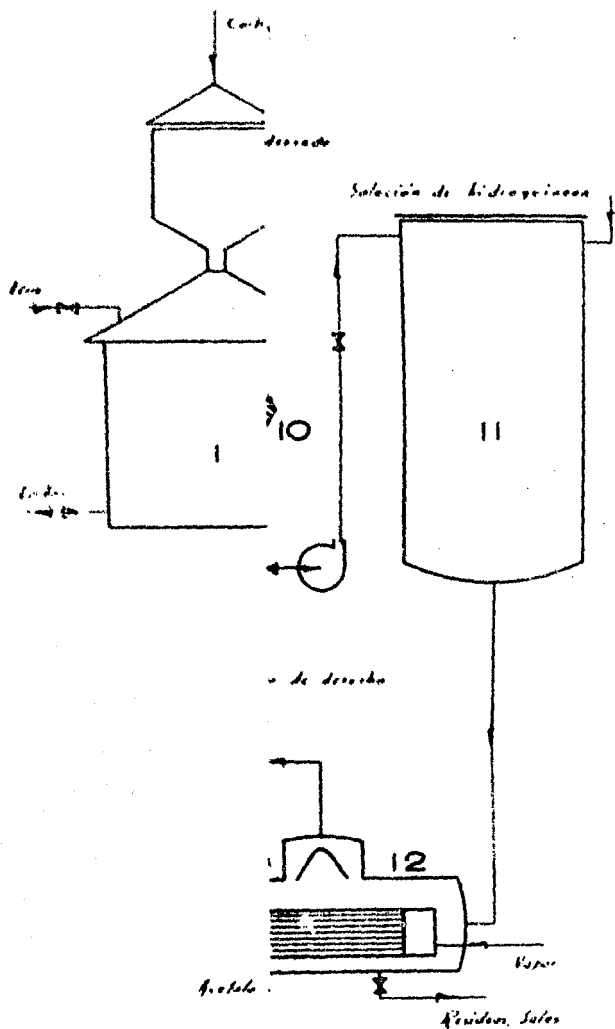
Durante un día de trabajo de 16 horas se podrán efectuar tres ciclos, así que en cada ciclo se deberán producir 3.1 Kg/mol de acetato de vinilo.

De acuerdo con la experimentación la conversión dada en porcentaje del total de ácido acético presente será:

29.9 %	acetato de vinilo.
4.07 %	diacetato de etilideno.
53.07 %	ácido acético no reaccionado, recuperable.
<u>12.96 %</u>	pérdidas.
100.00 %	

Para obtener 3.1 Kg/mol de acetato de vinilo, habrá que poner en el reactor:

# DIAGRAMACION



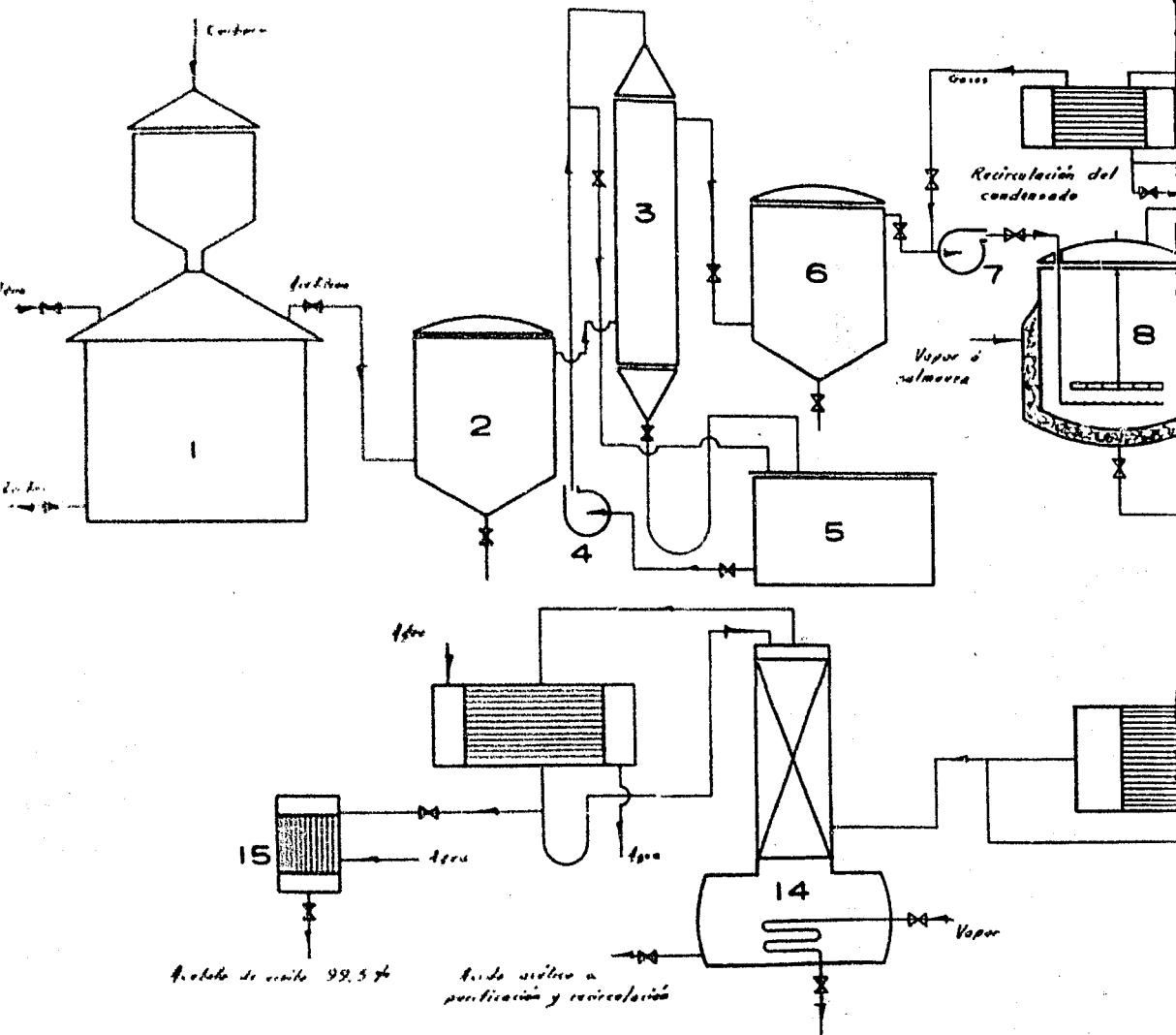
- 1 Generador acet
- 2 Purificador de n
- 3 Columna de abs
- 4 Bomba de recirc
- 5 Tanque para sol

HORACIO SAN VICENTE  
TEBIS PROFESIONAL



QUIMICA

# DIAGRAMA DE FLUJO DE PLANTA PILOTO DE ACETATO DE VINILO



- 1 Generador acetileno
- 2 Purificador de mezcla crómica
- 3 Columna de absorción
- 4 Bomba de recirculación
- 5 Tanque para solución de sosa

- 6 Secador
- 7 Ventilador
- 8 Reactor "PFAULDER"
- 9 Tanque decantador
- 10 Agitador

- 11 Tanque de almacenamiento
- 12 Destilador simple
- 13 Enfriador
- 14 Columna de rectificación
- 15 Enfriador del producto



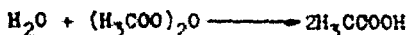


$$\frac{3.1 (100)}{29.9} = 10.32 \text{ Kgmol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Carga del Reactor:

Acido acético	{	99% $\text{CH}_3\text{COOH}$	544.5 Kg	9.090 Kgmol	550 Kg
		1% $\text{H}_2\text{O}$	5.5 "	0.305 "	
Oxido Mercurico		100% $\text{HgO}$	16.5 "	0.076 "	16.5 "
Acido acetilsulfúrico	{	50% $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$	32.3 "	0.231 "	64.6 "
		50% $\text{CH}_3\text{COOH}$	32.3 "	0.538 "	
Anhídrido acético	{	97% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	38.02 "	0.381 "	39.2 "
		3% $\text{CH}_3\text{COOH}$	1.18 "	0.019 "	
Peso total de la carga:					<u>670.3 Kg</u>

Después de haberse efectuado las siguientes reacciones:



Tenemos la siguiente mezcla:

Acido acético:

del Acido acético	9.090 Kgmol	544.5 Kg	
del anhídrido acético	0.762 "	45.0 "	
con el anhídrido acético	0.019 "	1.18 "	
con el acetilsulfúrico	0.538 "	32.3 "	
	<u>10.409 Kgmol</u>		<u>622.08 Kg</u>
Acetil sulfato mercurico	0.076 "		36.40 "
Acido acetil sulfúrico libre	0.079 "		<u>11.00 "</u>
		Peso Total	<u>670.38 Kg</u>

Entran 670.3 Kg, después de reaccionar, según los cálculos tenemos 670.38 Kg que básicamente es la misma cantidad, de lo -

cual deducimos que el balance es correcto.

**BALANCE DE MATERIALES PARA LA REACCION.**

Composición inicial	Ácido acético	10.4	Kgmol	623.0 Kg
	acetil sulfato mercurico	0.076	"	36.4 "
	Ácido acetil-sulfúrico	0.079	"	11.0 "
				<hr/> 670.4 Kg

Según los datos experimentales obtenidos, sabemos que - del total de ácido acético presente, al reaccionar con el acetileno 29.9% se transforma en acetato de vinilo y 4.1% en diacetato de etilideno, según las siguientes reacciones:



Por tanto la composición final de la carga del reactor será:

Acetato de vinilo	3.12	Kgmol	268.0 Kg
Diacetato de etilideno	0.212	"	30.9 "
Ácido acético no reaccionado	6.860	"	411.0 "
Acetilsulfato mercurico	0.076	"	36.4 "
Ácido acetilsulfúrico libre	0.079	"	11.0 "
			<hr/> 757.3 Kg

Peso de la carga final 757.3 Kg

El acetileno necesario para efectuar la reacción, será:

Para formar el acetato de vi

nilo

3.120 Kgmol

Para formar el diacetato de

etilideno

0.212 "

Acetileno fijado

---

3.332 Kgmol = 86.6 Kg

Entra:

Carga inicial (según anterior detalle) 670.4 Kg.

Acetileno fijado 86.6 Kg.

TOTAL 757.0 Kg.

Salvo:

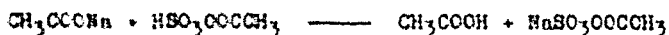
Carga final (según anterior detalle) 757.3 Kg.

TOTAL 757.3 Kg.

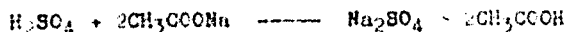
Una vez efectuada la reacción, el producto del reactor se pasará al tanque de neutralización del ácido mineral y decantador del líquido libre de la sal de mercurio usada como catalizador.

De los 757.3 Kg que es la carga final del reactor y cuya composición se anota anteriormente, habrá que separar por decantación 0.076 Kg/mol de acetilsulfato mercurico y neutralizar con acetato de sodio anhidro 0.079 Kg/mol de ácido acetilsulfúrico libre.

La reacción más probable que será la tomada en cuenta - para los cálculos posteriores es:



Sin embargo para asegurar un exceso suficiente de acetato de sodio, ya que la presencia de un ácido mineral nos convertiría el acetato de vinilo en diacetato de etilideno durante el calentamiento que sufrirá la solución durante la destilación, también - puede este ácido catalizar la reacción de polimerización del acetato de vinilo, debido a su carácter oxidante aparte de las complicaciones que implica el hecho de manejar una solución que contenga un material tan corrosivo como lo es este ácido. Para evitar estas dificultades supondremos que la reacción que se efectúa es la siguiente:



SO<sub>2</sub> presente = 0.079 Kgmol, que corresponden a 0.079 —  
Kgmol de ácido sulfúrico.

El acetato de sodio necesario será, poniendo aún un 10%  
de exceso:

$$0.079 (2) (1.1) = 0.174 \text{ Kgmol} = 14.3 \text{ Kg}$$

Entra:

Producto del reactor	757.3 Kg
Acetato de sodio	<u>14.3 Kg</u>
<b>TOTAL</b>	<b>771.6 Kg</b>

Salen:

-Solución.

Acetato de vinilo	3.120 Kgmol	268.0 Kg
Diacetato de etilideno	0.212 "	30.9 "
Acido acético	6.939 "	416.0 "
Acetil sulfato de sodio	0.079 "	12.8 "
Acetato de sodio	0.095 "	7.8 "

-Sólidos.

Acetil sulfato mercurico	0.076 Kgmol	<u>36.4 Kg</u>
<b>TOTAL</b>		<b>771.9 Kg</b>

Al tanque de almacenamiento, entrará 3 veces al día la-  
solución anterior, producto del tanque sedimentador. Se le agrega-  
rá aquí mismo el estabilizador 0.1% de una solución al 10% de hidro-  
quinona en ácido acético. Así que para un día de operación entrará  
a este tanque lo siguiente:

Acetato de vinilo	9.360 Kgmol	804.0 Kg
Acido acético libre	20.817 "	1 248.0 "
Diacetato de etilideno	0.636 "	92.7 "
Acetil sulfato de sodio	0.237 "	38.4 "
Acetato de sodio	0.285 "	<u>23.4 "</u>
<b>30.813 Kgmol</b>		<b>2 206.5 Kg</b>

Esta mezcla entrará a un destilador simple (evaporador), para que sean evaporadas las sales disueltas y los vapores de este aparato se alimentarán a una columna de rectificación.

#### 1.- GENERADOR DE ACETILENO.

Como vemos en el anterior balance de materiales, el acetileno fijado durante un día de operación es 9.93 Kgmol o sean 258-Kg. A falta de datos concretos suponemos que la eficiencia en la fijación de este compuesto sea de 90%, así que la cantidad por generar será de:

$$\frac{258}{0.90} = 287 \text{ Kg}$$

Datos para el diseño de este equipo.-

a).- Capacidad de generación, 287 Kg/día de trabajo.

b).- El tiempo de trabajo diario, será durante el período de absorción del acetileno, 4 horas durante 3 operaciones, 12 horas en total.

c).- Tipo, húmedo que es el apropiado para pequeñas capacidades. De baja presión, 1 libra por pulgada cuadrada manométrica.

Basándose en un factor empírico de seguridad en el funcionamiento de estos equipos, establecido por los Underwriters Laboratories (U), se necesita para cada pie cúbico de acetileno generado por hora, una capacidad de un galón de agua en el tanque y de una libra de carburo en la tolva que lo contenga.

La capacidad de generación dada como vol/tiempo es la siguiente, (volumen en condiciones estándar):

$$\frac{23.9(2.2)(359)}{26} = 727 \text{ pie}^3/\text{hr.}$$

Tendremos por tanto un generador 727 veces más grande - que la unidad. El tanque sólo estará lleno de agua hasta el 75% de su capacidad, por lo que la capacidad total será de:

$$\frac{727}{0.75} = 967 \text{ glo.}$$

Características del generador:

Volumen del tanque	967 glo	3,660 lt
Capacidad de la tolva de carburo	727 lb	330 Kg
Capacidad de generación	227 pie <sup>3</sup> /hr	20,600 lt/hr
Materia! de construcción	fierro dulce	

Aditamentos necesarios:

a).- Válvula para regular la caída de carburo al agua, - sensible a la presión para mantener una presión de 1 libra por pulgada cuadrada manométrica en el interior del aparato.

b).- Válvula para la descarga de lodos.

c).- Agitador manual de paletas, para poner en suspensión los lodos durante la descarga.

d).- Válvula para la descarga de acetileno.

e).- Válvula para la carga de agua.

f).- Termómetro, uno en el espacio de acetileno, el otro en el seno del agua.

g).- Nivel exterior para ver el contenido de agua.

h).- Manómetro.

i).- Válvula de seguridad.

**2.- EQUIPO PURIFICADOR DE ACETILENO.**

Este equipo manejará 23.9 Kg/hr de acetileno, de la siguiente composición promedio:

Acetileno	99.5	% en vol. = % mol.
CO <sub>2</sub>	0.054	"
PH <sub>3</sub>	0.054	"
H <sub>2</sub> S	0.003	"

Saturado de agua a 18°C, 12.3 g. agua/m<sup>3</sup>. gas

Este acetileno deberá ser purificado hasta una composición como a continuación se detalla:

Acetileno	99.5	% en vol. = % mol.
CO <sub>2</sub>	0.001	"
PH <sub>3</sub>	0.001	"
H <sub>2</sub> S	0.001	"

Humedad final no mayor de 3 g. agua/m<sup>3</sup>.

Torre #1.- En esta primera torre se oxidarán las impurezas fosfamina y ácido sulfhídrico hasta los anhídridos de ácido correspondientes, parte de estos productos de la oxidación serán absorbidos por el medio purificante. A falta de datos referentes a los equilibrios entre las impurezas y el absorbente, utilizaremos del dato obtenido durante la experimentación, pudiendo establecer que para iguales condiciones de empuje, temperatura, presión, velocidad, etc. se obtendrán purificaciones similares.

La velocidad máxima del gas en las experiencias hechas en el laboratorio fué de 1.1 m/min encontrándose aceptable la purificación. La velocidad de 1.1 m/min corresponde a una masa velocidad de:

$$V = 1.1 \text{ m/min } (60)(3.05) = 201 \text{ pie/hr}$$

$$G = \frac{VB}{S} = 201 \text{ pie}^3/\text{hr } (\text{pie}^2)$$

Para las condiciones del gas 586 mm Hg de presión, y —

291°K tenemos una densidad de:

$$\rho_1 = \frac{26}{359} \times \frac{273}{291} \times \frac{506}{760} = 0.0524 \text{ lb/pie}^3$$

usando para el anterior cálculo la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{\text{P.M.}}{359} \times \frac{T_0}{T_1} \times \frac{P_1}{P_0}$$

$\rho$  = densidad

P.M. = peso molecular en lb.

359 = volumen molecular en pie<sup>3</sup>/lb mol

T<sub>0</sub> = 273°K

T<sub>1</sub> = temperatura del gas en °K.

P<sub>0</sub> = 760 mm de Hg.

P<sub>1</sub> = presión absoluta del gas en mm de Hg.

$$Q = 201 \times 0.524 = 10.55 \text{ lb/hr (pie}^2\text{)}$$

La unidad de purificación de la planta piloto, manejará

$$23.9 \text{ Kg/hr} = 52.6 \text{ lb/hr.}$$

$$Q = \frac{W}{S}$$

Q = masa velocidad

W = gasto

S = área transversal

$$S = \frac{W}{Q} = \frac{52.6}{10.55} = 4.99 \text{ pie}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{4.99}{\pi/4}} = 2.52 \text{ pie}$$

$$D = 2.52 \text{ pie} = 0.77 \text{ m.}$$

El empaque consistirá en una mezcla de polvo de piedra-pómez y mezcla crómica, que como anteriormente dijimos ređna las si

291°K tenemos una densidad de:

$$\rho_1 = \frac{26}{359} \times \frac{273}{291} \times \frac{506}{760} = 0.0524 \text{ lb/pie}^3$$

usando para el anterior cálculo la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{\text{P.M.}}{359} \times \frac{T_0}{T_1} \times \frac{P_1}{P_0}$$

$\rho$  = densidad

P.M. = peso molecular en lb.

359 = volumen molecular en  $\text{pie}^3/\text{lb mol}$

$T_0$  = 273°K

$T_1$  = temperatura del gas en °K.

$P_0$  = 760 mm de Hg.

$P_1$  = presión absoluta del gas en mm de Hg.

$$G = 201 \times 0.524 = 10.55 \text{ lb/hr (pie}^2\text{)}$$

La unidad de purificación de la planta piloto, manejará

$$23.9 \text{ Kg/hr} = 52.6 \text{ lb/hr.}$$

$$G = \frac{W}{B}$$

$G$  = masa velocidad

$W$  = gasto

$B$  = Área transversal

$$B = \frac{W}{G} = \frac{52.6}{10.55} = 4.99 \text{ pie}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{B}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{4.99}{\pi/4}} = 2.52 \text{ pie}$$

$$D = 2.52 \text{ pie} = 0.77 \text{ m.}$$

El empaque consistirá en una mezcla de polvo de piedra-pómez y mezcla crómica, que como anteriormente dijimos reúna las si

guientes características:

Polvo de piedra pómez que paso por una malla de 15 hilos por pulgada.

Mezcla crómica, 25% sulfúrico comercial, 25% cromato de potasio comercial, 50% agua.

Este empaque se colocará en forma de 2 camas de 10 cm. de altura cada una soportadas por charolas perforadas y con suficiente espacio entre ellas, para poder aumentar la altura de la cama si es necesario.

Es lógico pensar que esta pequeña altura de empaque cubra las necesidades de purificación ya que la masa velocidad de los gases es muy pequeña y la H T U (altura de la unidad de transferencia), es directamente proporcional a la masa velocidad de los gases.

Características de la Torre #1.

a).- Medidas: Diámetro 0.77 m. 2.52 pie  
Altura del empaque 0.20 m. 0.66 pie

b).- Material de construcción, resistente a la mezcla crómica; acero inoxidable 18-8-20.

c).- Flujo del gas de abajo hacia arriba.

d).- Con facilidad para reponer el empaque agotado.

e).- La caída de presión en esta torre se puede estimar en la ecuación 82 de la página 880 del Perry; III Ed. (24).

$$\frac{\Delta P}{L} = b'V + c'V^2$$

$\Delta P$  = Caída de presión en pulg. de agua.

$L$  = Profundidad de la cama.

$V$  = Velocidad del aire  $\text{pie}^3/\text{min}$  ( $\text{pie}^2$ ).

$b'$ ,  $c'$  = Constantes que dependen de la fírmula del empaque.

La ecuación anterior es para empaques de gel de sílice, pero es buena la aproximación que se puede tener para nuestro empaque.

Para empaques de 12-20 mallas.

$$b' = 0.0114, \quad c' = 2.5 \times 10^{-4}$$

Sustituyendo tenemos:

$$\frac{\Delta P}{0.66} = 0.0114 \times 3.35 + 2.5 \times 10^{-4} \times 10.5$$

$$\frac{\Delta P}{0.66} = 0.038 \text{ in. agua.}$$

$$\Delta P = 0.025 \text{ in. agua.}$$

Torre #2.- En esta torre se absorberá el  $\text{CO}_2$  y los anhídridos que formados en la torre #1 no fueron absorbidos totalmente, mediante una solución de sosa.

La composición de la mezcla dada en % mol y suponiendo que en la primera torre no se ha absorbido ningún anhídrido, cosa que nos dá un coeficiente de seguridad, es la siguiente:

$\text{C}_2 \text{H}_2$	99.5	% mol.
$\text{CO}_2$	0.054	"
$\text{F}_2 \text{O}_3$	0.027	"
$\text{SO}_2, \text{SO}_3$	0.003	"

Suponiendo que todos los anhídridos se comportan como el  $\text{CO}_2$ , lo cual es admisible, puesto que en todo caso tienen mayor afinidad por la sosa que el propio  $\text{CO}_2$ .

Composición inicial.

$\text{C}_2 \text{H}_2$	99.5	% mol.
Anhídridos	0.084	"

Composición deseada.

$C_2 H_2$	99.5	% mol.
Anhídrido	0.005	"

El Perry III Ed. propone en la página 703 la ecuación - 38 (2A), para absorciones en donde la concentración del compuesto - por absorber es pequeña y la absorción se efectúa por una reacción- química irreversible y rápida, y por tanto la velocidad de absor- ción está gobernada por la resistencia a la difusión en la fase ga- seosa.

$$N_G = \ln \left( \frac{Y_1}{Y_2} \right)$$

$N_G$  = Número de unidades de transferencia.

$Y_1, Y_2$  = Fracción mol. del compuesto por absorber ini- cial y finalmente.

$$Y_1 = \frac{0.084}{99.584} = 0.00084$$

$$Y_2 = \frac{0.005}{99.580} = 0.00005$$

$$N_G = \ln \frac{0.00084}{0.00005} = 2.3 \log 28.$$

$$N_G = 2.3 (1.45) = 3.35$$

$$N_G = 3.35$$

Altura de la cama,  $H_T = N_G$  (HTU)

Para condiciones similares a las anteriores y usando so- sa 2M, 80 gr/lit, aproximadamente 6%, a la cual se le permite carbo- natarse hasta un 25%, trabajando a 25°C, la altura de la unidad de- transferencia (HTU) es de 2.5 pie, cuando la torre está empacada - con anillos Rasching de 1/2" y una masa velocidad de licor de 1500-

lb/hr (pie<sup>2</sup>).

$$RTU = 2.5 \text{ pie} = 76 \text{ cm.}$$

$$H_T = H_G (RTU)$$

$$H_T = 3.35 (2.5) = 8.4 \text{ pie} = 2.56 \text{ m.}$$

Es usual en este tipo de absorbentes, página 705, (24) - una relación  $\frac{L}{G}$ ; (en donde L = masa velocidad del líquido absorbente, G = masa velocidad de los gases) de 10, por tanto tendremos:

$$L = 1500 \text{ lb/hr (pie}^2\text{) de sección total.}$$

$$G = 150 \text{ lb/hr (pie}^2\text{) de sección total.}$$

El área total de la torre será:

$$S = \frac{W}{G} = \frac{23.9 (2.2)}{150} = 0.35 \text{ pie}^2$$

$$S = 0.35 \text{ pie}^2 = 0.0325 \text{ m}^2.$$

$$\text{Diámetro} = \sqrt{\frac{0.0325}{\pi/4}} = 0.0414 = 0.204 \text{ m.}$$

$$\varnothing = 0.204 \text{ m.} = 8 \text{ pulg.}$$

Para anillos Rasching de 1/2" y L = 1500 tenemos como - G máxima (Fig. 10, página 603, (24)) 600 lb/hr (pie<sup>2</sup>), la torre trabajará a 150 lo cual asegura, que no hay peligro de inundación.

La caída de presión a través de esta torre será, según - Fig. 8 página 601, (24).

0.15" agua/pie o sea:

$$\Delta P = 0.15 \times 8.4 = 1.26" \text{ agua.}$$

El volumen del empaque es:

$$0.35 (8.4) = 2.94 \text{ pie}^3$$

$$2.94 (65 \text{ lb/pie}^3) = 315 \text{ lb de anillos.}$$

Características de la Torre:

Diámetro

0.204 m.

8.05"

Altura del paquete	2.56 m.	8.4 pie
Paquete, anillos Rasching		
de 1/2"		315 lb.
Caudal del líquido, agua		
28 a 25°C	200 Kg/hr	440 lb/hr
Caída de presión		1.3" agua.
Material de construc—		
ción, resistente a la —		
corrosión		Lámina común de hierro.
Bomba para la recircula		
ción de líquido	1/4 HP.	

Torre #3.— En esta torre se hará el secado de los gases, que los supondremos saturados de agua a 25°C, temperatura de trabajo de la torre anterior. La humedad final del gas no debe ser mayor de 3 gramos por metro cúbico. El equipo manejará 23.9 Kg de — gas seco por hora, que es lo mismo que 52.5 lb/hora.

Cálculo de las humedades inicial y final, "y<sub>0</sub>" y "y" — respectivamente:

Volúmen gaseoso del agua a 25°C (77°F), 700 pie<sup>3</sup>/lb, o sea 0.00143 lb agua/pie<sup>3</sup> de gas, como la densidad del gas acetileno a las condiciones de entrada, 25°C, 506 mm de Hg menos la presión — de vapor de agua a la temperatura anterior que es 26 mm de Hg, es — de 0.049 lb/pie<sup>3</sup>, tenemos:

$$y_0 = \frac{0.00143}{0.049} = 0.0292 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

La humedad final debe ser 3 g/m<sup>3</sup> de gas

$$y = \frac{0.000186}{0.049} = 0.0038 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

Lo anterior, en la inteligencia de que:

$$3 \text{ g/in}^3 = \frac{1}{25.31 (0.454)} = 0.000106 \text{ lb/pie}^3$$

El medio absorbente encogido en la gel de sílice, por su gran poder absorbente, baja densidad aparente (40 a 45 lb/pie<sup>3</sup>), estable química, física y térmicamente, número de reactivaciones — ilimitado, etc. El cálculo de esta torre lo haremos utilizando las figuras e indicaciones de las páginas (82 y 83), (24).

Basándonos en que la cantidad de agua por quitar es pequeña comparada con el peso total de gas, podemos establecer que el secado de este gas está controlado casi totalmente por la resistencia que presenta la película gaseosa.

Utilizaremos las siguientes ecuaciones:

$$1) \quad a = \frac{1}{H_d} = 0.703 a_v \left( \frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0.51}$$

$$2) \quad b = \frac{G c}{\rho_g H_d} = 0.79 \frac{G P_g a_v}{\rho_g} \left( \frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0.51}$$

$$3) \quad c = 1.22 P_g$$

En donde:

$\rho_g$	= densidad de la gel de sílice (lb/pie <sup>3</sup> )	40
$\rho_{ga}$	= densidad del gas entrante (lb/pie <sup>3</sup> )	0.049
$G$	= masa velocidad del gas (lb/hr(pie <sup>2</sup> ))	150
$\mu$	= viscosidad del gas (lb/pie(hr))	0.0242
$D_p$	= diámetro de la esfera con la misma área superficial que la partícula —	
	(pie <sup>2</sup> )	0.00919
$a_v$	= área exterior de las partículas —	
	(pie <sup>2</sup> /pie <sup>3</sup> )	284

- $P_v$  = presión de vapor del agua a la temperatura de absorción (atm) 0.0313  
 $t$  = temperatura de absorción ( $^{\circ}F$ ) 77  
 $H_g$  = altura de la unidad de transferencia, cuando la resistencia de la película de gas controla la difusión (pie)

Calculamos ahora las constantes "a", "b", "c", para utilizarlas en las figuras 74 y 75 (p.p. 002 y 003 (24)).

$$a = 25.5$$

$$b = 3.35$$

$$c = 40.2$$

$$d = 0.0352$$

$$\frac{y}{y_0} = 0.13$$

$$t = 12 \text{ horas (tiempo de trabajo de la cama desecante).}$$

la cama desecante).

Con los anteriores datos, en la figura 74 (24), observamos que para dejar como remanente en la corriente de gas el 13% de la humedad inicial ( $\frac{y}{y_0} = 0.13$ ) y para un módulo de tiempo,  $bt$ , de 40.2, debemos tener un valor de 51 para el producto  $ax$ ,  $x$  = altura del empaque desecante, en pies.

$$ax = 51 ; \quad x = \frac{51}{25.5} = 2 \text{ pie} = 61 \text{ cm.}$$

Como los anteriores cálculos están hechos para la misma masa velocidad de la torre anterior,  $G = 150 \text{ lb/pie}^2(\text{hr})$ , el diámetro de la torre será de 20.4 cm, (8.05").

El contenido de agua de la gel de sílice al terminar la operación, lo calculamos mediante un balance de agua:

$$\text{PESO DEL AGUA ENTRANDO} = y_0 (W)(t)$$

- $P_s$  = presión de vapor del agua a la temperatura de absorción (atm) 0.0313  
 $t$  = temperatura de absorción ( $^{\circ}F$ ) 77  
 $H_d$  = altura de la unidad de transferencia, - cuando la resistencia de la película - de gas controla la difusión (pie)

Calculamos ahora las constantes "a", "b", "c", para utilizarlas en las figuras 74 y 75 (p.p. 882 y 883 (24)).

$$a = 25.5$$

$$b = 3.35$$

$$\tau b = 40.2$$

$$c = 0.0352$$

$$\frac{y}{y_0} = 0.13$$

$$\tau = 12 \quad \text{horas (tiempo de trabajo de$$

la cama desecante).

Con los anteriores datos, en la figura 74 (24), observamos que para dejar como remanente en la corriente de gas el 13% de la humedad inicial ( $\frac{y}{y_0} = 0.13$ ) y para un módulo de tiempo,  $\tau b$ , de 40.2, debemos tener un valor de 51 para el producto  $ax$ ,  $x$  = altura del empaque desecante, en pies.

$$ax = 51 ; \quad x = \frac{51}{25.5} = 2 \text{ pie} = 61 \text{ cm.}$$

Como los anteriores cálculos están hechos para la misma masa velocidad de la torre anterior,  $G = 150 \text{ lb/pie}^2(\text{hr})$ , el diámetro de la torre será de 20.4 cm, ( $8.05''$ ).

El contenido de agua de la gas de sílico al terminar la operación, lo calculamos mediante un balance de agua:

$$\text{PESO DEL AGUA ENTRANDO} = y_0 (W)(\tau)$$

En la ecuación anterior  $W$  = gasto de gas en lb de gas -  
seco, por hora.

$$0.0292(23.9)(2.2)(12) = 18.45 \text{ lb de agua.}$$

PESO DEL AGUA SALIENDO =  $y(W)(t)$

$$0.0038(23.9)(2.2)(12) = 2.4 \text{ lb de agua.}$$

De lo anterior vemos que el agua acumulada será:

$$18.45 - 2.4 = 16.05 \text{ lb.}$$

Para separar una libra de agua del desecante en la prác-  
tica son necesarias 2500 Btu, por lo que tenemos:

$$16.05(2500) = 41000 \text{ Btu/día, para regenerar el desecan-}$$

te.

La caída de presión a través de la torre está dada por-  
la ecuación:

$$\frac{\Delta P}{L} = b'V + c'V^2$$

En donde:

$\Delta P$  = caída de presión en pulgadas de agua

$L$  = altura del empaque en pies.

$V$  = velocidad de los gases, en  $\text{pie}^3/\text{min}(\text{pie}^2)$

$b'$ ,  $c'$  = constantes que dependen del tamaño de las par-  
tículas del empaque.

Para este caso tenemos los siguientes valores:

$$L = 2 \text{ pie}$$

$$V = 51 \text{ pie}^3/\text{min}(\text{pie}^2)$$

$$V^2 = 2600$$

$$b' = 0.002$$

$$c' = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\Delta P}{2} = 0.002(51) + 2600(2.2 \times 10^{-5})$$

$\Delta P = 0.32^\circ$  de agua.

Características de la Torre #3.

Diámetro	0.35 pie	0.204 m
Altura del empaque	2.0 pie	0.61 m
Duración de los ciclos		12 hr
Calor para regenerar el desecante	41000 Btu/ciclo	
Empaque	Gel de sílice 6-8 mallas.	
Material de construc— ción	Lámina común.	
Caída de presión	0.32° agua.	

CAIDA DE PRESION TOTAL A TRAVES DE TODO EL EQUIPO PURIFICADOR.— Esta pérdida de presión está dada por la suma de la caída de presión— en los medios purificantes más las caídas de presión en las tube— rías y sus accesorios. Como aún no se tienen datos referentes a la longitud de tuberías y accesorios necesarios, no se podrá calcular— la segunda pérdida de presión, pero basándonos en que la caída de — presión a través de todos los medios purificantes es:

$$\Delta P = 0.025 + 2.1 + 0.32 = 2.5^\circ \text{ de agua.}$$

y la presión de que disponemos a la salida del generador de acetile no es de  $1 \text{ lb/pulg}^2 = 27.7^\circ$  de agua, tendremos:

$$27.7 - 2.5 = 25.2^\circ \text{ de agua,}$$

presión que muy probablemente alcanzará a forzar el gas a través de los ductos y aditamentos, hasta la entrada del ventilador que forza rá el acetileno dentro del reactor.

**3.- REACTOR.**

El trabajo de este aparato, se podrá sintetizar en los—

siguientes procesos:

1.- Carga del ácido acético y el anhídrido acético, disolución del óxido mercurico y calentamiento de la mezcla formada hasta 60°C.

2.- Precipitación de la sal de mercurio del ácido acetil sulfúrico a la temperatura de 60°C.

3.- Enfriamiento a 17°C.

4.- Fijación del acetileno y baja gradual de la temperatura hasta 10°C.

Volúmenes. - El reactor maneja la máxima cantidad de materiales en el proceso 4, al final, en que su contenido es una mezcla de la composición siguiente:

Acetato de vinilo	268	Kg.
Diacetato de etilideno	30.9	"
Acido acético	411	"
Acetil sulfato mercurico	36.4	"
Acido acetil sulfúrico	11	

Como aproximación aceptable, podemos suponer que la solución se comporta como ideal y los volúmenes de sus componentes son aditivos:

Acetato de vinilo	d = 0.934	287 lt
Acido acético	d = 1.050	392 lt
Acido acetil sulfúrico	d = 1.5	7 lt
Acetil sulfato mercurico		
aproximadamente	d = 6.0	6 lt
<b>TOTAL</b>		<b>692 lt</b>

Para asegurar su funcionamiento, el reactor sólo trabajará lleno hasta el 75% de su volumen, por tanto será necesaria una

capacidad mínima de:

$$\frac{692}{0.75} = 922 \text{ lt.}$$

Material de construcción.- Como el reactor va a manejar en determinado momento sales solubles de mercurio, (en el proceso - se formará acetato mercurico), que reaccionarían con el fierro inelástico de las aleaciones; y más tarde manejará soluciones acéticas de claus; basándonos en las tablas de recomendaciones de materiales de construcción, p. 207 y s. s. Chemical Engineering Plant Design, - Wilbrandt (25), decidimos el uso de un reactor vidriado interiormente del tipo de los que fabrica la Pfander, Co., de los varios modelos que tiene nos decidimos por el tipo "EL", de 1136 lts de capacidad, que es lo más cercano al volumen de 922 lts que necesitamos.

Las características del anterior reactor son las siguientes:

Volumen	1136	lt
Diámetro	1.22	m
Profundidad	1.32	m
Superficie de calentamiento	4.65	m <sup>2</sup> = 50 pie <sup>2</sup>

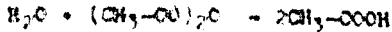
Con objeto de calcular la temperatura y tipos de calentamiento de los medios calentantes o enfriantes y de establecer la capacidad del reactor en lo referente a transmisión de calor, calcularemos las cantidades de calor que hay que agregar o retirar y las velocidades con que se efectuarán estos procesos:

Primer proceso.- Carga del ácido acético y del anhídrido acético a la temperatura ambiente (18°C), disolución del óxido mercurico y elevación de la temperatura de la mezcla hasta 60°C.

En los anteriores pasos se deben tomar en cuenta varias

cantidades de calor:

1.- Calor proveniente de la reacción de hidratación del anhídrido acético. Según el balance de materiales anteriormente hecho, reaccionarán 0.305 Kg/mol de agua según la reacción siguiente:



Para calcular el calor de reacción del anterior cambio químico, haremos uso de los calores de combustión, sabiendo que la suma de los calores de combustión de los reactivos menos la suma de los calores de combustión de los productos es igual al calor de reacción; esto sólo es válido, cuando todos los anteriores calores se toman a la temperatura estándar de 17°C, pero como aproximación los usaremos para la temperatura de 18°C a la cual suponemos se efectúa la reacción.

De la tabla IV, Calores Standar de Combustión, Hougen - and Watson, CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES (26), los calores de combustión para las sustancias que aparecen en la reacción, cuando los productos de la combustión son CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O (l), son los siguientes:

Agua	$\Delta H_c =$	0 Kcal/Kg/mol	= -H <sub>a</sub>
Anhídrido acético	$\Delta H_c =$	431 900	" = -H <sub>b</sub>
Acido acético	$\Delta H_c =$	208 000	" = -H <sub>c</sub>

$$\Delta H_r = 2H_c - H_a - H_b$$

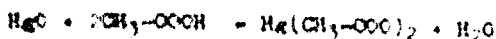
$$\Delta H_r = 416 000 - 431 900 = -15 900 \text{ Kcal/Kg/mol de agua.}$$

$$Q_I = 0.305(-15 900) = -4850 \text{ Kcal} = -19 200 \text{ Btu}$$

$$Q_I = -19 200 \text{ Btu}$$

El signo menos antes de las cantidades de calor significará en todos los casos que el proceso es exotérmico, el signo positivo indicará un proceso endotérmico.

II.- Calor proveniente de la reacción entre el HgO y el ácido acético:



El calor de reacción para el anterior cambio químico lo calcularemos a partir del calor de formación de cada uno de los compuestos incluidos en la reacción, sabiendo que la suma de los calores de formación de los productos, menos la suma de calores de formación de los reactivos nos dá el calor de la reacción.

Oxido mercurico	(n)	$\Delta H_f = - 71\ 600\ \text{Kcal/Kmol} = -H_a$	
Acido acético	(1)	$\Delta H_f = -117\ 400$	" = $-H_b$
Acetato mercurico	(n)	$\Delta H_f = -197\ 100$	" = $-H_c$
Agua	(1)	$\Delta H_f = - 68\ 320$	" = $-H_d$

$$H_r = H_a + 2H_b - H_c - H_d$$

$$H_r = -9\ 020\ \text{Kcal/Kmol de HgO}$$

Reaccionarán 0.076 Kmol de HgO.

$$Q_{II} = -9\ 020(0.076) = -686\ \text{Kcal}$$

$$\underline{Q_{II} = -7\ 720\ \text{Btu}}$$

III.- Neutralización de 0.076 Kmol de agua, de la reacción anterior, con el exceso de anhídrido acético presente. El dato para esta reacción calculado anteriormente es de:  $\Delta H_r = -15\ 900$ -Kcal por cada Kmol de agua desaparecida, por tanto:

$$Q_{III} = 0.076(-15\ 900) = -1\ 210\ \text{Kcal}$$

$$\underline{Q_{III} = -4\ 600\ \text{Btu}}$$

IV.- Calentamiento de la solución hasta 60°C (140°F). -

La solución por calentar tiene una composición como sigue:

Acido acético 9.72 Kmol = 501.5 Kg

Acetato mercurico 0.076 Kmol = 24.2 Kg.

$$Q_{IV} = (W_1 C_{p1} + W_2 C_{p2})(t_2 - t_1)$$

$W_1$	- Peso del ácido acético	585.5	Kg
$W_2$	- Peso del acetato mercurico	24.2	Kg
$C_{p1}$	- Calor específico medio del ácido acético (26 a 95°C)	0.522	Kcal/Kg
$C_{p2}$	- Calor específico estimado del acetato mercurico	0.25	"
$t_1$	- Temperatura inicial	18	°C
$t_2$	- Temperatura final	60	°C
$Q_{IV}$	= $(585.5 \times 0.522 + 24.2 \times 0.25)(60 - 18)$ = 13 020 Kcal		

$$\underline{Q_{IV} = 51\ 800\ Btu}$$

Totalizando tenemos que la cantidad de calor por agrogar durante el proceso primero es:

$$Q_1 = Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV}$$

$$Q_1 = -19\ 200 - 2\ 720 - 4\ 800 + 51\ 800$$

$$Q_1 = 25\ 080\ Btu$$

Segundo proceso. - Precipitación de la sal de mercurio a 60°C, mediante el ácido acético sulfúrico. Como no conocemos el calor de reacción y no disponemos de datos para calcularlo, despreciamos esta cantidad de calor, ya que sólo son 0.076 Kg/mol de HgO los que reaccionan.

$$Q_2 = 0$$

Tercer proceso. - Enfriamiento de la solución hasta 17°C temperatura a la cual se va a empezar a efectuar la adición de acetileno.

La solución en este momento según el anterior balance de materiales tiene una composición como sigue:

Ácido acético 623.0 Kg

Acetil sulfato mercuríco 36.4 "

Ácido acetil sulfúrico 11.0 "

$$Q_3 = (W_1 C_{p1} + W_2 C_{p2} + W_3 C_{p3})(t_2 - t_1)$$

En donde:

$W_1$  = peso del ácido acético = 623.0 Kg

$W_2$  = peso del acetil sulfato -  
mercuríco = 36.4 "

$W_3$  = peso del ácido acetil sul-  
fúrico = 11.0 "

$C_{p1}$  = calor específico ácido —  
acético = 0.522 Kcal/Kg<sup>o</sup>C

$C_{p2}$  = calor específico acetil -  
sulfato mercuríco (aproxí-  
mado) = 0.25 "

$C_{p3}$  = calor específico ácido —  
acetil sulfúrico (aproxí-  
mado) = 0.50 "

$t_2$  = temperatura final = 17 °C

$t_1$  = temperatura inicial = 60 °C

Como ya se anota, por falta de datos se tomaron los ca-  
lores específicos aproximadamente para el acetil sulfato mercuríco-  
y para el ácido acetil sulfúrico, los valores tomados se pueden con-  
siderar conservadores para estas sustancias.

Sustituyendo en la ecuación inicial los anteriores valo-  
res tenemos:

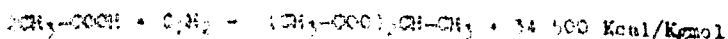
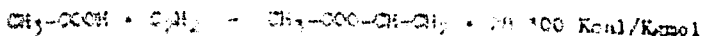
$$Q_3 = (623.0 \times 0.522 + 36.4 \times 0.25 + 11 \times 0.50)(17 - 60)$$

$$Q_3 = -14\ 600 \text{ Kcal}$$

$$Q_3 = -97\ 900 \text{ Btu}$$

Cuarto proceso. - Fijación del acetileno y baja gradual de la temperatura hasta 10°C, este proceso se hará en 240'. Las — cantidades de calor por cambiar en este proceso son como sigue:

I.- Calor de las reacciones efectuales:



Las anteriores reacciones se completan en 3.120 y 0.212 Kgmol respectivamente. El calor por cambiar será igual al generado por las reacciones pero de signo contrario.

$$-Q_1 = 29\ 100(3.120) + 34\ 500(0.212) \text{ Kcal}$$

$$Q_1 = -75\ 610 \text{ Kcal}$$

II.- El enfriamiento de 17 a 10°C, es difícil estimarlo ya que la composición de la mezcla irá variando con el tiempo, según se vaya completando la reacción. Como aproximación y apoyados en el hecho de la pequeña magnitud de esta cantidad de calor en comparación con la generada durante la reacción, supondremos un calor-específico para la mezcla igual al considerado para su enfriamiento anterior:

$$Q_{II} = (623.0 \times 0.522 + 36.4 \times 0.25 + 11 \times 0.5)(10 - 17)$$

$$Q_{II} = -2\ 370 \text{ Kcal}$$

La cantidad total de calor por cambiar en este cuarto - proceso es de:

$$Q_4 = -95\ 600 - 2\ 370 = -97\ 900 \text{ Kcal}$$

$$Q_4 = -979\ 000 \text{ Btu}$$

Con los anteriores datos de necesidades de calor en cada uno de los procesos en que hemos dividido el funcionamiento del reactor, formamos la siguiente tabla:

PROCESO No.	CANTIDAD DE CALOR (Btu)	TIEMPO (hr)	VELOCIDAD DE TRANSMISION (Btu/hr)	
1	25 000	0.25	100 300	Calentamiento
2	0	—	0	—
3	- 57 700	0.75	-77 000	Enfriamiento
4	-389 000	4.0	-97 200	"

**CORFICIENTE TOTAL DE TRANSMISION DE CALOR.**— En la tabla No. 5, página 482, (24), encontramos que para calentamientos con vapor en reactores vidriados y con agitación, como dato conservador se puede estimar  $U = 96 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^{\circ}\text{F}$  y para enfriamientos con salmuera, tomando también un dato conservador,  $U = 43 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^{\circ}\text{F}$ .

**AREA DE CALENTAMIENTO.**— Como antes establecimos el reactor que hemos escogido para nuestro trabajo tiene un área de calentamiento de  $50 \text{ pie}^2$ .

En seguida juzgaremos de la capacidad del reactor para efectuar en él los procesos que hemos enumerado anteriormente:

**Primer proceso.**— La velocidad de transmisión de calor ( $q$ ) necesaria es de  $100\ 300 \text{ Btu/hr}$ , la cantidad de calor ( $Q$ )  $25\ 000 \text{ Btu}$ , el medio calentante de que se dispondrá será vapor saturado a 15 psi barométrica cuyas características son temperatura  $250^{\circ}\text{F}$  y calor latente de vaporización ( $\lambda$ )  $950 \text{ Btu/lb}$ .

Utilizando de la ecuación general de transmisión de calor:

$$q = A U \Delta t_m$$

En donde:

$q$  = velocidad de transmisión de calor,  $\text{Btu/hr}$ .

$A$  = área de calentamiento,  $\text{pie}^2$ .

$U$  = coeficiente total de transmisión de calor,  $\frac{\text{Btu/hr}(\text{pie}^2)(\text{°F})}{\text{---}}$

$\Delta t_{lm}$  = diferencia media de temperaturas entre el medio de calentamiento y el líquido por calentar,  $\text{°F}$ .

Si llamamos  $T$  a la temperatura del medio de calentamiento y  $t_1$ ,  $t_2$  a las temperaturas inicial y final respectivamente del medio por calentar, tenemos:

$$T = 250\text{°F}$$

$$t_1 = 18\text{°C} = 64.4\text{°F}$$

$$t_2 = 60\text{°C} = 140\text{°F}$$

Ahora calculamos  $\Delta t_{lm}$ , usaremos de la media logarítmica.

$$\Delta t_{lm} = \frac{(T - t_1) - (T - t_2)}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$
$$\Delta t_{lm} = \frac{t_2 - t_1}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$

Sustituyendo los valores que tenemos:

$$\Delta t_{lm} = \frac{140 - 64.4}{2.3 \log \frac{185.6}{110}} = 144\text{°F}$$

Ahora sustituimos en la ecuación de transmisión de calor:

$$q = 50(96)(144) = 690\,000 \text{ Btu/hr}$$

El dato anterior que es varias veces mayor que la "q" necesaria, nos asegura un buen funcionamiento del reactor durante esta operación y nos proporciona un margen de seguridad.

La cantidad de vapor necesaria por este calentamiento -

la calculamos dividiendo la cantidad necesaria de calor entre el calor latente de evaporación del vapor:

$$\frac{100 \times 300}{950} = 100 \text{ lb de vapor por hora}$$

Segundo proceso.— No habrá transmisión de calor.

Tercer proceso.— Este y el siguiente proceso son enfriamientos, los cuales se propone hacerlos con salmuera previamente enfriada en un aparato de refrigeración. La salmuera será de cloruro de sodio adicionado de bicromato de potasio para evitar la corrosión del equipo.

Características de la salmuera: 23.3% de cloruro de sodio, densidad 1.178, punto de solidificación  $-6^{\circ}\text{F}$ . Esta salmuera trabajará calentándose de  $0$  a  $20^{\circ}\text{F}$ , se escogió esta temperatura por ser la mínima que nos dé un pequeño margen de seguridad para el último proceso.

Cálculo de la  $\Delta t_m$ : como un reactor de este tipo no se ajusta exactamente a la distribución de temperaturas que se supone en un cambiador de calor para el cálculo de las fórmulas de la diferencia media de temperaturas, usaremos de una simple media aritmética.

$$\Delta t_m = \frac{(T_1 - t_1) + (T_2 - t_2)}{2}$$

Siendo  $T$  las temperaturas de la salmuera,  $t$  las del líquido enfriándose y los subíndices 1 y 2 corresponden a la entrada y salida respectivamente.

Sustituyendo nuestros valores, tenemos:

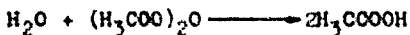
$$\Delta t_m = \frac{(0 - 140) + (20 - 62.6)}{2} = -91.3^{\circ}\text{F}$$

$$\frac{3.1 (100)}{29.9} = 10.32 \text{ Kgmol de } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Carga del Reactor:

Acido acético	{	99% $\text{CH}_3\text{COOH}$	544.5 Kg	9.090 Kgmol	550 Kg
		1% $\text{H}_2\text{O}$	5.5 "	0.305 "	
Oxido Mercurico		100% $\text{HgO}$	16.5 "	0.076 "	16.5 "
Acido acetilsulfúrico	{	50% $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$	32.3 "	0.231 "	64.6 "
		50% $\text{CH}_3\text{COOH}$	32.3 "	0.538 "	
Anhídrido acético	{	97% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	38.02 "	0.381 "	39.2 "
		3% $\text{CH}_3\text{COOH}$	1.18 "	0.019 "	
Peso total de la carga:					670.3 Kg

Después de haberse efectuado las siguientes reacciones:



Tenemos la siguiente mezcla:

Acido acético:

del ácido acético	9.090 Kgmol	544.5 Kg	
del anhídrido acético	0.762 "	45.0 "	
con el anhídrido acético	0.019 "	1.18 "	
con el acetilsulfúrico	0.538 "	32.3 "	
	10.409 Kgmol		622.08 Kg
Acetil sulfato mercurico	0.076 "		36.40 "
Acido acetyl sulfúrico libre	0.079 "		11.00 "
		Peso Total	670.38 Kg

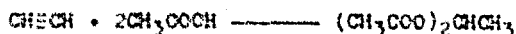
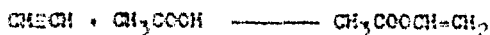
Entran 670.3 Kg, después de reaccionar, según los cálculos tenemos 670.38 Kg que básicamente es la misma cantidad, de lo -

cual deducimos que el balance es correcto.

**BALANCE DE MATERIALES PARA LA REACCION.**

Composición inicial	Ácido acético	10.4	Kgmol	623.0 Kg
	acetil sulfato	0.076	"	36.4 "
	ácido acetil-	0.079	"	11.0 "
	sulfúrico			<hr/> 670.4 Kg

Según los datos experimentales obtenidos, sabemos que - del total de ácido acético presente, al reaccionar con el acetileno 29.9% se transforma en acetato de vinilo y 4.1% en diacetato de etilideno, según las siguientes reacciones:



Por tanto la composición final de la carga del reactor será:

Acetato de vinilo	3.12	Kgmol	268.0 Kg
Diacetato de etilideno	0.212	"	30.9 "
Ácido acético no reaccionado	6.860	"	411.0 "
Acetilsulfato mercurico	0.076	"	36.4 "
Ácido acetilsulfúrico libre	0.079	"	11.0 "
			<hr/> 757.3 Kg

Peso de la carga final 757.3 Kg

El acetileno necesario para efectuar la reacción, será:

Para formar el acetato de vi

nilo 3.120 Kgmol

Para formar el diacetato de

etilideno 0.212 "

Acetileno fijado 3.332 Kgmol = 86.6 Kg

Entra:

Carga inicial (según anterior detalle) 670.4 Kg.

Acetileno fijado 86.6 Kg.

TOTAL 757.0 Kg.

Sale:

Carga final (según anterior detalle) 757.3 Kg.

TOTAL 757.3 Kg.

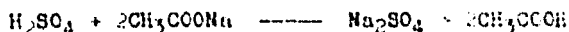
Una vez efectuada la reacción, el producto del reactor se pasará al tanque de neutralización del ácido mineral y decantador del líquido libre de la sal de mercurio usada como catalizador.

De los 757.3 Kg que es la carga final del reactor y cuya composición se anota anteriormente, habrá que separar por decantación 0.076 Kg/mol de acetilsulfato mercurico y neutralizar con acetato de sodio anhidro 0.079 Kg/mol de ácido acetilsulfúrico libre.

La reacción más probable que será la tomada en cuenta para los cálculos posteriores es:



Sin embargo para asegurar un exceso suficiente de acetato de sodio, ya que la presencia de un ácido mineral nos convertiría el acetato de vinilo en diacetato de etilideno durante el calentamiento que sufrirá la solución durante la destilación, también puede este ácido catalizar la reacción de polimerización del acetato de vinilo, debido a su carácter oxidante aparte de las complicaciones que implica el hecho de manejar una solución que contenga un material tan corrosivo como lo es este ácido. Para evitar estas dificultades supondremos que la reacción que se efectúa es la siguiente:



SO<sub>2</sub> presente = 0.079 Kgmol, que corresponden a 0.079 —  
Kgmol de ácido sulfúrico.

El acetato de sodio necesario será, poniendo aún un 10%  
de exceso:

$$0.079 (2) (1.1) = 0.174 \text{ Kgmol} = 14.3 \text{ Kg}$$

Entra:

Producto del reactor	757.3 Kg
Acetato de sodio	14.3 Kg
<b>TOTAL</b>	<b>771.6 Kg</b>

Salen:

-Solución.

Acetato de vinilo	3.120 Kgmol	268.0 Kg
Diacetato de etilideno	0.212 "	30.9 "
Ácido acético	6.939 "	416.0 "
Acetil sulfato de sodio	0.079 "	12.8 "
Acetato de sodio	0.095 "	7.8 "

-Sólidos.

Acetil sulfato mercurico	0.076 Kgmol	36.4 Kg
<b>TOTAL</b>		<b>771.9 Kg</b>

Al tanque de almacenamiento, entrará 3 veces al día la  
solución anterior, producto del tanque sedimentador. Se le agrega-  
rá aquí mismo el estabilizador 0.1% de una solución al 10% de hidro-  
quinona en ácido acético. Así que para un día de operación entrará  
a este tanque lo siguiente:

Acetato de vinilo	9.360 Kgmol	804.0 Kg
Ácido acético libre	20.817 "	1 248.0 "
Diacetato de etilideno	0.636 "	92.7 "
Acetil sulfato de sodio	0.237 "	38.4 "
Acetato de sodio	0.285 "	23.4 "
	<b>30.813 Kgmol</b>	<b>2 206.5 Kg</b>

Esta mezcla entrará a un destilador simple (evaporador), para que sean separadas las sales disueltas y los vapores de este aparato se alimentarán a una columna de rectificación.

### 1.- GENERADOR DE ACETILENO.

Como vemos en el anterior balance de materiales, el acetileno fijado durante un día de operación es 9.93 Kgmol o sean 258-Kg. A falta de datos concretos suponemos que la eficiencia en la fijación de este compuesto sea de 90%, así que la cantidad por generar será de:

$$\frac{258}{0.90} = 287 \text{ Kg}$$

Datos para el diseño de este equipo.-

a).- Capacidad de generación, 287 Kg/día de trabajo.

b).- El tiempo de trabajo diario, será durante el período de absorción del acetileno, 4 horas durante 3 operaciones, 12 horas en total.

c).- Tipo, húmedo que es el apropiado para pequeñas capacidades. De baja presión, 1 libra por pulgada cuadrada manométrica.

Basándose en un factor empírico de seguridad en el funcionamiento de estos equipos, establecido por los Underwriters Laboratories (1), se necesita para cada pie cúbico de acetileno generado por hora, una capacidad de un galón de agua en el tanque y de una libra de carburo en la tolva que lo contenga.

La capacidad de generación dada como vol/tiempo es la siguiente, (volumen en condiciones estándar):

$$\frac{23.9(2.2)(359)}{26} = 727 \text{ pie}^3/\text{hr.}$$

Tendremos por tanto un generador 727 veces más grande - que la unidad. El tanque sólo estará lleno de agua hasta el 75% de su capacidad, por lo que la capacidad total será de:

$$\frac{727}{0.75} = 967 \text{ glo.}$$

Características del generador:

Volumen del tanque	967 glo	3,660 lt
Capacidad de la tolva de carburo	727 lb	330 Kg
Capacidad de generación	227 pie <sup>3</sup> /hr	20,600 lt/hr
Material de construcción	fierro dulce	

Aditamentos necesarios:

a).- Válvula para regular la caída de carburo al agua, - sensible a la presión para mantener una presión de 1 libra por pulgada cuadrada manométrica en el interior del aparato.

b).- Válvula para la descarga de lodos.

c).- Agitador manual de paletas, para poner en suspensión los lodos durante la descarga.

d).- Válvula para la descarga de acetileno.

e).- Válvula para la carga de agua.

f).- Termómetros, uno en el espacio de acetileno, el otro en el seno del agua.

g).- Nivel exterior para ver el contenido de agua.

h).- Manómetro.

i).- Válvula de seguridad.

**2.- EQUIPO PURIFICADOR DE ACETILENO.**

Este equipo manejará 23.9 Kg/hr de acetileno, de la siguiente composición promedio:

Tendremos por tanto un generador 727 veces más grande - que la unidad. El tanque sólo estará lleno de agua hasta el 75% de su capacidad, por lo que la capacidad total será de:

$$\frac{727}{0.75} = 967 \text{ glo.}$$

Características del generador:

Volumen del tanque	967 glo	3,660 lt
Capacidad de la tolva de carburo	727 lb	330 Kg
Capacidad de generación	227 pie <sup>3</sup> /hr	20,600 lt/hr
Material de construcción	fierro dulce	

Aditamentos necesarios:

- a).- Válvula para regular la caída de carburo al agua, - sensible a la presión para mantener una presión de 1 libra por pulgada cuadrada manométrica en el interior del aparato.
- b).- Válvula para la descarga de lodos.
- c).- Agitador manual de paletas, para poner en suspen- sión los lodos durante la descarga.
- d).- Válvula para la descarga de acetileno.
- e).- Válvula para la carga de agua.
- f).- Termómetros, uno en el espacio de acetileno, el -- otro en el seno del agua.
- g).- Nivel exterior para ver el contenido de agua.
- h).- Manómetro.
- i).- Válvula de seguridad.

**2.- EQUIPO PURIFICADOR DE ACETILENO.**

Este equipo manejará 23.9 Kg/hr de acetileno, de la si- guiente composición promedio:

Acetileno	99.5	% en vol. = % mol.
CO <sub>2</sub>	0.054	"
PH <sub>3</sub>	0.054	"
H <sub>2</sub> S	0.003	"

Saturado de agua a 18<sup>o</sup>0, 12.3 g. agua/m<sup>3</sup>. gas

Este acetileno deberá ser purificado hasta una composición como a continuación se detalla:

Acetileno	99.5	% en vol. = % mol.
CO <sub>2</sub>	0.001	"
PH <sub>3</sub>	0.001	"
H <sub>2</sub> S	0.001	"

Humedad final no mayor de 3 g. agua/m<sup>3</sup>.

Torre #1.- En esta primera torre se oxidarán las impurezas fosfamina y ácido sulfhídrico hasta los anhídridos de ácido correspondientes, parte de estos productos de la oxidación serán absorbidos por el medio purificante. A falta de datos referentes a los equilibrios entre las impurezas y el absorbente, utilizaremos del dato obtenido durante la experimentación, pudiendo establecer que para iguales condiciones de espesor, temperatura, presión, velocidad, etc. se obtendrán purificaciones similares.

La velocidad máxima del gas en las experiencias hechas en el laboratorio fué de 1.1 m/min encontrándose aceptable la purificación. La velocidad de 1.1 m/min corresponde a una masa velocidad de:

$$V = 1.1 \text{ m/min } (60)(3.05) = 201 \text{ pie/hr}$$

$$Q = \frac{VS}{8} = 201 \text{ pie}^3/\text{hr } (\text{pie}^2)$$

Para las condiciones del gas 586 mm Hg de presión, y —

Acetileno	99.5	% en vol. - % mol.
CO <sub>2</sub>	0.054	"
PH <sub>3</sub>	0.054	"
H <sub>2</sub> S	0.003	"

Saturado de agua a 18°C, 12.3 g. agua/m<sup>3</sup>. gas

Este acetileno deberá ser purificado hasta una composición como a continuación se detalla:

Acetileno	99.5	% en vol. - % mol.
CO <sub>2</sub>	0.001	"
PH <sub>3</sub>	0.001	"
H <sub>2</sub> S	0.001	"

Humedad final no mayor de 3 g. agua/m<sup>3</sup>.

Torre #1.- En esta primera torre se oxidarán las impurezas fosfina y ácido sulfhídrico hasta los anhídridos de ácido correspondientes, parte de estos productos de la oxidación serán absorbidos por el medio purificante. A falta de datos referentes a los equilibrios entre las impurezas y el absorbente, utilizaremos del dato obtenido durante la experimentación, pudiendo establecer que para iguales condiciones de empaque, temperatura, presión, velocidad, etc. se obtendrán purificaciones similares.

La velocidad máxima del gas en las experiencias hechas en el laboratorio fué de 1.1 m/min encontrándose aceptable la purificación. La velocidad de 1.1 m/min corresponde a una masa velocidad de:

$$V = 1.1 \text{ m/min } (60)(3.05) = 201 \text{ pie/hr}$$

$$Q = \frac{VS}{B} = 201 \text{ pie}^3/\text{hr } (\text{pie}^2)$$

Para las condiciones del gas 586 mm Hg de presión, y --

291°K tenemos una densidad de:

$$P_1 = \frac{26}{359} \times \frac{273}{291} \times \frac{565}{760} = 0.0524 \text{ lb/pie}^3$$

usando para el anterior cálculo la siguiente fórmula:

$$P = \frac{\text{P.M.}}{359} \times \frac{T_0}{T_1} \times \frac{P_1}{P_0}$$

P = densidad

P.M. = peso molecular en lb.

359 = volumen molecular en pie<sup>3</sup>/lb mol

T<sub>0</sub> = 273°K

T<sub>1</sub> = temperatura del gas en °K.

P<sub>0</sub> = 760 mm de Hg.

P<sub>1</sub> = presión absoluta del gas en mm de Hg.

$$G = 201 \times 0.0524 = 10.55 \text{ lb/hr (pie}^2\text{)}$$

La unidad de purificación de la planta piloto, manejará

$$23.9 \text{ Kg/hr} = 52.6 \text{ lb/hr.}$$

$$G = \frac{W}{S}$$

G = masa velocidad

W = gasto

S = área transversal

$$S = \frac{W}{G} = \frac{52.6}{10.55} = 4.99 \text{ pie}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{S}{\pi/4}} = \sqrt{\frac{4.99}{\pi/4}} = 2.52 \text{ pie}$$

$$D = 2.52 \text{ pie} = 0.77 \text{ m.}$$

El empaque consistirá en una mezcla de polvo de piedra-pómez y mezcla crómica, que como anteriormente dijimos reúne las si

guientes características:

Polvo de piedra pómez que paso por una malla de 15 hilos por pulgada.

Mezcla crómica, 25% sulfúrico comercial, 25% cromato de potasio comercial, 50% agua.

Este empaque se colocará en forma de 2 camas de 10 cm. de altura cada una soportadas por charolas perforadas y con suficiente espacio entre ellas, para poder aumentar la altura de la cama si es necesario.

Es lógico pensar que esta pequeña altura de empaque cubra las necesidades de purificación ya que la masa velocidad de los gases es muy pequeña y la H T U (altura de la unidad de transferencia), es directamente proporcional a la masa velocidad de los gases.

Características de la Torre #1.

a).- Medidas: Diámetro 0.77 m. 2.52 pie  
Altura del empaque 0.20 m. 0.66 pie

b).- Material de construcción, resistente a la mezcla crómica, acero inoxidable 18-8-Mo.

c).- Flujo del gas de abajo hacia arriba.

d).- Con facilidad para reponer el empaque agotado.

e).- La caída de presión en esta torre se puede estimar en la ecuación 82 de la página 880 del Perry; III Ed. (24).

$$\frac{\Delta P}{L} = b'V + c'V^2$$

$\Delta P$  = Caída de presión en pulg. de agua.

$L$  = Profundidad de la cama. "

$V$  = Velocidad del aire pie<sup>3</sup>/min (pie<sup>2</sup>).

$b'$ ,  $c'$  = Constantes que dependen de la finura del empaque.

La ecuación anterior es para empaques de gel de sílice, pero es buena la aproximación que se puede tener para nuestro empaque.

Para empaques de 12-28 mallas.

$$b' = 0.0114, \quad c' = 2.5 \times 10^{-4}$$

Sustituyendo tenemos:

$$\frac{\Delta P}{0.66} = 0.0114 \times 3.35 + 2.5 \times 10^{-4} \times 10.5$$

$$\frac{\Delta P}{0.66} = 0.038 \text{ in. agua.}$$

$$\Delta P = 0.025 \text{ in. agua.}$$

Torre #2.- En esta torre se absorberá el  $\text{CO}_2$  y los anhídridos que formados en la torre #1 no fueron absorbidos totalmente, mediante una solución de sosa.

La composición de la mezcla dada en % mol y suponiendo que en la primera torre no se ha absorbido ningún anhídrido, cosa - que nos dá un coeficiente de seguridad, es la siguiente:

$\text{O}_2 \text{ H}_2$	99.5	% mol.
$\text{CO}_2$	0.054	"
$\text{F}_2 \text{ O}_5$	0.027	"
$\text{SO}_3, \text{SO}_2$	0.003	"

Suponiendo que todos los anhídridos se comportan como - el  $\text{CO}_2$ , lo cual es admisible, puesto que en todo caso tienen mayor afinidad por la sosa que el propio  $\text{CO}_2$ .

Composición inicial.

$\text{O}_2 \text{ H}_2$	99.5	% mol.
Anhídridos	0.084	"

Composición deseada.

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99.5	% mol.
Anhídrido	0.003	"

El Perry III Ed. propone en la página 703 la ecuación - 38 (24), para absorciones en donde la concentración del compuesto - por absorber es pequeña y la absorción se efectúa por una reacción- química irreversible y rápida, y por tanto la velocidad de absor- ción está gobernada por la resistencia a la difusión en la fase ga- seosa.

$$N_G = \ln \left( \frac{Y_1}{Y_2} \right)$$

$N_G$  = Número de unidades de transferencia.

$Y_1, Y_2$  = Fracción mol. del compuesto por absorber ini- cial y finalmente.

$$Y_1 = \frac{0.084}{99.584} = 0.00084$$

$$Y_2 = \frac{0.003}{99.580} = 0.00003$$

$$N_G = \ln \frac{0.00084}{0.00003} = 2.3 \log 28.$$

$$N_G = 2.3 (1.45) = 3.35$$

$$N_G = 3.35$$

Altura de la cama,  $H_T = N_G$  (HTU)

Para condiciones similares a las anteriores y usando so- sa 2N, 80 gr/lt, aproximadamente 8%, a la cual se le permite carbo- natarso hasta un 25%, trabajando a 25°C, la altura de la unidad de- transferencia (HTU) es de 2.5 pie, cuando la torre está empacada - con anillos Rasching de 1/2" y una masa velocidad de licor de 1500-

lb/hr (pie<sup>2</sup>).

$$HTU = 2.5 \text{ pie} = 76 \text{ cm.}$$

$$H_T = H_G (HTU)$$

$$H_T = 3.35 (2.5) = 8.4 \text{ pie} = 2.56 \text{ m.}$$

Es usual en este tipo de absorbentes, página 705, (24) - una relación  $\frac{L}{G}$ ; (en donde L = masa velocidad del líquido absorbente, G = masa velocidad de los gases) de 10, por tanto tendremos:

$$L = 1500 \text{ lb/hr (pie}^2\text{) de sección total.}$$

$$G = 150 \text{ lb/hr (pie}^2\text{) de sección total.}$$

El área total de la torre será:

$$S = \frac{W}{G} = \frac{23.9 (2.2)}{150} = 0.35 \text{ pie}^2$$

$$S = 0.35 \text{ pie}^2 = 0.0325 \text{ m}^2.$$

$$\text{Diámetro} = \sqrt{\frac{0.0325}{\pi/4}} = 0.0414 = 0.204 \text{ m.}$$

$$d = 0.204 \text{ m.} = 8 \text{ pulg.}$$

Para anillos Rasching de 1/2" y L = 1500 tenemos como - G máxima (Fig. 10, página 683, (24)) 600 lb/hr (pie<sup>2</sup>), la torre trabajará a 150 lo cual asegura, que no hay peligro de inundación.

La caída de presión a través de esta torre será, según Fig. 8 página 681, (24).

0.15" agua/pie o sea:

$$AP = 0.15 \times 8.4 = 1.26" \text{ agua.}$$

El volumen del empaque es:

$$0.35 (8.4) = 2.94 \text{ pie}^3$$

$$2.94 (65 \text{ lb/pie}^3) = 315 \text{ lb de anillos.}$$

Características de la Torre:

Diámetro

0.204 m.

8.05"

Altura del empaque	2.56 m.	8.4 pie.
Empaque, anillos Ranching de 1/2"		315 lb.
Gasto del líquido, agua 2H a 25°C	200 Kg/hr	440 lb/hr
Caída de presión		1.3° agua.
Material de construcción, resistente a la corrosión	Lámina común de hierro.	
Bomba para la recirculación de líquido	1/4 HP.	

Torre #3.- En esta torre se hará el secado de los gases, que los superdramos saturados de agua a 25°C, temperatura de trabajo de la torre anterior. La humedad final del gas no debe ser mayor de 3 gramos por metro cúbico. El equipo manejará 73.9 Kg de gas seco por hora, que es lo mismo que 52.5 lb/hora.

Cálculo de las humedades inicial y final, "y<sub>0</sub>" y "y" -- respectivamente:

Volumen gaseoso del agua a 25°C (77°F), 700 pie<sup>3</sup>/lb, o sea 0.00143 lb agua/pie<sup>3</sup> de gas, como la densidad del gas acetileno a las condiciones de entrada, 25°C, 596 mm de Hg menos la presión de vapor de agua a la temperatura anterior que es 26 mm de Hg, es de 0.049 lb/pie<sup>3</sup>, tenemos:

$$y_0 = \frac{0.00143}{0.049} = 0.0292 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

La humedad final debe ser 3 g/m<sup>3</sup> de gas

$$y = \frac{0.000186}{0.049} = 0.0038 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

Altura del empaque	2.56 m.	8.4 pie
Empaque, anillos Rasching de 1/2"		315 lb.
Gasto del líquido, nona 2N a 25°C	200 Kg/hr	440 lb/hr
Caída de presión		1.3" agua.
Material de construc— ción, resistente a la — nosa 2N	Lámina común de hierro.	
Bomba para la recircula— ción de líquido	1/4 HP.	

Torre #3.— En esta torre se hará el secado de los gases, que los supondremos saturados de agua a 25°C, temperatura de trabajo de la torre anterior. La humedad final del gas no debe ser mayor de 3 gramos por metro cúbico. El equipo manejará 23.9 Kg de gas seco por hora, que es lo mismo que 52.5 lb/hora.

Cálculo de las humedades inicial y final, "y<sub>0</sub>" y "y" — respectivamente:

Volumen gaseoso del agua a 25°C (77°F), 700 pie<sup>3</sup>/lb, o sea 0.00143 lb agua/pie<sup>3</sup> de gas, como la densidad del gas acetileno a las condiciones de entrada, 25°C, 586 mm de Hg menos la presión — de vapor de agua a la temperatura anterior que es 26 mm de Hg, es — de 0.049 lb/pie<sup>3</sup>, tenemos:

$$y_0 = \frac{0.00143}{0.049} = 0.0292 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

La humedad final debe ser 3 g/m<sup>3</sup> de gas

$$y = \frac{0.000186}{0.049} = 0.0038 \text{ lb de agua por lb de gas seco.}$$

Lo anterior, en la inteligencia de que:

$$3 \text{ g/m}^3 = \frac{3}{35.31 (0.454)} = 0.000186 \text{ lb/pie}^3$$

El medio absorbente escogido en la gel de sílico, por su gran poder absorbente, baja densidad aparente (40 a 45 lb/pie<sup>3</sup>), estable química, física y térmicamente, número de reactivaciones — ilimitado, etc. El cálculo de esta torre lo haremos utilizando las figuras e indicaciones de las páginas 682 y 683, (24).

Bandándonos en que la cantidad de agua por quitar es pequeña comparada con el peso total de gas, podemos establecer que el secado de este gas está controlado casi totalmente por la resistencia que presenta la película gaseosa.

Utilizaremos las siguientes ecuaciones:

$$1) \quad a = \frac{1}{H_d} = 0.703 a_v \left( \frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0.51}$$

$$2) \quad b = \frac{G c}{\rho_g H_d} = 0.79 \frac{G P_g a_v}{\rho_g} \left( \frac{D_p G}{\mu} \right)^{-0.51}$$

$$3) \quad c = 1.22 P_g$$

En donde:

$\rho_g$	= densidad de la gel de sílico (lb/pie <sup>3</sup> )	40
$\rho_{go}$	= densidad del gas entrando (lb/pie <sup>3</sup> )	0.049
G	= masa velocidad del gas (lb/hr(pie <sup>2</sup> ))	150
$\mu$	= viscosidad del gas (lb/pie(hr))	0.0242
$D_p$	= diámetro de la esfera con la misma — área superficial que la partícula —	
	(pie <sup>2</sup> )	0.00919
$a_v$	= área exterior de las partículas —	
	(pie <sup>2</sup> /pie <sup>3</sup> )	

$P_s$	= presión de vapor del agua a la temperatura de absorción (atm)	0.0313
$t$	= temperatura de absorción ( $^{\circ}F$ )	77
$H_d$	= altura de la unidad de transferencia, cuando la resistencia de la película de gas controla la difusión (pie)	

Calculamos ahora las constantes "a", "b", "c", para utilizarlas en las figuras 74 y 75 (p.p. 882 y 883 (24)).

$$\begin{aligned}
 a &= 25.5 \\
 b &= 3.35 \\
 t_b &= 40.2 \\
 c &= 0.0352
 \end{aligned}$$

$$\frac{y}{y_0} = 0.13$$

$$\tau = 12 \text{ horas (tiempo de trabajo de la cama desecante).}$$

Con los anteriores datos, en la figura 74 (24), observamos que para dejar como remanente en la corriente de gas el 13% de la humedad inicial ( $\frac{y}{y_0} = 0.13$ ) y para un módulo de tiempo,  $t_b$ , de 40.2, debemos tener un valor de 51 para el producto  $ax$ ,  $x$  = altura del empaque desecante, en pies.

$$ax = 51 ; \quad x = \frac{51}{25.5} = 2 \text{ pie} = 61 \text{ cm.}$$

Como los anteriores cálculos están hechos para la misma masa velocidad de la torre anterior,  $G = 150 \text{ lb/pie}^2(\text{hr})$ , el diámetro de la torre será de 20.4 cm, (8.05").

El contenido de agua de la gel de sílice al terminar la operación, lo calculamos mediante un balance de agua:

$$\text{PESO DEL AGUA ENTRANDO} = y_0 (W)(\tau)$$

En la ecuación anterior  $W$  = gauto de gas en lb de gas - seco, por hora.

$$0.0292(23.9)(2.2)(12) = 10.45 \text{ lb de agua.}$$

PESO DEL AGUA SALIENDO =  $y(W)(\tau)$

$$0.0038(23.9)(2.2)(12) = 2.4 \text{ lb de agua.}$$

De lo anterior vemos que el agua acumulada será:

$$10.45 - 2.4 = 16.05 \text{ lb.}$$

Para separar una libra de agua del desecante en la práctica son necesarias 2500 Btu, por lo que tenemos:

$$16.05(2500) = 41000 \text{ Btu/día, para regenerar el desecante.}$$

to.

La caída de presión a través de la torre está dada por la ecuación:

$$\frac{\Delta P}{L} = b'V + c'V^2$$

En donde:

$\Delta P$  = caída de presión en pulgadas de agua

$L$  = altura del empaque en pies.

$V$  = velocidad de los gases, en  $\text{pie}^3/\text{min}(\text{pie}^2)$

$b'$ ,  $c'$  = constantes que dependen del tamaño de las partículas del empaque.

Para este caso tenemos los siguientes valores:

$$L = 2 \text{ pie}$$

$$V = 51 \text{ pie}^3/\text{min}(\text{pie}^2)$$

$$V^2 = 2600$$

$$b' = 0.002$$

$$c' = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\Delta P}{2} = 0.002(51) + 2600(2.2 \times 10^{-5})$$

$\Delta P = 0.32^\circ$  de agua.

Características de la Torre #2.

Diámetro	0.35 pie	0.204 m
Altura del empaque	2.0 pie	0.61 m
Duración de los ciclos		12 hr
Calor para regenerar el desecante	41000 Btu/ciclo	
Empaque	Gel de sílice 6-8 mallas.	
Material de construc— ción	Lámina común.	
Caída de presión	0.32° agua.	

CAIDA DE PRESION TOTAL A TRAVES DE TODO EL EQUIPO PURIFICADOR . Esta pérdida de presión está dada por la suma de la caída de presión en los medios purificantes más las caídas de presión en las tuberías y sus accesorios. Como aún no se tienen datos referentes a la longitud de tuberías y accesorios necesarios, no se podrá calcular la segunda pérdida de presión, pero basándonos en que la caída de presión a través de todos los medios purificantes es:

$$\Delta P = 0.025 + 2.1 + 0.32 = 2.5^\circ \text{ de agua.}$$

y la presión de que disponemos a la salida del generador de acetileno es de  $1 \text{ lb/pulg}^2 \approx 27.7^\circ$  de agua, tendremos:

$$27.7 - 2.5 = 25.2^\circ \text{ de agua,}$$

presión que muy probablemente alcanzará a forzar el gas a través de los ductos y aditamentos, hasta la entrada del ventilador que forzará el acetileno dentro del reactor.

**3.- REACTOR.**

El trabajo de este aparato, se podrá sintetizar en los-

siguientes procesos:

1.- Carga del ácido acético y el anhídrido acético, disolución del óxido mercuríco y calentamiento de la mezcla formada - hasta 60°C.

2.- Precipitación de la sal de mercurio del ácido acetil sulfúrico a la temperatura de 60°C.

3.- Enfriamiento a 17°C.

4.- Fijación del acetileno y baja gradual de la temperatura hasta 10°C.

Volumen. - El reactor maneja la máxima cantidad de materiales en el proceso 4, al final, en que su contenido es una mezcla de la composición siguiente:

Acetato de vinilo	268	Kg.
Diacetato de etilideno	30.9	"
Acido acético	411	"
Acetil sulfato mercuríco	36.4	"
Acido acetil sulfúrico	11	

Como aproximación aceptable, podemos suponer que la solución se comporta como ideal y los volúmenes de sus componentes — son aditivos:

Acetato de vinilo	d = 0.934	287 lt
Acido acético	d = 1.050	392 lt
Acido acetil sulfúrico	d = 1.5	7 lt
Acetil sulfato mercuríco		
aproximadamente	d = 6.0	<u>6 lt</u>
<b>TOTAL</b>		<b>692 lt</b>

Para asegurar su funcionamiento, el reactor sólo trabajará lleno hasta el 75% de su volumen, por tanto será necesaria una

capacidad mínima de:

$$\frac{692}{0.75} = 922 \text{ lt.}$$

Material de construcción.- Como el reactor va a manejar en determinado momento sales solubles de mercurio, (en el proceso - l se formará acetato mercurico), que reaccionarían con el fierro in clusive de las aleaciones; y más tarde manejará soluciones acóticas de clouz; basándonos en las tablas de recomendaciones de materiales de construcción, p. 282 y s. e. Chemical Engineering Plant Design, - Filbrandt (25), decidimos el uso de un reactor vidriado interiormen te del tipo de los que fabrica la Pfander, Co., de los varios mode los que tiene nos decidimos por el tipo "EL", de 1136 lts de capaci dad, que es lo más cercano al volumen de 922 lts que necesitamos.

Las características del anterior reactor son las si— guientes:

Volumen	1136	lt
Diámetro	1.22	m
Profundidad	1.32	m
Superficie de calentamiento	4.65	m <sup>2</sup> = 50 pie <sup>2</sup>

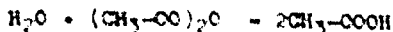
Con objeto de calcular la temperatura y tipos de calen tamiento de los medios calentantes o enfriantes y de establecer la capacidad del reactor en lo referente a transmisión de calor, calcu laremos las cantidades de calor que hay que agregar o retirar y las velocidades con que se efectuarán estos procesos:

Primer proceso.- Carga del ácido acótico y del anhídri do acótico a la temperatura ambiente (18°C), disolución del óxido - mercurico y elevación de la temperatura de la mezcla hasta 60°C.

En los anteriores pasos se deben tomar en cuenta varias

cantidades de calor:

1.- Calor proveniente de la reacción de hidratación del anhídrido acético. Según el balance de materiales anteriormente hecho, reaccionarán 0.305 Kgmol de agua según la reacción siguiente:



Para calcular el calor de reacción del anterior cambio químico, haremos uso de los calores de combustión, sabiendo que la suma de los calores de combustión de los reactivos menos la suma de los calores de combustión de los productos es igual al calor de reacción; éste sólo es válido, cuando todos los anteriores calores se toman a la temperatura estandar de 17°C, pero como aproximación los usaremos para la temperatura de 18°C a la cual suponemos se efectúa la reacción.

De la tabla IV, Calores Standar de Combustión, Hougou - and Watson, CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES (26), los calores de combustión para las sustancias que aparecen en la reacción, cuando los productos de la combustión son CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O (l), son los siguientes:

Agua	$\Delta H_c =$	0 Kcal/Kgmol	$= -H_a$
Anhídrido acético	$\Delta H_c =$	-431 900	" $= -H_b$
Acido acético	$\Delta H_c =$	-208 000	" $= -H_c$

$$\Delta H_r = 2H_c - H_a - H_b$$

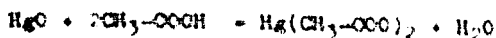
$$\Delta H_r = 416 000 - 431 900 = -15 900 \text{ Kcal/Kgmol de agua.}$$

$$Q_1 = 0.305(-15 900) = -4850 \text{ Kcal} = -19 200 \text{ Btu}$$

$$Q_1 = -19 200 \text{ Btu}$$

El signo menos antes de las cantidades de calor significará en todos los casos que el proceso es exotérmico, el signo positivo indicará un proceso endotérmico.

II.- Calor proveniente de la reacción entre el H<sub>2</sub>O y el ácido acético:



El calor de reacción para el anterior cambio químico lo calcularemos a partir del calor de formación de cada uno de los compuestos incluidos en la reacción, sabiendo que la suma de los calores de formación de los productos, menos la suma de calores de formación de los reactivos nos da el calor de la reacción.

Oxido mercurico	(a)	$\Delta H_f = -21\ 600$	Kcal/K <sub>mol</sub>	= -H <sub>a</sub>
Acido acético	(b)	$\Delta H_f = -117\ 400$	"	= -H <sub>b</sub>
Acetato mercurico	(c)	$\Delta H_f = -197\ 100$	"	= -H <sub>c</sub>
Agua	(d)	$\Delta H_f = -68\ 320$	"	= -H <sub>d</sub>

$$H_f = H_a + 2H_b - H_c - H_d$$

$$H_f = -9\ 020 \text{ Kcal/K}_{\text{mol}} \text{ de H}_2\text{O}$$

Reaccionarán 0.076 K<sub>mol</sub> de H<sub>2</sub>O.

$$Q_{II} = -9\ 020(0.076) = -686 \text{ Kcal}$$

$$\underline{Q_{II} = -2\ 720 \text{ Btu}}$$

III.- Neutralización de 0.076 K<sub>mol</sub> de agua, de la reacción anterior, con el exceso de anhídrido acético presente. El dato para esta reacción calculado anteriormente es de:  $\Delta H_f = -15\ 900$  Kcal por cada K<sub>mol</sub> de agua desaharada, por tanto:

$$Q_{III} = 0.076(-15\ 900) = -1\ 210 \text{ Kcal}$$

$$\underline{Q_{III} = -4\ 000 \text{ Btu}}$$

IV.- Calentamiento de la solución hasta 60°C (140°F). -

La solución por calentar tiene una composición como sigue:

Acido acético	9.72 K <sub>mol</sub> = 581.5 Kg
Acetato mercurico	0.076 K <sub>mol</sub> = 24.2 Kg.

$$Q_{IV} = (W_1 C_{p1} + W_2 C_{p2})(t_2 - t_1)$$

$W_1$	- Peso del ácido acético	585.5	Kg
$W_2$	- Peso del acetato mercurico	24.2	Kg
$C_{p1}$	- Calor específico medio del ácido acético (26 a 95°C)	0.522	Kcal/Kg
$C_{p2}$	- Calor específico estimado del acetato mercurico	0.25	"
$t_1$	- Temperatura inicial	18	°C
$t_2$	- Temperatura final	60	°C
$Q_{IV}$	= $(581.5 \times 0.522 + 24.2 \times 0.25)(60 - 18)$ = 13 020 Kcal		

$$\underline{Q_{IV} = 51\ 800\ Btu}$$

Totalizando tenemos que la cantidad de calor por agrogar durante el proceso primero es:

$$Q_1 = Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV}$$

$$Q_1 = -19\ 200 - 2\ 720 - 4\ 800 + 51\ 800$$

$$Q_1 = 25\ 080\ Btu$$

Segundo proceso. - Precipitación de la sal de mercurio a 60°C, mediante el ácido acético sulfúrico. Como no conocemos el calor de reacción y no disponemos de datos para calcularlo, despreciamos esta cantidad de calor, ya que sólo son 0.076  $K_{mol}$  de  $HgO$  los que reaccionan.

$$Q_2 = 0$$

Tercer proceso. - Enfriamiento de la solución hasta 17°C temperatura a la cual se va a empezar a efectuar la adición de acetileno.

La solución en este momento según el anterior balance de materiales tiene una composición como sigue:

Acido acético	623.0 Kg
Acetil sulfato mercurico	36.4 "
Acido acetil sulfúrico	11.0 "

$$Q_3 = (W_1 C_{p1} + W_2 C_{p2} + W_3 C_{p3})(t_2 - t_1)$$

En donde:

$W_1$	= peso del ácido acético	= 623.0	Kg
$W_2$	= peso del acetil sulfato - mercurico	= 36.4	"
$W_3$	= peso del ácido acetil sul- fúrico	= 11.0	"
$C_{p1}$	= calor específico ácido — acético	= 0.522	Kcal/Kg <sup>00</sup>
$C_{p2}$	= calor específico acetil - sulfato mercurico (aproxí- mado)	= 0.25	"
$C_{p3}$	= calor específico ácido — acetil sulfúrico (aproxí- mado)	= 0.50	"
$t_2$	= temperatura final	= 17	°C
$t_1$	= temperatura inicial	= 60	°C

Como ya se anota, por falta de datos se tomaron los ca-  
lores específicos aproximadamente para el acetil sulfato mercurico-  
y para el ácido acetil sulfúrico, los valores tomados se pueden con-  
siderar conservadores para ambas sustancias.

Sustituyendo en la ecuación inicial los anteriores valo-  
res tenemos:

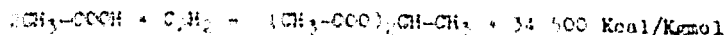
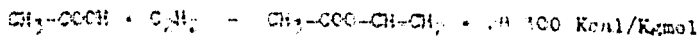
$$Q_3 = (623.0 \times 0.522 + 36.4 \times 0.25 + 11 \times 0.50)(17 - 60)$$

$$Q_3 = -14\ 600 \text{ Kcal}$$

$$Q_3 = -97\ 900 \text{ Btu}$$

Cuarto proceso.— Pijación del acetileno y baja gradual de la temperatura hasta 10°C, este proceso se hará en 240'. Las — cantidades de calor por cambiar en este proceso son como sigue:

I.— Calor de las reacciones efectuadas:



Las anteriores reacciones se completan en 3.120 y 0.212 Kmol respectivamente. El calor por cambiar será igual al generado por las reacciones pero de signo contrario.

$$-Q_1 = 20\ 300(3.120) + 34\ 500(0.212) \text{ Kcal}$$

$$Q_1 = -95\ 610 \text{ Kcal}$$

II.— El enfriamiento de 17 a 10°C, es difícil estimarlo ya que la composición de la mezcla irá variando con el tiempo, según se vaya completando la reacción. Como aproximación y apoyados en el hecho de la pequeña magnitud de esta cantidad de calor en comparación con la generada durante la reacción, supondremos un calor-específico para la mezcla igual al considerado para su enfriamiento anterior:

$$Q_{II} = (623.0 \times 0.522 + 36.4 \times 0.25 + 11 \times 0.5)(10 - 17)$$

$$Q_{II} = -2\ 370 \text{ Kcal}$$

La cantidad total de calor por cambiar en este cuarto — proceso es de:

$$Q_3 = -95\ 600 - 2\ 370 = -97\ 980 \text{ Kcal}$$

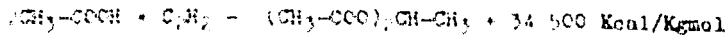
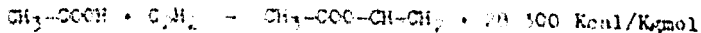
$$Q_2 = -309\ 000 \text{ Btu}$$

Con los anteriores datos de necesidades de calor en cada uno de los procesos en que hemos dividido el funcionamiento del reactor, formamos la siguiente tabla:

$$Q_3 = -57\ 900 \text{ Btu}$$

Cuarto proceso. - Fijación del acetileno y baja gradual de la temperatura hasta 10°C, este proceso se hará en 240'. Las cantidades de calor por cambiar en este proceso son como sigue:

I.- Calor de las reacciones exotérmicas:



Las anteriores reacciones se completan en 3.120 y 0.212 Kgmol respectivamente. El calor por cambiar será igual al generado por las reacciones pero de signo contrario.

$$-Q_1 = 29\ 300(3.120) + 34\ 500(0.212) \text{ Kcal}$$

$$\underline{Q_1 = -95\ 610 \text{ Kcal}}$$

II.- El enfriamiento de 17 a 10°C, es difícil estimarlo ya que la composición de la mezcla irá variando con el tiempo, según se vaya completando la reacción. Como aproximación y apoyados en el hecho de la pequeña magnitud de esta cantidad de calor en comparación con la generada durante la reacción, supondremos un calor específico para la mezcla igual al considerado para su enfriamiento anterior:

$$Q_{II} = (623.0 \times 0.522 + 36.4 \times 0.25 + 11 \times 0.5)(10 - 17)$$

$$\underline{Q_{II} = -2\ 370 \text{ Kcal}}$$

La cantidad total de calor por cambiar en este cuarto proceso es de:

$$Q_4 = -95\ 600 - 2\ 370 = -97\ 980 \text{ Kcal}$$

$$Q_4 = -389\ 000 \text{ Btu}$$

Con los anteriores datos de necesidades de calor en cada uno de los procesos en que hemos dividido el funcionamiento del reactor, formamos la siguiente tabla:

PROCESO No.	CANTIDAD DE CALOR (Btu)	TIEMPO (hr)	VELOCIDAD DE TRANSMISION (Btu/hr)	
1	25 000	0.25	100 300	Calentamiento
2	0	—	0	—
3	- 57 700	0.75	-77 000	Enfriamiento
4	-389 000	4.0	-97 200	"

**COEFICIENTE TOTAL DE TRANSMISION DE CALOR.**— En la tabla No. 5, página 482, (24), encontramos que para calentamientos con vapor en reactores vidriados y con agitación, como dato conservador se puede estimar  $U = 96 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}$  y para enfriamientos con salmuera, tomando también un dato conservador,  $U = 43 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^\circ\text{F}$ .

**AREA DE CALENTAMIENTO.**— Como antes establecimos el reactor que hemos escogido para nuestro trabajo tiene un área de calentamiento de  $50 \text{ pie}^2$ .

En seguida juzgaremos de la capacidad del reactor para efectuar en él los procesos que hemos enumerado anteriormente:

**Primer proceso.**— La velocidad de transmisión de calor ( $q$ ) necesaria es de  $100\ 300 \text{ Btu/hr}$ , la cantidad de calor ( $Q$ )  $25\ 000 \text{ Btu}$ , el medio calentante de que se dispondrá será vapor saturado a  $15 \text{ psi}$  barométricas cuyas características son temperatura  $250^\circ\text{F}$  y calor latente de vaporización ( $\lambda$ )  $950 \text{ Btu/lb}$ .

Utilizando de la ecuación general de transmisión de calor:

$$q = A U \Delta T_m$$

En donde:

$q$  = velocidad de transmisión de calor,  $\text{Btu/hr}$ .

$A$  = área de calentamiento,  $\text{pie}^2$ .

$U$  = coeficiente total de transmisión de calor, ———  
Btu/hr(pié<sup>2</sup>)(°F)

$\Delta_{tm}$  = diferencia media de temperaturas entre el medio de calentamiento y el líquido por calentar, °F.

Si llamamos  $T$  a la temperatura del medio de calentamiento y  $t_1$ ,  $t_2$  a las temperaturas inicial y final respectivamente del medio por calentar, tenemos:

$$T = 250^{\circ}\text{F}$$

$$t_1 = 18^{\circ}\text{C} = 64.4^{\circ}\text{F}$$

$$t_2 = 60^{\circ}\text{C} = 140^{\circ}\text{F}$$

Ahora calculamos  $\Delta_{tm}$ , usaremos de la media logarítmica.

$$\Delta_{tm} = \frac{(T - t_1) - (T - t_2)}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$

$$\Delta_{tm} = \frac{t_2 - t_1}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$

Sustituyendo los valores que tenemos:

$$\Delta_{tm} = \frac{140 - 64.4}{2.3 \log \frac{185.6}{110}} = 144^{\circ}\text{F}$$

Ahora sustituimos en la ecuación de transmisión de calor:

$$q = 50(96)(144) = 690\,000 \text{ Btu/hr}$$

El dato anterior que es varias veces mayor que la "q" necesaria, nos asegura un buen funcionamiento del reactor durante esta operación y nos proporciona un margen de seguridad.

La cantidad de vapor necesaria por este calentamiento -

$U$  = coeficiente total de transmisión de calor,  $\frac{\text{Btu/hr}(\text{pie}^2)(^\circ\text{F})}{\text{Btu/hr}(\text{pie}^2)(^\circ\text{F})}$

$\Delta t_{lm}$  = diferencia media de temperaturas entre el medio de calentamiento y el líquido por calentar,  $^\circ\text{F}$ .

Si llamamos  $T$  a la temperatura del medio de calentamiento y  $t_1, t_2$  a las temperaturas inicial y final respectivamente del medio por calentar, tenemos:

$$T = 250^\circ\text{F}$$

$$t_1 = 18^\circ\text{C} = 64.4^\circ\text{F}$$

$$t_2 = 60^\circ\text{C} = 140^\circ\text{F}$$

Ahora calculamos  $\Delta t_{lm}$ , usaremos de la media logarítmica.

$$\Delta t_{lm} = \frac{(T - t_1) - (T - t_2)}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$

$$\Delta t_{lm} = \frac{t_2 - t_1}{2.3 \log \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}}$$

Sustituyendo los valores que tenemos:

$$\Delta t_{lm} = \frac{140 - 64.4}{2.3 \log \frac{185.6}{110}} = 144^\circ\text{F}$$

Ahora sustituimos en la ecuación de transmisión de calor:

$$q = 50(96)(144) = 690\,000 \text{ Btu/hr}$$

El dato anterior que es varias veces mayor que la "q" necesaria, nos asegura un buen funcionamiento del reactor durante esta operación y nos proporciona un margen de seguridad.

La cantidad de vapor necesaria por este calentamiento -

la calculamos dividiendo la cantidad necesaria de calor entre el calor latente de evaporación del vapor:

$$\frac{100\ 300}{950} = 106 \text{ lb de vapor por hora}$$

Segundo proceso.— No habrá transmisión de calor.

Tercer proceso.— Este y el siguiente proceso son enfriamientos, los cuales se propone hacerlos con salmuera previamente enfrida en un aparato de refrigeración. La salmuera será de cloruro de sodio adicionado de bicromato de potasio para evitar la corrosión del equipo.

Características de la salmuera: 25.3% de cloruro de sodio, densidad 1.178, punto de solidificación  $-6^{\circ}\text{F}$ . Esta salmuera trabajará calentándose de 0 a  $20^{\circ}\text{F}$ , se escogió esta temperatura por ser la mínima que nos dá un pequeño margen de seguridad para el último proceso.

Cálculo de la  $\Delta t_m$ : como un reactor de este tipo no se ajusta exactamente a la distribución de temperaturas que se supone en un cambiador de calor para el cálculo de las fórmulas de la diferencia media de temperaturas, usaremos de una simple media aritmética.

$$\Delta t_m = \frac{(T_1 - t_1) + (T_2 - t_2)}{2}$$

Siendo T las temperaturas de la salmuera, t las del líquido enfriándose y los subíndices 1 y 2 corresponden a la entrada y salida respectivamente.

Sustituyendo nuestros valores, tenemos:

$$\Delta t_m = \frac{(0 - 140) + (20 - 62.6)}{2} = -91.3^{\circ}\text{F}$$

$$q = -50(43)(91.3) = -196\ 500 \text{ Btu/hr.}$$

Transmisión de calor que nos asegura un margen de seguridad en el funcionamiento.

Cuarto proceso.— Haciendo cálculos similares a los anteriores pero tomando en cuenta que las temperaturas de la solución — por enfriar serán de 17°C (62.6°F) inicialmente y 10°C (50°F) finalmente, tenemos:

$$q = 50(43)\left(\frac{0 - 50 + 20 - 62.6}{2}\right)$$

$$q = -99\ 500 \text{ Btu/hr}$$

Capacidad también suficiente para completar este paso.

La salmuera a 0°F, tiene un contenido de calor de — 179.16 Btu/lb, y a 20°F de 194.88 Btu/lb, por lo cual la capacidad para absorber calor será:

$$179.16 - 194.88 = -15.72 \text{ Btu/lb.}$$

El gasto máximo de salmuera será durante este proceso y equivaldrá a:

$$\frac{97\ 200}{15.72} = 6\ 150 \text{ lb/hr.}$$

La cantidad total de calor por retirar será la suma de las cantidades de los procesos cuarto y tercero o sea:

$$57\ 700 + 389\ 000 = 446\ 700 \text{ Btu/operación}$$

En tres operaciones diarias:

$$446\ 700(3) = 1\ 340\ 000 \text{ Btu/día.}$$

Aditamentos del reactor.— Estará provisto de un agitador de turbina, el cual en la parte inferior tenga el tubo de entrada del acetileno. Este tubo será circular con perforaciones en su parte superior, de tal modo que el acetileno quede mezclado de la —

manera más perfecta con el líquido.

Tendrá también un termómetro en el seno del líquido, un manómetro, orificios de entrada y descarga y un pequeño condensador para los vapores que escapen con el ligero exceso de acetileno, que se pondrá respecto al absorbido. Este condensador, trabajará con el agua de la salmuera que sale de la chaqueta del reactor. El condensado no regresará al reactor.

El exceso de acetileno, se regresará al sistema mediante el ventilador de inyección, regulando de tal manera este retorno que en el espacio de gas del reactor haya una presión positiva de unas pulgadas de agua. Este ventilador será movido por un motor de 1/4 HP.

#### CARACTERISTICAS DEL REACTOR.

TIPO	"XL", Pfaulder, de acero vidriado, cuadrado, para bajas presiones.
CAPACIDAD	1 136 Lts.
SUPERFICIE DE CALENTAMIENTO	4.65 m <sup>2</sup> = 50 pie <sup>2</sup>
DIAMETRO INTERIOR	1.22 m.
PROFUNDIDAD INTERIOR	1.32 m.
ADITAMENTOS	a). agitador de turbina con motor de 1/2 HP. b). tubo para la introducción del acetileno. c). termómetro. d). manómetro. e). orificios inferior de descarga, y superiores de carga. f). condensador.

**REQUERIMIENTOS CALORIFICOS****MAXIMOS:**

Vapor 106 lb/hr.  
Refrigeración 100 000 Btu/hr.

**4.1. TANQUE DE SEDIMENTACION.**

Este tanque manejará la carga total del reactor a la — que le serán adicionados 14.3 Kg de acetato de sodio anhidro, la — adición de esta sal es seguida de agitación intensa para disolverla en el líquido; una vez disuelta, se permitirá sedimentar a las sales de mercurio, este proceso como se pudo observar en las experiencias de laboratorio, es rápido y eficaz, quedando el líquido completamente límpido al poco tiempo de reposo.

El fondo de este tanque será cónico para poder descargar las sales sedimentadas, la salida del líquido claro será en donde principia la parte cónica.

Este tanque estará provisto de un agitador de paletas — accionado por un motor de 1/2 HP.

El volumen que manejará este tanque en cada operación — será igual al máximo manejado por el reactor, en caso de despreciar el volumen del acetato de sodio, igual a 692 lts.; para seguridad — durante la agitación su volumen será 20% mayor que el de la carga;

$$692(1.2) = 830 \text{ lts.}$$

El material de construcción debe ser tal que resista el ácido acético y el oleum, las sales de mercurio no son problema, — pues en este paso del proceso están en forma insoluble, basándose — en lo anterior, se puede recomendar para este caso acero inoxidable 18-8-No. (25).

## CARACTERÍSTICAS DEL TANQUE DE SEDIMENTACIÓN:

Volumen total	830 lts.
Forma	cilíndrica, base cónica.
Material de construcción	lámina de acero inoxidable 18-8-Mo.
Accesorios	a). agitador mecánico de paletas. b). válvula de salida de precipitado - al fondo. c). válvula de salida del líquido claro ligeramente arriba de la parte cónica.

## 5.- TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE SOLUCIÓN.

Este tanque será del mismo material de construcción que el anterior y tendrá una capacidad triple que el decantador para poder almacenar la solución de un día entero.

Volumen =  $830(3) = 2\ 490$  lts.

En este tanque y al momento de entrar la solución se — agregará 1% del peso total de la carga de una solución 10% de hidróquinona en ácido acético, que equivale a adicionar 0.1% de hidróquinona al líquido. Esta adición es con objeto de evitar polimerizaciones indeseables durante los siguientes procesos de destilación.

## 6.- DESTILADOR SIMPLE.

Este aparato tendrá como objeto separar las sales disueltas que están en la solución, que hacen difícil alimentar la solución directamente a la columna rectificadora. Como resultado secundario tendremos una ligera rectificación del producto volátil y una separación del diacetato de etilideno.

Como podemos ver del balance de materiales de páginas —

pasadas, la alimentación de este aparato será, al día:

Acetato de vinilo	9.360 Kmol	604.0 Kg
Acido acético	20.817 "	1248.0 "
Diacetato de etilideno	0.636 "	92.7 "
Salas disueltas		61.8 "
TOTAL	30.813 Kmol (11q)	2206.5 Kg

Con objeto de poder alimentar directamente los vapores de este aparato a la columna de rectificación, trabajará de manera continua.

La composición de la solución dada en fracciones mol es la siguiente:

Acetato de vinilo	0.304
Diacetato de etilideno	0.020
Acido acético	0.676

El problema de diseño de este aparato lo abordaremos en la inteligencia de suponer líquidos y solución ideales, basados en-

- a).- Los componentes son similares químicamente.
- b).- Peso molecular cercano, para los dos principales.
- c).- Ausencia de combinaciones químicas o asociaciones.

Balace de materiales y cálculo de las composiciones — del vapor y residuo.— Las salas parte disueltas y parte precipitadas saldrán íntegramente con el residuo, supondremos que no tienen influencia sobre el punto de ebullición.

También tendremos en cuenta en este cálculo que se descomponen evaporar 99% de la solución inicial, para tener un poco mayor — la recuperación de acetato de vinilo.

BASE: 100 moles de alimentación.

De un balance total de materiales:

$$F = W + V \quad (1)$$

$$6 \text{ 100} = W + V$$

En donde:

F = moles/hr alimentadas.

W = moles/hr residuales.

V = moles/hr de vapores.

Haciendo también un balance total para cada componente:

$$100 x_{f1} = V y_1 + W x_1 \quad (2)$$

$$100 x_{f2} = V y_2 + W x_2 \quad (3)$$

$$100 x_{f3} = V y_3 + W x_3 \quad (4)$$

En donde:

1, 2, 3 = Subíndices relativos a acetato de vinilo, ácido acético y diacetato de etilideno respectivamente.

$x_f$  = Fracciones mol en la alimentación.

$y$  = Fracciones mol en el vapor.

$x$  = Fracciones mol en el residuo.

De la combinación de las leyes de Dalton y Raoult:

$$y_1 = P_1 \frac{x_1}{P} \quad (5)$$

$$y_2 = P_2 \frac{x_2}{P} \quad (6)$$

$$y_3 = P_3 \frac{x_3}{P} \quad (7)$$

En donde:

$P_1, P_2, P_3$  = Presiones de vapor de cada uno de los líquidos puros.

P = Presión total o atmosférica.



Finalmente la suma de las fracciones mol en el residuo-  
debe ser igual a la unidad:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (8)$$

Las incógnitas que tenemos son:

$W, V, x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3$ , y tenemos ocho ecuaciones,  
por tanto el problema tiene solución definida, para evitar el cálculo  
lo matemático, se hizo por tanteos de la manera siguiente:

Combinamos las ecuaciones del 1 al 7 en la siguiente ma-  
nera:

$$x_1 = \frac{100 x_{f1}}{\frac{P_1}{P} V + (100 - V)} \quad (1')$$

$$x_2 = \frac{100 x_{f2}}{\frac{P_2}{P} V + (100 - V)} \quad (2')$$

$$x_3 = \frac{100 x_{f3}}{\frac{P_3}{P} V + (100 - V)} \quad (3')$$

Con estas tres ecuaciones últimas y la (8), podemos re-  
solver el problema.

Tenemos establecido que  $\frac{V}{P} = 0.95$ , por tanto,

$$P = 100 \text{ moles}$$

$$V = 95 \quad "$$

$$W = 5 \quad "$$

Para diferentes temperaturas, se hicieron sustituciones  
en las ecuaciones (1'), (2'), (3'), hasta que los valores obtenidos  
satisficieron la ecuación (8).

La temperatura encontrada fué de 105°C, que corresponde  
a la del residuo y es la misma que la del interior del aparato. La

composición del residuo fue:

$$x_1 = 0.084$$

$$x_2 = 0.814$$

$$x_3 = 0.102$$

Con las ecuaciones (2), (3) y (4), calculamos la composición del vapor:

$$100 (0.304) = 95 y_1 + 5 (0.084)$$

$$100 (0.676) = 95 y_2 + 5 (0.814)$$

$$100 (0.020) = 95 y_3 + 5 (0.102)$$

De donde la composición de los vapores es:

$$y_1 = 0.316$$

$$y_2 = 0.668$$

$$y_3 = 0.016$$

Balance total de materiales.

Entra (F) líquidos: 30.813 Kgmol/día = 2 144.7 Kg.

agua: = 61.8 "

---

2 206.5 Kg.

Salen (V) vapores: 29.3 Kgmol/día = 2 036.0 Kg.

(W) líquidos: 1.513 " = 109.0 "

---

agua: = 61.8 "

---

2 206.8 Kg.

De lo anterior deducimos que si el equipo de destilación trabaja 14 horas al día para dejar margen de 2 horas durante las cuales se llevarán a cabo las operaciones de calentamiento y limpieza de los aparatos, tendremos:

Alimentación (F) = 157.5 Kg/hora

Vapores (V) = 145.0 "

Residuo (W) = 12.5 "

### Requerimientos de calor.

De un balance total de calor en todo el aparato tenemos:

$$H_f + Q_n = H_v + H_w$$

La alimentación la tomaremos a la temperatura del tanque de almacenamiento 10°C. El balance lo haremos con base de 10°C.

$Q_n$  - Calor suministrado.

$H_f - C$  - Contenido de calor de la alimentación.

$H_v$  - Contenido de calor de los vapores.

$H_w$  - Contenido de calor del residuo.

$H_f$  - Calor sensible del líquido + calor latente de evaporación + calor sensible de los vapores.

Para el cálculo tenemos los siguientes datos tomados de varias fuentes:

Acetato de vinilo:

$$C_{p1} = 39.6 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

$$\lambda_1 = 7\,600 \text{ Kcal/Kgmol}$$

$$C_{p\text{vap}1} = 21.2 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

Acido acético:

$$C_{p2} = 31.4 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

$$\lambda_2 = 11\,200 \text{ Kcal/Kgmol}$$

$$C_{p\text{vap}2} = 15.0 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

Diacetato etilideno:

$$C_{p3} = 40.0 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

$$\lambda_3 = 5\,900 \text{ Kcal/Kgmol}$$

$$C_{p\text{vap}3} = 36.5 \text{ Kcal/Kgmol}^\circ\text{C.}$$

El punto de ebullición de la alimentación es de 90°C, - suponemos que a esa temperatura no evapora el líquido.

$$H_f = 29.3 (0.316 (39.6) + 0.668 (31.4) + 0.016 (48)) (90 - 10)$$

$$H_v = 29.3 (0.316 (7000) + 0.668 (11200) + 0.016 (5900))$$

$$+ 29.3 (0.316 (21.2) + 0.668 (15) + 0.016 (36.5))(105 - 90)$$

$$H_v = 331\,674 \text{ Kcal/día.}$$

$$H_w = 12.5 (0.004 (39.6) + 0.814 (31.4) + 0.102 (48))(105 - 10)$$

$$+ 61.8 (0.25)(105 - 10)$$

$$H_w = 6\,326 \text{ Kcal/día.}$$

$$Q_d = H_v + H_w$$

$$Q_d = 338\,000 \text{ Kcal/día.}$$

$$Q_d = 24\,150 \text{ Kcal/hr} = 95\,600 \text{ Btu/hr.}$$

### Superficie de calentamiento.

Estará calentado por vapor condensándose en tubos.

De la ecuación:

$$Q = A U \Delta_t$$

Según (26), se puede considerar para este tipo de calentamiento de líquidos orgánicos hirviendo fuera de tubos:

$$U = 190 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^\circ\text{F.}$$

La diferencia media de temperaturas será entre  $105^\circ\text{C}$  — ( $221^\circ\text{F}$ ) temperatura del contenido y  $250^\circ\text{F}$  temperatura del vapor saturado a  $15 \text{ lb/pulgada}^2$ , cuyo calor latente es de  $950 \text{ Btu/lb.}$

$$\Delta_t = 79^\circ\text{F.}$$

$$A = \frac{95\,600}{190 (29)} = 17.5 \text{ pie}^2.$$

$$\text{Vapor} = \frac{95\,600}{950} = 101 \text{ lb/hr.}$$

Si se usan tubos de condensador estandar  $3/4$  pulgad — con un área exterior de  $0.1963 \text{ pie}^2/\text{pie.}$

Serán necesarios:

$$\frac{17.5}{0.1963} = 89 \text{ pies de tubo.}$$

Los 89 pies de tubo se arreglarán en un banco de 2.5 — pies de largo con 36 tubos, arreglados en cuadrado con una distancia libre entre tubos de 1/4 del diámetro para facilitar la limpieza.

Este destilador consistirá en un tanque cilíndrico de — largo 1 m y 0.5 m de diámetro con un volumen de 196 lts.

El líquido que constantemente contenga el evaporador será suficiente para cubrir el banco de tubos.

#### CARACTERÍSTICAS DEL DESTILADOR SIMPLE.

Forma	cilíndrica.
Volumen	196 lts.
Largo	1.0 m.
Diámetro	0.5 m.
Área de calentamiento	17.5 pies <sup>2</sup>
Ganancia de vapor	101 Lb/hr = 46 Kg/hr.
Materiales de construcción	Lámina y tubos de acero inoxidable.
ADITAMENTOS	a). Válvulas de alimentación y descarga. b). Domo para vapores con separador de líquidos. c). Aislamientos. d). Termómetro en el seno del líquido.

#### 7.- ENFRIADOR DE GASES (Saturador).

Con objeto de disponer de vapores saturados a la entrada de la columna rectificadora, será conveniente poner un cambiador de calor en que se enfríen los vapores con aire, convección natural, hasta una temperatura ligeramente superior a la de saturación de los vapores (87°C).

La temperatura inicial de los vapores la supondremos —

105°C y la final 87°C.

$$Q = 29.3 (0.315 (21.2) + 0.668 (15) + 0.016 (36.5))(87 - 105)$$

$$Q = -12\ 100 \text{ Kcal/d'a.}$$

$$Q = -2\ 000 \text{ Btu/hr.}$$

Para enfriadores con convección libre, se puede estimar

$$U = 3 \text{ Btu/hr(pie}^2\text{)}^\circ\text{F (24).}$$

Suponiendo aire a 18°C.

$$\Delta t_m \log = 81^\circ\text{C} = 177^\circ\text{F.}$$

$$A = \frac{2000}{3(177)} = 4 \text{ pies}^2$$

Usando tubo 3/4 pulgada estandard, para tener una velocidad de vapores de 10 pies/seg. son necesarios 11 tubos de 2 pies por tubo para dar 4 pie<sup>2</sup> de superficie.

#### CARACTERISTICAS DEL SATURADOR.

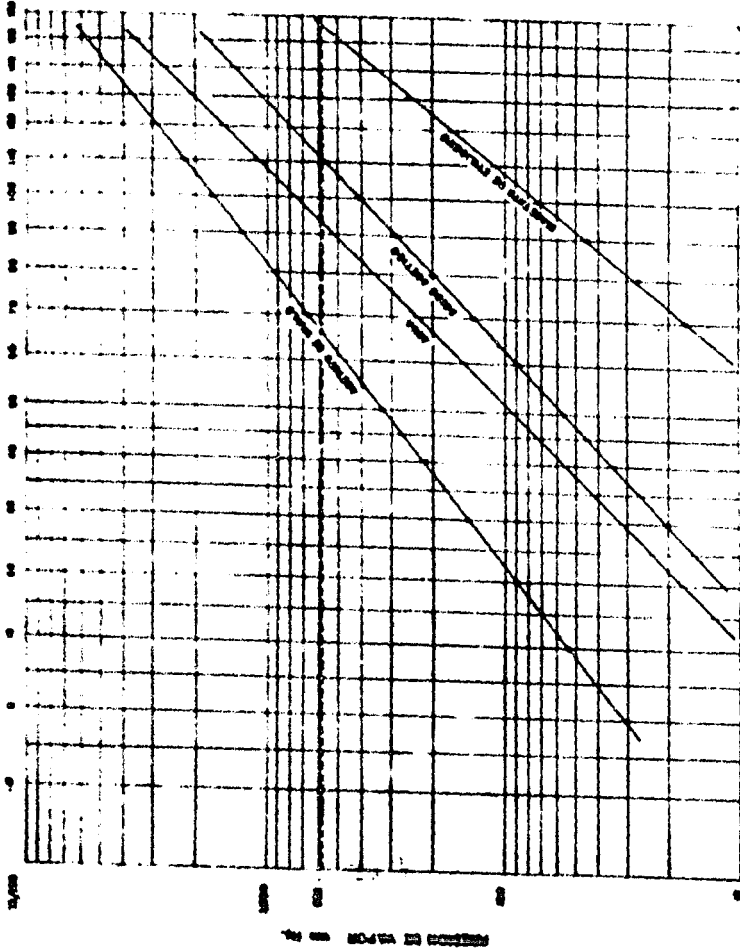
Area de transmisión de calor	4 pies <sup>2</sup> .
Número de tubos	11
Largo de los tubos	2 pies.
Diámetro de los tubos	3/4 pulgada.
ADITAMENTOS	a). "By pass" para control. b). Termómetro a la salida de los vapores.

#### 8.- COLUMNA DE RECTIFICACION.

El producto del equipo anterior se alimentará continuamente a la columna de rectificación; dispondremos por tanto de 29.3 Kg/mol cada oncore horas de un vapor de la composición siguiente:

Acetato de vinilo	31.6 % mol
Acido acético	66.8 "

FIG. 5  
TEMPERATURA °C



GRAFICA DE OTYMER

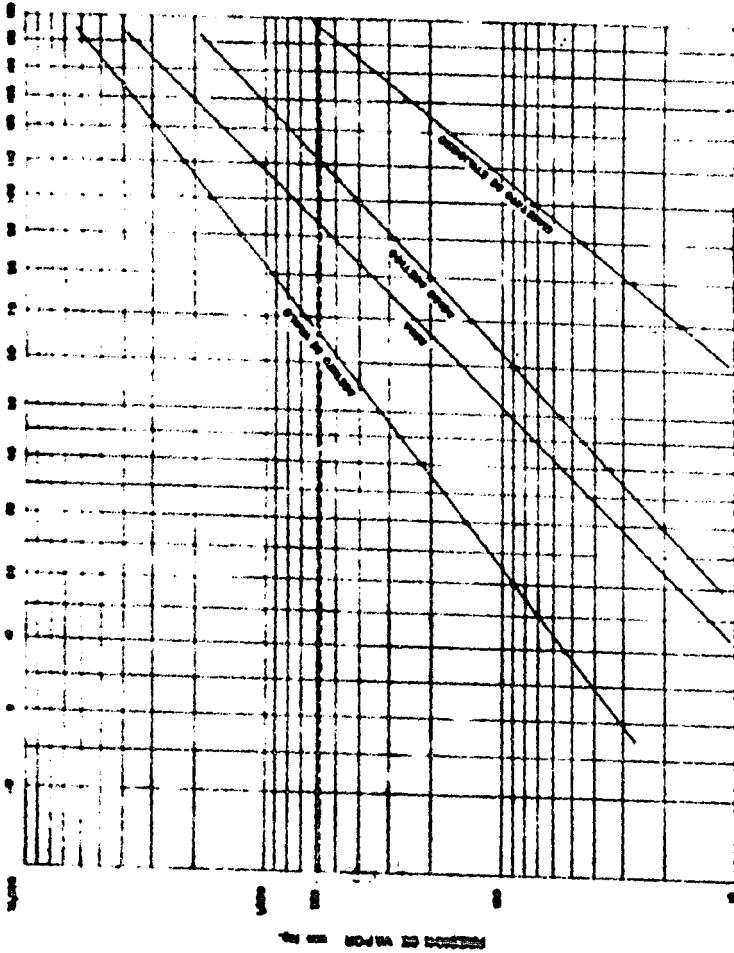
Para el laboratorio de química

Escuela de Ingeniería



QUIMICA

FIG. 5  
TEMPERATURA °C



GRAFICA DE OTHER

Para la muestra de...

...



QUIMICA

Diacetato de etilideno 1.6 % mol

Para simplificar el diseño de la columna y en vista de la baja concentración y pequeña volatilidad del diacetato de etilideno, consideraremos los vapores como una mezcla binaria de la siguiente composición:

Acetato de vinilo  $y = 0.316$  fracción mol

Ácido acético  $1 - y = 0.684$  " "

El punto de saturación del vapor anterior es de  $87^{\circ}\text{C}$  a la presión de  $586 \text{ mm}$  de Hg, calculado por aproximaciones suponiendo que los componentes siguen la ley de Raoult.

De todo lo anterior concretamos que se trata de rectificar un vapor saturado binario hasta un producto que contenga  $99.5\%$  mol, aproximadamente  $99.6\%$  en peso de acetato de vinilo y un residuo que contenga  $99\%$  mol de ácido acético. Se usará una columna de platos, con condensador total, calentada por vapor.

De un balance total de acetato de vinilo, tomando como base 100 moles de alimentación, tenemos:

$$P x_f = P y + W x$$
$$P = 100 - W \quad (1)$$

Sustituyendo los valores en la primera:

$$100(31.6) = P(0.995) + W(0.01) \quad (2)$$

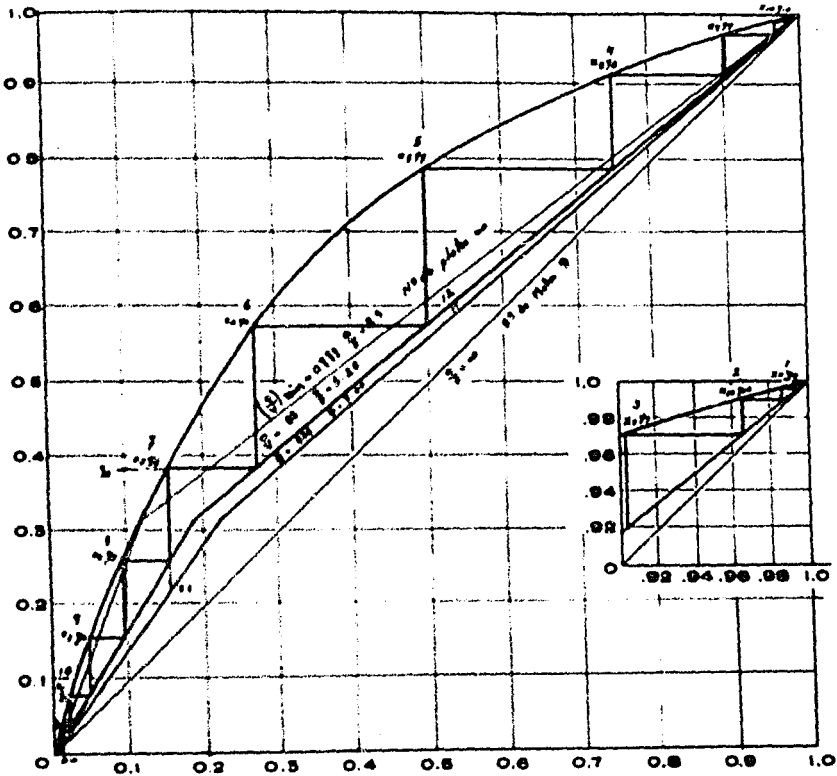
De las ecuaciones (1) y (2) tenemos:  $P = 100$  moles, —  
 $P = 31.1$  moles y  $W = 68.9$  moles.

La curva de equilibrio la obtenemos con los datos de — partes anteriores; graficando en las ordenadas fracción mol de acetato de vinilo en el líquido y en las ordenadas fracción mol del — mismo componente en el vapor que se encuentra en equilibrio con ese líquido, Fig. 6.

Para los cálculos siguientes vamos a hacer las siguien-

FIG. 6

# CURVA DE EQUILIBRIO PARA SOLUCIONES ACIDO ACETICO = ACETATO DE VINILO



HORACIO SAN VICENTE  
TESIS PROFESIONAL



tes suposiciones:

- a).- Los cambios en el calor sensible de los líquidos, a través de la torre, se pueden despreciar.
- b).- El calor molar de evaporación para ambos componentes es similar y se puede considerar igual.
- c).- El calor de mezcla de los componentes es nulo.
- d).- Las pérdidas de calor por la superficie de la torre son muy pequeñas, se puede considerar que trabaja adiabáticamente.

Utilizaremos de los anteriores supuestos para calcular la columna con el método de McCabe y Thiele (27).

Línea de intersecciones.— Se llama así a la línea en la cual se juntan todas las posibles líneas de enriquecimiento y artemiento del diagrama de McCabe y Thiele, esta línea es función de las características térmicas de la alimentación y de la composición de ésta. Su ecuación es:

$$y = \frac{p}{p+1} x + \frac{r_f}{p+1} \quad (3)$$

en donde:

$$p = \frac{O_{f+1} - O_f}{F}$$

$O_{f+1}$  = reflujo del plato arriba a la alimentación.

$O_f$  = reflujo del plato de la alimentación.

En el caso presente en que la alimentación es un vapor, el reflujo no aumenta por su introducción, ni disminuye ya que es saturado, lo cual podemos representar matemáticamente:

$$O_f = O_{f+1} ; \text{ y por tanto } p = 0$$

Valor que sustituido en la ecuación (3), nos dá:  $y = x_f$   
La línea de intersecciones es una horizontal paralela al eje de las

Resultaron 11 platos teóricos, que considerando el hervidor como plato de 100% de eficiencia, se reducen a 10. También vemos de la figura que la alimentación debe hacerse en el plato número 5, contando como plato número 1 al hervidor.

Resumiendo los anteriores resultados tenemos:

$$\begin{array}{ll} F = 2.09 \text{ Kgmol/hr} & x_T = 0.316 \\ W = 1.44 & x_W = 0.01 \\ P = 0.65 & x_P = 0.995 \\ V = 4.06 & \\ O = 3.41 & \end{array}$$

Cálculo del diámetro de la columna.

El diámetro de estos equipos es una función del flujo de gases, en este caso el flujo máximo de gases lo tenemos en la sección de enriquecimiento de la columna y será la base del cálculo; para el plato arriba de la alimentación:

$$\begin{aligned} \text{Volumen de los vapores} &= 22.4(n) \left( \frac{T}{T_0} \right) \left( \frac{P_0}{P} \right) \\ &= 22.4(4.06) \left( \frac{360}{273} \right) \left( \frac{586}{760} \right) \\ &= 155.5 \text{ m}^3/\text{hr} = 0.0431 \text{ m}^3/\text{seg.} \end{aligned}$$

La velocidad permisible para los vapores dentro de una columna de rectificación la calculamos con la fórmula (24):

$$u = K_v \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{2}} ;$$

en donde:

u = velocidad en pies/seg.

$K_v$  = constante que depende de la altura de líquido en cada plato y de la distancia entre platos; para una distancia entre platos de 0.5 pies y-

x, trazada a la altura del punto en que el valor de  $x_f = 0.316$  interseca a la diagonal de pendiente unitaria.

Una vez trazada la línea anterior se trazaron las líneas de operación para el reflujo mínimo, las que se intersectan en el punto de contacto de la curva de equilibrio y la línea de intersección, para este reflujo el número de platos es infinito y la pendiente de la línea de enriquecimiento es de 0.778.

$$\left(\frac{O}{V}\right)_{\min.} = 0.778; \text{ y como: } O_{\min.} = V_{\min.} + P$$

$$\left(\frac{O}{P}\right)_{\min.} = \frac{109}{31.1} = 3.5$$

Ahora hacemos O/P igual a una serie de múltiplos de  $\left(\frac{O}{P}\right)_{\min.}$  encontrando por el método gráfico los siguientes resultados:

	O/P	V	O/V	No. Platos	O
min.	3.5	140.1	0.778	$\infty$	109
1.5 min.	5.25	194.1	0.840	11	163
2 min.	7.0	249.1	0.875	10	218
$\infty$		$\infty$	1.000	9	$\infty$

Decidimos usar la relación O/P = 5.25, pues a mayores relaciones y por tanto reflujos y gastos de vapor mayores que aumentan el tamaño del condensador y el diámetro de la columna, el número de platos casi no disminuye.

Se calculó el número de platos teórico para cada caso con el método gráfico de McCabe y Thiele, ejemplificándose en la figura solamente el caso escogido, por claridad. Para los últimos platos de enriquecimiento se hizo una ampliación de la curva de equilibrio que se ve también en la figura 6.

x, trazada a la altura del punto en que el valor de  $x_f = 0.316$  interseca a la diagonal de pendiente unitaria.

Una vez trazada la línea anterior se trazaron las líneas de operación para el reflujo mínimo, las que se intersecan en el punto de contacto de la curva de equilibrio y la línea de intersecciones, para este reflujo el número de platos es infinito y la pendiente de la línea de enriquecimiento es de 0.778.

$$\left(\frac{O}{V}\right)_{\min.} = 0.778; \text{ y como: } O_{\min.} = V_{\min.} + P$$

$$\left(\frac{O}{P}\right)_{\min.} = \frac{109}{31.1} = 3.5$$

Ahora hacemos O/P igual a una serie de múltiplos de  $(O/P)_{\min.}$  encontrando por el método gráfico los siguientes resultados:

	O/P	V	O/V	No. Platos	O
min.	3.5	140.1	0.778	$\infty$	109
1.5 min.	5.25	194.1	0.840	11	163
2 min.	7.0	249.1	0.875	10	218
$\infty$		$\infty$	1.000	9	$\infty$

Decidimos usar la relación O/P = 5.25, pues a mayores relaciones y por tanto reflujos y gastos de vapor mayores que aumentan el tamaño del condensador y el diámetro de la columna, el número de platos casi no disminuye.

Se calculó el número de platos teórico para cada caso con el método gráfico de McCabe y Thiele, ejemplificándose en la figura solamente el caso escogido, por claridad. Para los últimos platos de enriquecimiento se hizo una ampliación de la curva de equilibrio que se ve también en la figura 6.

una altura de líquido en los platos de 0.5 — pulg., es igual a 0.03.

$\rho_1, \rho_2$  = densidades de líquido y vapor respectivamente.

$$\rho_1 = 0.95 \text{ Kg/lt.}$$

$\rho_2 = 0.0019 \text{ Kg/lt.}$ , calculado a partir del peso molecular de 73, y en las condiciones reales de operación.

Sustituyendo en la fórmula tenemos:

$$u = 0.03 \left( \frac{0.95 - 0.0019}{0.0019} \right)^{1/2}$$

$$u = 0.672 \text{ pies/seg} = 0.204 \text{ m/seg.}$$

$$\text{Area} = \frac{0.0431}{0.204} = 0.211 \text{ m}^2.$$

$$\begin{aligned} \text{Diámetro} &= \left( \frac{0.211}{0.785} \right)^{1/2} = 0.1635 \text{ m} = \\ &= 0.536 \text{ pies} \end{aligned}$$

#### Cálculo del número de platos reales y la altura.

Para seguridad tomamos una eficiencia de platos del 70% por tanto:  $\frac{10}{0.7} = 14$  platos, aparte del hervidor. La altura por plato será de 0.5 pies y la total 2.35 m = 7 pies.

Para platos experimentales (27) se acostumbra poner — 7.16 cachuchas por pie cuadrado de plato, en nuestro caso serán necesarias:

$$7.16 \left( \frac{0.211}{0.107} \right) = 14 \text{ cachuchas por plato.}$$

#### Cálculo del condensador.

De un balance total de calor en el condensador, tenemos:

$$H_v V = (O_c + P)h_1 + Q$$

$H_v$  = contenido molar de calor de los vapores.

$h_l$  = contenido molar de calor del líquido que sale del condensador.

$Q$  = calor retirado por el medio enfriante.

$P$  = producto.

$Q_c$  = reflujo del condensador a la columna.

La temperatura base que utilizaremos será la de  $66^{\circ}\text{C}$ , - punto de ebullición del acetato de vinilo que es casi el del líquido que abandona el condensador, el producto saldrá a su punto de ebullición. Sustituyendo en la fórmula tenemos:

$$Q = 4.06(7\ 600) = 31\ 600\ \text{Kcal/hr} = 129\ 000\ \text{Btu/hr}$$

La optimización de  $U$  en este aparato puede hacerse en  $200\ \text{Ptu/hr}(\text{pie}^2)^{\circ}\text{F}$ , que es el promedio para una serie de líquidos orgánicos, cuando el agua pasa a velocidades de 3 pies/seg por dentro de tubos, mientras el vapor se condensa en el exterior a la presión atmosférica (27).

La cantidad de agua necesaria para absorber la cantidad de calor anterior, si se le permite calentarse (al agua), de  $18^{\circ}\text{C}$  - hasta  $38^{\circ}\text{C}$ , será:

$$\text{Cantidad de agua} = \frac{31\ 600}{1(38 - 18)} = 1\ 580\ \text{Kg/hr} = 0.016\ \text{pie}^3/\text{seg.}$$

Para tener una velocidad de 3 pies/seg en tubos de  $1/2''$  con un área transversal de  $0.1452\ \text{pulg}^2$ , calcularemos el número de tubos:

$$\text{Núm. de tubos} = \frac{0.016(144)}{3(0.1452)} = 5.4$$

$$\text{Núm. de tubos} = 6$$

La diferencia media logarítmica de temperaturas, para funcionamiento a contracorriente es de  $22.6^{\circ}\text{C} = 41.0^{\circ}\text{F}$ .

El área de calentamiento será por tanto:

$$A = \frac{129,000}{0.00(41)} = 15.7 \text{ pies}^2.$$

El tubo de 1/2" para condensador tiene una superficie - de 0.1309 pies<sup>2</sup>/pie, la longitud de tubo será:

$$\frac{15.7}{0.1309} = 177 \text{ pies}$$

como deben ser 6 tubos, será un haz de 6 tubos y 29.5 pies de longitud, que para que quede proporcionado se hará de 10 pasas para el agua, quedando entonces de 2.95 pies = 0.90 m con 60 tubos.

El tamaño relativamente grande del condensador es aceptable en vista de que el reflujo de 1:5.25 es alto.

#### Cálculo del hervidor.

La cantidad de calor que necesitamos suministrar en esta parte la calculamos de un balance total de calor en toda la columna:

$$Q_b + F H_f + O_c h_1 = V H_v + W h_w$$

Para cada uno de los sumandos de la anterior fórmula — tenemos los siguientes valores: Base 66°C.

$$\begin{aligned} F H_f &= 2.09(0.316(7800) + 0.684(11200)) = \\ &+ 2.09(0.316(39.6) + 0.684(31.4))(87 - 66) \\ &= 22640 \text{ Kcal/hr} \end{aligned}$$

$$O_c h_1 = 0$$

$$V H_v = 31600 \text{ Kcal/hr.}$$

$$W h_w = 1.44(31.4)(110 - 66) = 1990 \text{ Kcal/hr.}$$

De donde:

$$Q_b = 31600 + 1990 - 22640 = 10950 \text{ Kcal/hr} = 43400 \text{ Btu/hr.}$$

$$\frac{43400}{950} = 45.6 \text{ lb vapor por hora}$$

Supondremos para este cambiador de calor una U igual a la del simple destilador ya que son casos similares de 1 ft de tubo en el exterior de tubos en los que no condensa vapor, el valor será de 190 Btu/hr(pi<sup>2</sup>)°F.

La diferencia media de temperatura será entre 250°F — del vapor saturado a 15 lb/pulg<sup>2</sup> y de 110°C = 225°F, temperatura de ebullición del acético casi puro que se encuentra en el hervidor, — 250 - 225 = 25°F.

$$\begin{aligned} \text{Area de calentamiento} &= \frac{Q_b}{U(\Delta T)} \\ &= \frac{43400}{190(25)} = 9.1 \text{ pies}^2 \end{aligned}$$

Usando tubo de 3/4" con 0.1963 pi<sup>2</sup>/pie, serán necesarios:

$$\frac{9.1}{0.1963} = 45 \text{ pies de tubo,}$$

en forma de un serpentín.

#### CARACTERISTICAS DE LA COLUMNA RECTIFICADORA,

Número de platos	14 y el hervidor.
Altura de cada plato	15.3 cm      0.5 pies
Número de cachuchas por plato	14
Alimentación en el plato	# 5

#### Condensador

Superficie de transmisión de calor	15.7 pi <sup>2</sup>
Número de tubos de 1/2"	60

#### Hervidor

Superficie de transmisión de calor	9.1 pi <sup>2</sup>
Longitud de tubo 3/4"	45 pies

Material de construcción acero inoxidable, aunque algu-

non tipos de trances también soportan la acción del ácido acético a temperaturas elevadas, como que se podría aprovechar para válvulas y demás aditamentos.

#### 9.- ENFRIADOR DE PRODUCTO.

El producto de la torre acetato de vinilo, sale a su punto de ebullición, con objeto de obviar esta dificultad, pues a esa temperatura es muy volátil y fácil de polimerizarse, se propone el uso de un enfriador de superficie. Se trata de enfriar 0.65 Kgmol de acetato de vinilo casi puro desde 66°C hasta 20°C, para el cual sabemos que su calor específico es de 39.6 Kcal/Kgmol(°C).

El coeficiente de transmisión de calor U para este tipo de enfriamientos conservadamente se puede tomar como 90 Btu/hr(pies<sup>2</sup>)°F (24); permitiendo al agua calentarse desde 18°C hasta 30°C, la diferencia media logarítmica de temperaturas es de 9.9°C = 18°F.

$$\begin{aligned} \text{Área de transmisión de calor} &= \frac{Q}{U(\Delta t)} \\ &= \frac{0.65(39.6)(66 - 20)}{90(18)} = 3 \text{ pies}^2 \end{aligned}$$

Usando tubos de 1/2" con 0.1309 pies<sup>2</sup>/pie, serán necesarios  $\frac{3}{0.1309} = 23$  pies de tubo, que podrían quedar arreglados en un banco de 12 tubos de 2' cada uno.

#### 10.- TANQUERIA.

El volumen de estos tanques dependerá de las condiciones en que trabaje la planta pero se puede decir que para una semana de trabajo será necesario un tanque de 5000 lts de acético de 1 1/2" de acero inoxidable. Para el producto de una semana un tanque

de 5500 lbs del mismo material.

#### 11.- CALDERA.

La demanda máxima de vapor en el momento en que los tres aparatos que lo consumen: Reactor, destilador simple y columna rectificadora estén trabajando será de 178.1 lb/hr, lo cual es -  $\frac{178.1}{34.5} = 5.16$  caballos de caldera.

La presión de trabajo deberá ser ligeramente superior a 15 lb/pulg<sup>2</sup>, para poder dar óata en los aparatos a pesar de las caídas de presión en los ductos.

---

## C A P I T U L O    V .

### CONCLUSIONES.

Del trabajo anterior se pueden hacer las siguientes conclusiones básicas:

- a).- El catalizador de acetil sulfato mercurico es ventajoso en la obtención de acetato de vinilo a partir de ácido acético anhidro y acetileno.
- b).- Las bajas temperaturas durante la reacción impiden parcialmente la formación de diacetato de etilideno.
- c).- La operación de una unidad piloto nos proporcionará mayor número de datos sobre la reacción, nos permitirá probar materiales de construcción, estudiar costos, etc.
- d).- Este trabajo debe ser completado con estudios similares para la elaboración de cloruro de vinilo y polimerizaciones o copolimerizaciones de estos monómeros.

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Pat. alemana 271 301 (1914).
- 2.- Pat. alemana 313 696 (1919).
- 3.- Pat. alemana 361 687 y 271 301 (1915).
- 4.- R. E. Akin, Vinyl resins in war and peace - I, Chemical Industries, LII, 4, 456 (Abril 1943).
- 5.- E. E. Halla, Polivinyl acetate adhesives, Plastics 6, 183 — (1942).
- 6.- Pat. británica 389 988 (1933).
- 7.- S. D. Douglas, Vinyl resins, Ind. Eng. Chem., 315 (1940).
- 8.- Kirk, Othmer, **ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY**, The Interscience Encyclopedia, Inc., N. Y.
- 9.- N. Platzer, Organic polivinyl ester production in Germany, Modern Plastics, 28, 113 (1950).
- 10.- G. O. Morrison and T. P. G. Shaw, Vinyl plastics from carbide, Chem. Met. Eng., 40, 293 (1933).
- 11.- Pat. ostadounidense 1 786 647 (1930).
- 12.- Pat. alemana 582 544 (1933).
- 13.- Pat. francesa 594 219 (1925).
- 14.- Pat. francesa 671 557 (1929).
- 15.- Pat. ostadounidense 1 638 713 (1927).
- 16.- Pat. ostadounidense 1 710 197 (1929).
- 17.- Pat. ostadounidense 1 849 647 (1932).
- 18.- Pat. ostadounidense 1 855 367 (1932).

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Pat. alemana 271 381 (1914).
- 2.- Pat. alemana 313 696 (1919).
- 3.- Pat. alemana 261 687 y 271 381 (1915).
- 4.- R. B. Akin, Vinyl resins in war and peace - I, Chemical Indus-  
trion, LII, 4, 456 (Abril 1943).
- 5.- E. E. Halla, Polivynil acetate adhesives, Plastics 6, 183 ----  
(1942).
- 6.- Pat. británica 389 988 (1933).
- 7.- S. D. Douglas, Vinyl resins, Ind. Eng. Chem., 315 (1940).
- 8.- Kirk, Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, The Inter-  
science Encyclopedias, Inc., N. Y.
- 9.- W. Platzer, Organic polivynil ester production in Germany, Mo-  
dern Plastics, 28, 113 (1950).
- 10.- G. O. Morrison and T. P. G. Shaw, Vinyl plastics from carbide,  
Chem. Met. Eng., 40, 293 (1933).
- 11.- Pat. ontadounidense 1 786 647 (1930).
- 12.- Pat. alemana 582 544 (1935).
- 13.- Pat. francesa 594 219 (1925).
- 14.- Pat. francesa 671 557 (1929).
- 15.- Pat. ontadounidense 1 638 713 (1927).
- 16.- Pat. ontadounidense 1 710 197 (1929).
- 17.- Pat. ontadounidense 1 849 647 (1932).
- 18.- Pat. ontadounidense 1 855 367 (1932).

- 19.- Pat. alemana 373 369 (1923).
- 20.- Pat. alemana 403 764 (1924).
- 21.- S. N. Ushakov and S. M. Poinatoin, Vapor phase synthesis of — vinyl acetate, Ind. Eng. Chem., 26, 561 (1934).
- 22.- Pat. estadounidense 1 626 482 (1926).
- 23.- Pat. británica 351 310 (1929).
- 24.- John H. Perry, CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK, III Ed. Mc. Graw - Hill Book, Co. Inc., N. Y. (1951).
- 25.- F. C. Villbrandt, CHEMICAL ENGINEERING PLANT DESIGN, III Ed., - Mc. Graw Hill Book, Co., Inc., N. Y. (1949).
- 26.- O. A. Hougen y K. M. Watson, CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES, John Wiley & Sons, Inc., London, (1948).
- 27.- R. S. Robinson y E. R. Gilliland, THE ELEMENTS OF FRACTIONAL - DISTILLATION, Mc. Graw Hill Book, Co., Inc., N. Y., (1939).
- 28.- Ch. C. Winding y R. L. Haasche, PLASTICS, THEORY AND PRACTICE, - I Ed., Mc. Graw Hill Book, Co., Inc.
- 29.- W. Shack, A MANUAL OF PLASTICS AND RESINS, Chemical Publishing, Co., Inc., Brooklyn, N. Y. (1950).

- 19.- Pat. alemana 373 369 (1923).
- 20.- Pat. alemana 403 704 (1924).
- 21.- S. M. Ushakov and J. M. Fainstein, Vapor phase synthesis of — vinyl acetate, Ind. Eng. Chem., 26, 1 (1934).
- 22.- Pat. estadounidense 1 666 487 (1928).
- 23.- Pat. británica 351 310 (1929).
- 24.- John H. Perry, CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK, III Ed. Mc. Graw - Hill Book, Co. Inc., N. Y. (1951).
- 25.- F. C. Villbrandt, CHEMICAL ENGINEERING PLANT DESIGN, III Ed., - Mc. Graw Hill Book, Co., Inc., N. Y. (1949).
- 26.- O. A. Hougen y K. M. Watson, CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES, John Wiley & Sons, Inc., London, (1948).
- 27.- B. S. Robinson y E. R. Gilliland, THE ELEMENTS OF FRACTIONAL - DISTILLATION, Mc. Graw Hill Book, Co., Inc., N. Y., (1939).
- 28.- Ch. C. Winding y R. L. Hasche, PLASTICS, THEORY AND PRACTICE, - I Ed., Mc. Graw Hill Book, Co., Inc.
- 29.- W. Shack, A MANUAL OF PLASTICS AND RESINS, Chemical Publishing, Co., Inc., Brooklyn, N. Y. (1950).