

- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO. -

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO DE LA DESTILACION
APLICADO A LA ESTERIFICACION

T E S I S

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA EL ALUMNO

JUAN MANUEL VILAFRANCA MENDIETA

MEXICO, D. F.

1946.



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.

A la memoria de mi Madre.

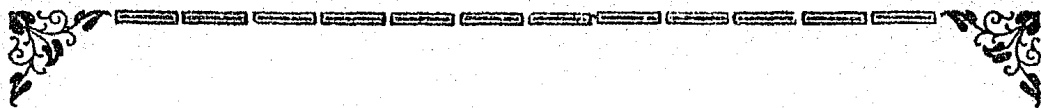
*A mi querido Padre, como humilde prueba
de gratitud por todos sus sacrificios.*

*A mi tia Conchita y a mi
abuelita a quienes tanto debo.*

A mis Maestros.

*A mi maestro el Sr. Ing. Químico,
Alberto Urbina del Raso con todo
respeto.*

A mis compañeros y amigos.



CAPITULOS

- I.—Introducción.
 - II.—Estudio general de la esterificación.
 - III.—La destilación en el proceso de esterificación.
 - IV.—Descripción de algunos equipos empleados en operaciones industriales.
 - V.—Estudio particular de uno de los equipos mencionados.
 - VI.—Conclusiones.
- Bibliografía.

CAPITULO I

INTRODUCCION

La reacción simple entre un alcohol y un ácido orgánico o sea la reacción de esterificación en el sentido más estricto de la palabra, se conoce desde hace muchos años. La primera noticia que se tiene al respecto, data del año de 1862, en que Berthelot y St. Gilles reportan los trabajos correspondientes.

Las experiencias desarrolladas por estos investigadores consistieron en calentar alcohol etílico con un equivalente de ácido acético, a 100, 170 y 200°C, durante el tiempo necesario para que la concentración del éster se mantuviera constante. A 100°C fué necesario calentar durante 200 horas para alcanzar una concentración máxima de éster de 65.6%; a 170° C en 24 horas, se produjo un 66.5%; por último, a 200°C, en el mismo tiempo, se formó un 67.3%. Como se ve, el aumento en concentración no es muy apreciable, aunque la variación de temperatura sea considerable.

Con tales resultados, llegaron a la conclusión de que se trataba de una reacción de equilibrio. Como comprobación, efectuaron la reacción en sentido contrario, calentado acetato de etilo con un equivalente de agua, y encontraron que el equilibrio se alcanzaba en el mismo punto. Repitieron las mismas reacciones para otros ácidos y otros alcoholes, obteniendo resultados semejantes. Variaron también las proporciones de los reactivos, observando que mientras mayor era el exceso de alguno de ellos, más alto era el rendimiento de la reacción.

Todas las conclusiones obtenidas por estos investigadores, fueron estudiadas por Van't Hoff, Thomsen y otros en 1877, encontrando que estaban de acuerdo en todos sus puntos con la Ley de Acción de Masas.

Posteriormente, Menshutkin hizo un estudio comparativo de un gran número de alcoholes, encontrando notables diferencias entre los primarios, secundarios y terciarios, por lo que respecta a velocidades de reacción y límites de esterificación, pero sin desviarse de las conclusiones de Berthelot y St. Gilles.

Algunos investigadores, posteriores al principio del siglo veinte, determinaron la conveniencia de efectuar la reacción en presencia de ácido

sulfúrico, pues de esta manera, la esterificación se aceleraba extraordinariamente. En un principio existió la creencia de que el ácido sulfúrico actuaba como deshidratante, tomando el agua que se formaba en la reacción, por lo que se pensó, que para obrar como tal, se necesitaría en grandes cantidades. Como es fácil comprenderse, si bien se logró mejorar la velocidad de la reacción, al mismo tiempo se produjeron fenómenos desventajosos. El ácido sulfúrico en grandes cantidades, tiene la tendencia a deshidratar el alcohol, con lo que se impurifica el producto y se disminuyen los rendimientos. Esto motivó que se hicieran estudios más cuidadosos, resolviéndose el problema favorablemente, ya que se determinó que la acción del ácido sulfúrico no era precisamente la de deshidratar, sino que actuaba como catalizador, con lo que no era necesario que se encontrara en proporciones elevadas, desapareciendo el peligro de la deshidratación del alcohol y la formación de productos secundarios.

Se ensayaron después una serie de catalizadores, teniendo determinadas ventajas y desventajas, según los casos y las condiciones de trabajo.

La inclusión del catalizador vino a introducir ciertas mejoras en lo que respecta a velocidad de reacción, pero por otra parte, seguía sin solución un problema bastante serio, el de los rendimientos, que no podían pasar de cierto límite. Como consecuencia de esto, el éster resultaba de baja pureza, y además, los reactivos no se aprovechaban totalmente, ocasionando un costo elevado de los productos.

Tratando de solucionar este problema, Sabatier y Mailhe, el año de 1911, efectuaron esterificaciones con los reactivos al estado de vapor. Emplearon una gran variedad de catalizadores, siendo los principales, óxidos de thorio, titanio y zirconio, sobre los que pasaban los vapores de alcohol y ácido a una temperatura de 400° C. En general, lograron elevar los rendimientos, aunque no en una forma definitiva, pues a cambio de ese ligero aumento, se presentaron serias dificultades relacionadas con los equipos necesarios. La reacción en tales condiciones, se realizaba lentamente, lo cual implicaba una gran capacidad para el equipo.

Se siguió estudiando el problema, y fué con el advenimiento del uso de los ésteres como disolventes, que se hizo preciso incrementar la investigación para aplicar algún procedimiento, mediante el cual se obtuvieran mayores rendimientos, y que permitiera la separación del éster para obtenerlo de mayor pureza.

De acuerdo con la Ley de Acción de Masas, se sabe que el equilibrio puede modificarse, permitiendo un exceso en los reactivos o en los productos. Si el exceso es de los reactivos, lo cual se puede lograr disminuyendo los productos, el equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción original, mientras que si el exceso es de los productos, el equilibrio se desplazará en el sentido de la reacción inversa. Entonces, si se eliminan los productos tan pronto como se formen, es lógico que la reacción no llegará al equilibrio, y teóricamente se obtendrá un rendimiento cercano al 100%, aprovechándose casi totalmente los reactivos.

Esta fué la base de la solución del problema. En 1905, Wade realizó el descubrimiento de la época, al observar que una mezcla de alcohol etí-

lico, acetato de etilo y agua, tiene un punto de ebullición de 70.3°C , y que esa temperatura se mantiene constante hasta que desaparece uno de los componentes de la mezcla. Este principio se aplicó a la esterificación, de tal manera que la operación intermitente pasó a ser continua, eliminándose los productos casi en el momento de formarse. Debe advertirse que la composición de dicha mezcla, es perfectamente fija y definida. En vista de que la mezcla de éster y agua arrastra determinada cantidad de alcohol, éste debe alimentarse constantemente a fin de mantener la cantidad necesaria en el seno de la reacción.

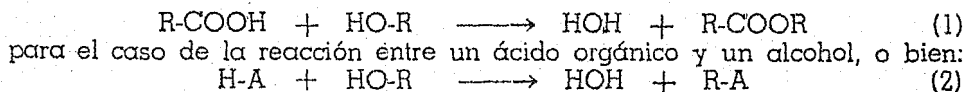
Siendo la idea principal de esta tesis, demostrar las ventajas que se introducen al emplear la destilación, haré un estudio comparativo de los sistemas que se han usado, procurando darle cierta preferencia a la reacción en fase vapor, que es la que más se aproxima, en cuanto a rendimientos, a los resultados obtenidos por el nuevo método.



CAPITULO II

ESTUDIO GENERAL DE LA ESTERIFICACION

La esterificación consiste en la reacción de un ácido, orgánico o inorgánico, con un alcohol; los productos que se obtienen son éster y agua. Tal reacción puede presentarse de la manera siguiente:



en donde A es un radical de cualquier ácido mineral, para la reacción de un alcohol con un ácido inorgánico.

Existen diversas teorías acerca del mecanismo de la reacción, contándose con distintas razones para hacer creer que sean unos u otras las verdaderas. De acuerdo con lo expresado por la ecuación (1), parecería lógico que fuera el hidrógeno del carboxilo el que se desprendería para reaccionar con el oxhidrilo alcohólico y dar lugar a la formación de la molécula de agua. Esto es perfectamente cierto en determinados casos, pero en otros, se ha demostrado que no es así, sino que es el oxhidrilo del carboxilo el que se une al hidrógeno del alcohol. Esta afirmación fué el resultado de la observación de la forma en que se esterifican dos alcoholes: el etílico y el amílico terciario. La esterificación entre el alcohol etílico y el ácido clorhídrico es en extremo difícil, mientras que la reacción entre el alcohol amílico terciario y el mismo ácido clorhídrico, es relativamente fácil. Igualmente se observó que el etanol reacciona fácilmente con el ácido acético, en tanto que la esterificación con el alcohol amílico terciario no presenta la misma facilidad.

En el caso del alcohol etílico, la ligadura entre el hidrógeno y el oxígeno del oxhidrilo, es más débil que la que une al mismo oxhidrilo con el radical alcohólico, por lo que, encontrando menos resistencia, el hidrógeno se separa. Para este hidrógeno, es más fácil reaccionar con el oxhidrilo del carboxilo, en el caso del ácido acético, que con el hidrógeno del ácido clorhídrico; con esto, queda claramente explicada la diferencia entre ambas esterificaciones. En la esterificación del alcohol amílico terciario

sucede exactamente lo contrario, pues es el oxhidrilo lo que se separa del radical alcohólico, que para completarse, sólo requiere la presencia de un átomo de hidrógeno que le es cedido por el ácido. De ahí, su facilidad para reaccionar con el ácido mineral, y su relativa dificultad para hacerlo con el ácido acético.

Esta característica, y por consiguiente las mismas diferencias, las presentan todos los alcoholes primarios y terciarios, por lo que se pensó que sería conveniente, desde el punto de vista didáctico, llamar a los primarios simplemente alcoholes, y a los terciarios, hidróxidos de alquilo.

Aún cuando en principio, la reacción de esterificación sigue los mismos lineamientos generales, se observan algunas diferencias, tanto en velocidad de reacción, como en los límites que se alcanzan en el equilibrio, de unos alcoholes a otros y de unos ácidos a otros. En dichas diferencias interviene la influencia de las cadenas, del número de carbonos que las forman, y las inserciones que presentan.

Se ha observado que de todos los alcoholes estudiados, el que tiene la mayor velocidad inicial de reacción, es el más sencillo de ellos, ofreciendo al mismo tiempo, los límites de esterificación más elevados. De ahí se deduce que mientras más se complica la constitución del alcohol, más difícil es la esterificación, o cuando menos se hace más lenta, a la vez que los límites no son tan altos como para el alcohol metílico. De la misma manera las dobles ligaduras, la inserción de grupos como el fenilo, las arborescencias rebajan extraordinariamente la velocidad de reacción y los límites en el equilibrio, siendo mayor tal influencia, mientras más cercanas se encuentren del grupo oxhidrilo.

La tabla presentada a continuación, es una prueba de lo expresado arriba:

Alcohol	% de conversión		K
	1 hr.	Límite	
Metílico	55.59	69.59	5.24
Etilico	46.95	66.57	3.96
Propílico	46.92	66.85	4.07
Butílico	46.85	67.30	4.25
Alílico	35.72	59.41	2.18
Bencílico	38.64	60.75	2.39
Dimetilcarbinol	26.53	60.52	2.35
Metiletícarbinol	22.95	59.28	2.12
Metilisopropilcarbinol	18.95	59.31	2.12
Dietilcarbinol	16.93	58.66	2.01
Metilhexilcarbinol	21.19	62.03	2.67
Mentol	15.29	61.49	2.55
Trimetilcarbinol	1.43	6.59	0.0049
Dimetiletícarbinol	0.81	2.53	0.00067
Metildietilcarbinol	1.04	3.78	0.0015
Dimetilpropilcarbinol	2.15	0.83	0.00007
Dimetilisopropilcarbinol	0.86	0.85	0.000073
Fenol	1.45	8.64	0.0089
Timol	0.55	9.46	0.0192

Esta tabla muestra los resultados obtenidos al esterificar diversos alcoholes con ácido acético a 155°C.

Con los ácidos se presenta un fenómeno parecido, sólo que afectado de otras características, como se verá a continuación. El ácido más sencillo presenta la mayor velocidad inicial de reacción, que disminuye a medida que se va complicando la constitución del mismo, en tanto que los límites que se obtienen, a diferencia de lo que sucede en los alcoholes, crecen con el número de carbonos en la cadena, así como con las arborescencias y dobles ligaduras. En la tabla siguiente se anotan los porcentajes de esterificación para una serie de ácidos orgánicos, con alcohol isobutílico a 155° C:

Acido	% de conversión		K
	1 hr.	límite . .	
Fórmico	61.29	64.23	3.22
Acético	44.36	67.38	4.27
Propiónico	41.18	68.70	4.82
Butírico	33.25	69.52	5.20
Isobutírico	29.03	69.51	5.20
Metiletilacético	21.50	73.73	7.88
Trimetilacético	8.28	72.65	7.06
Dimetiletilacético	3.45	74.15	8.23
Fenilacético	48.82	73.87	7.99
Fenilpropiónico	40.26	72.02	7.60
Cinnámico	11.55	74.61	8.63
Hidrosórbico	43.00	70.83	5.90
Sórbico	7.96	74.72	8.74
Benzóico	8.62	72.57	7.00
p-Tolúico	6.64	76.52	10.62

Los datos de las tablas anteriores corresponden a esterificaciones en las que los reactivos se encuentran en proporciones equimoleculares; Teniendo en cuenta que esta reacción sigue la Ley de Acción de Masas, podemos obtener límites más elevados haciendo variar las concentraciones de los reactivos. Aplicando esta ley a la esterificación en proporciones equimoleculares del alcohol etílico con el ácido acético, podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{[\text{Ester}] \times [\text{Agua}]}{[\text{Acido}] \times [\text{Alcohol}]} = K = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad (3)$$

Para este caso, K vale 3.96; por consiguiente, el rendimiento x, tiene un valor de 66.7%.

Si hacemos variar la proporción de los reactivos, tomando por ejemplo seis moléculas de alcohol por una molécula de ácido, podemos escribir la ecuación (3) en la siguiente forma:

$$\frac{x^2}{(1-x)(6-x)} = 3.96 \quad (4)$$

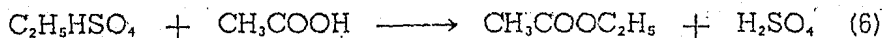
que nos dá un rendimiento de 96.3%.

Se pueden obtener resultados semejantes disminuyendo la concentración de alguno de los productos, o bien de los dos, tan pronto como se forman.

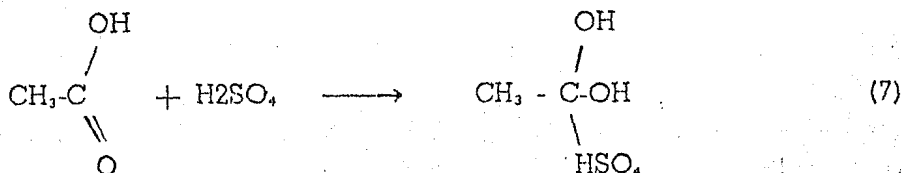
Hasta aquí se ha considerado la reacción sin la intervención de un agente catalizador. Desde luego, debemos considerar que el primer agente acelerador de la reacción, es la temperatura, pues es bien sabido que para un gran número de reacciones, y entre ellas la de esterificación, un aumento de 10°C se traduce en la duplicación de la velocidad de reacción. Es por esto que todas estas reacciones se efectúan a elevadas temperaturas. Sin embargo, no es posible alcanzar temperaturas extraordinariamente altas, que permitirían velocidades de reacción muy elevadas, por ser los reactivos y productos, compuestos generalmente volátiles, o cuando menos, de puntos de ebullición no muy altos. Por tal motivo, se hace necesaria la intervención de un catalizador.

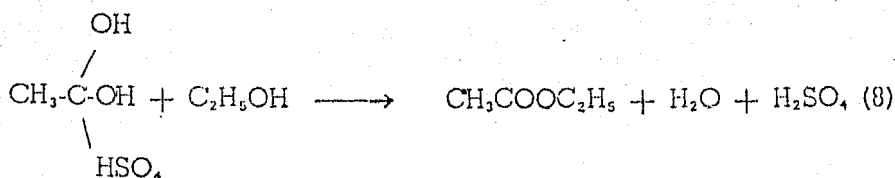
Entre la gran variedad de agentes que se han empleado, se pueden citar desde luego los ácidos fuertes, tales como el clorhídrico y el sulfúrico. El segundo es el que tiene más uso en la actualidad, tanto por ser económico como por haber ofrecido buenos resultados. La proporción en que entra el ácido sulfúrico es prácticamente independiente de la aceleración de la reacción, pues se ha demostrado que se producen casi los mismos resultados con pequeñas cantidades, que con proporciones mayores. Además, como se vió en el Capítulo I, no es conveniente trabajar con cantidades fuertes de ácido sulfúrico.

Para explicar acertadamente el mecanismo de la acción de este ácido, se han aventurado muchas teorías, empezando con la que suponía que actuaba como deshidratador. Otra teoría que ha tenido bastante aceptación por ser más lógica, es la de Williamson, que supone que la reacción tiene lugar en dos fases:



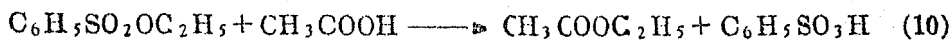
Teniendo en cuenta que la reacción con el ácido sulfúrico puede efectuarse a temperaturas tales que la reacción (6) no puede tener lugar, Boudroux ha modificado la ecuación de Williamson tratando de ofrecer una explicación más satisfactoria:





Como puede verse, estas teorías no han llegado a demostrarse plenamente, sucediendo lo mismo con todas las que tratan de explicar la catálisis en la esterificación.

En caso de usarse como catalizador algún ácido sulfónico, la reacción puede explicarse en la forma siguiente: se supone que en primer lugar se forma un éster del ácido sulfónico, que luego reacciona con el acético dando el acetato correspondiente y liberando el ácido sulfónico original:



La reacción (10) tiene lugar entre 140 y 150°C. Para trabajar a temperaturas más bajas, por ejemplo 125°C, puede usarse el ácido betanaitalen-sulfónico. En general los ácidos sulfónicos presentan muchas ventajas sobre el ácido sulfúrico, pues no carbonizan, son solubles en los alcoholes y ácidos superiores y tienen una eficiencia considerable. La limitación de su empleo depende exclusivamente de su elevado costo.

Tampoco ha sido posible definir con exactitud la forma en que actúan los sulfatos monosódico y monopotásico, al igual que otros sulfatos anhidros, los de aluminio, níquel, zinc, manganeso, cobre. Acerca de los dos primeros se ha pensado que su influencia se deba exclusivamente a la presencia de un hidrogenión en su molécula, en tanto que los demás, por cristalizar con moléculas de agua, puede considerarse que obran como deshidratantes, aunque en tal caso su efecto sería más limitado. El hidróxido de plata fué usado por Shemiakyn con buenos resultados. Nieuwland empleó fluoruros de boro y de silicio.

Más adelante se hablará de la esterificación en fase gaseosa. Los catalizadores empleados en tales condiciones de trabajo han sido principalmente óxidos, de thorio, zirconio, titanio, así como la sílice gelatinosa, que por tener gran superficie de contacto, ha sido de los más favorables.

Por último, se han aprovechado algunos factores que no son de carácter químico, para acelerar la esterificación. Flosdorf y Chambers determinaron que con ondas sonoras de 1000 a 15000 vibraciones por segundo, se cataliza la reacción. La luz ultravioleta también se ha usado con éxito.

Como quedó expuesto en el primer capítulo, es interesante hacer el estudio de la reacción en la fase de vapor, ya que es en estas condiciones como se obtienen rendimientos muy elevados. Primero desarrollaré dicho estudio en una forma puramente teórica, comprobando después los resultados obtenidos con los determinados experimentalmente por algunos investigadores.

El estudio teórico comprenderá la determinación de los límites de temperatura entre los cuales la reacción es posible, y en especial, las condiciones en que los rendimientos son máximos.

También se considerará la influencia del exceso de alguno de los reactivos, y en general todas las variables que afecten al desarrollo de la reacción. Todo ésto está íntimamente ligado con el estudio del equilibrio químico, para lo cual se cuentan como instrumentos principales, los principios de la Termodinámica. Desde este punto de vista, la reacción de esterificación es de lo más interesante por ser una reacción clásica de equilibrio.

Siguiendo un orden lógico, se hará en primer término el estudio de la posibilidad de la reacción. Para esto es indispensable hacer una breve referencia al concepto de la energía libre, que es una función relativamente nueva, introducida por G. N. Lewis.

Cuando en un sistema se presenta la tendencia a efectuarse un cambio espontáneo, se desarrolla un trabajo, que, si se dispone de un mecanismo adecuado, puede aprovecharse. El trabajo máximo posible se obtiene cuando el proceso tiene lugar bajo la acción de fuerzas balanceadas, es decir, reversiblemente. Este trabajo está representado por la variación de la energía libre, cuando el proceso se efectúa a presión y temperatura constantes. Teniendo en cuenta que la energía libre disminuye en el sistema al pasar de un estado a otro, se deduce que un proceso se efectuará siempre que la variación de la energía libre sea de signo negativo, en tanto que si es positiva, no es siempre seguro que se lleve al cabo dicho proceso. De este modo Dodge advierte que aún con valores de 10,000 positivo, para la variación de esta función, pueden efectuarse algunas reacciones, aunque esto dependerá más bien de los valores que se estén considerando. Independientemente de ésto, se considera que un sistema se encuentra en equilibrio cuando la variación es igual a cero.

Puesto que es preciso conocer la influencia que tiene la temperatura sobre la reacción, haremos uso de la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta \Delta F / T}{(\delta T)_p} = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (11)$$

que expresa la variación de la energía libre con la temperatura.

La aplicación de esta ecuación en la forma indicada, no es conveniente, por lo que debe integrarse. Para este fin, es preciso conocer los calores específicos a presión constante, en función de la temperatura para cada una de las sustancias que intervienen en la reacción; estos calores están representados por ecuaciones de la forma siguiente:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (12)$$

en donde a , b y c , son tres constantes características para cada uno de los compuestos considerados. En la literatura se encuentran algunos va-

lores de esas constantes, para cierto número de compuestos, no encontrándose entre ellos los que interesan en este caso, por lo que habrá necesidad de calcularlas por otro procedimiento, como se verá más adelante. Una vez que se han obtenido los valores específicos para cada uno de los reactivos y productos, se aplica la ecuación de Kirchoff para encontrar la variación de la capacidad calorífica del sistema:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (13)$$

en la que:

$$\Delta a = - n_A a_A - n_B a_B + n_C a_C + n_D a_D \quad (14)$$

$$\Delta b = - n_A b_A - n_B b_B + n_C b_C + n_D b_D$$

$$\Delta c = - n_A c_A - n_B c_B + n_C c_C + n_D c_D$$

siendo n el número de moles de los reactivos (A y B), o de los productos (C y D).

El siguiente paso consiste en llevar las constantes obtenidas a la ecuación que expresa la variación del contenido de calor en función de la temperatura, y que se ve a continuación:

$$\Delta H = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \Delta H_0 \quad (15)$$

ΔH_0 es una constante de integración que se puede calcular conociendo el valor de ΔH a cualquier temperatura.

Combinando las ecuaciones (11) y (15) e integrando, obtenemos la ecuación de la energía libre:

$$\Delta F = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 + IT \quad (16)$$

I es otra constante de integración que se puede determinar en la misma forma que la de la ecuación (15).

El primer paso en este estudio, será calcular los valores específicos a presión constante, para los reactivos y para los productos. Como quedó dicho antes, en la literatura no aparecen estos datos para los alcoholes y los ésteres, pero sí se cuenta con un método presentado por Bennowitz y Rossner, para calcularlos de acuerdo con la estructura de las moléculas orgánicas, en las que se incluyen siete tipos diferentes de ligaduras entre hidrógeno, oxígeno y carbono. Fugassi y Rudy simplificaron el método, y Dobratz lo mejoró en exactitud, añadiendo datos para ligaduras entre nitrógeno, azufre y halógenos. La ecuación de Dobratz es la siguiente:

$$(C_v)_{p=0} = 3R + \frac{\alpha R}{2} + \sum q C_v + \frac{3n - 6 - \alpha - \sum q}{\sum q} \sum q C_s \quad (17)$$

siendo:

α = número de ligaduras que permiten rotación libre (C-C ó C-O en ésteres y éteres).

$\sum q$ = número total de ligaduras de valencia.

C_v , C_p son funciones de Einstein.
 n = número de átomos en la molécula.

$\sum q C_v$ (o $\sum q C_p$) es la suma de los productos del número de ligaduras de un tipo dado, y el correspondiente valor de las funciones de Einstein para esa ligadura.

C_v = calor específico a volumen constante en calorías gramo por gramo mol, por grado centígrado.

Las funciones de Einstein se calculan de las frecuencias vibracionales de las ligaduras, y por conveniencia se expresan como funciones de las temperaturas por ecuaciones cuadráticas de la forma:

$$C_v (o C_p) = A + B\Gamma + C\Gamma^2 \quad (18)$$

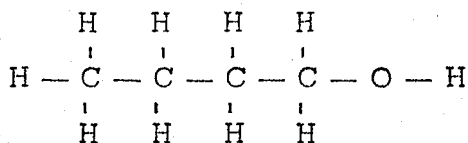
A continuación se presenta una tabla de las constantes A, B y C para cada uno de los tipos de ligaduras que se pueden presentar:

Ligadura	Frec. ν (cm. ⁻¹)	A	Bx10 ³	Cx10 ⁶	Frec. ν (cm. ⁻¹)	A	Bx10 ³	Cx10 ⁶
C — C	990	-1.090	6.000	-3.441	390	0.730	3.414	-2.577
C = C	1620	-0.432	1.233	0.935	845	-1.140	7.254	-4.936
C — O	1030	-1.173	6.132	-3.555	205	1.461	1.633	-1.414
C = O	1700	-0.324	0.724	1.308	390	0.730	3.414	-2.577
C — H	2920	0.229	-1.224	1.658	1320	-0.938	3.900	-1.342
O — H	3420	0.150	-0.810	1.055	1150	-1.135	5.363	-2.740

Con esto puede encontrarse el calor específico a volumen constante. Como lo que se necesita es el calor específico a presión constante, el valor obtenido con la ecuación (17) se transforma mediante la ecuación de estado de Berthelot, como se verá más adelante.

Para este caso he elegido el estudio de la reacción entre el alcohol butílico y el ácido acético. El proceso seguido en la aplicación de las fórmulas antes citadas, es el mismo que se seguiría para cualquier otra esterificación. Empezaremos por calcular los calores específicos de los reactivos. Para el alcohol butílico es como sigue:

Fórmula desarrollada para mostrar los tipos de ligaduras:



Características de la fórmula:

$$n = 15; \alpha = 4; \sum q = 14.$$

Si para abreviar llamamos W al término $\frac{3n - 6 - \sum q}{\sum q}$, tendremos:

$$W = \frac{45 - 6 - 4 - 14}{14} = 1.5$$

$$\frac{\alpha R}{2} = 2R = 3.975; \quad 3R = 5.9625$$

Tomando los datos de la tabla de constantes según el número y tipo de ligaduras se encuentran los términos para la ecuación de Dobratz:

$$\sum q C_v$$

$$9(C - H); 9 C_v = 9(0.229 - 1.224 \times 10^{-3}T + 1.658 \times 10^{-6}T^2)$$

$$3(C - C); 3 C_v = 3(-1.090 + 6.000 \times 10^{-3}T - 3.441 \times 10^{-6}T^2)$$

$$1(C - O); 1 C_v = 1(-1.173 + 6.132 \times 10^{-3}T - 3.555 \times 10^{-6}T^2)$$

$$1(O - H); 1 C_v = 1(0.150 - 0.810 \times 10^{-3}T + 1.055 \times 10^{-6}T^2)$$

Ejecutando los productos indicados y sumando todos los términos semejantes,

$$\sum q C_v = -2.232 + 12.306 \times 10^{-3}T + 2.169 \times 10^{-6}T^2$$

En la misma forma se calcula el término $\sum q C_s$

$$\sum q C_s$$

$$9(C - H); 9 C_s = 9(-0.938 + 3.900 \times 10^{-3}T - 1.342 \times 10^{-6}T^2)$$

$$3(C - C); 3 C_s = 3(0.730 + 3.414 \times 10^{-3}T - 2.577 \times 10^{-6}T^2)$$

$$1(C - O); 1 C_s = 1(1.461 + 1.633 \times 10^{-3}T - 1.414 \times 10^{-6}T^2)$$

$$1(O - H); 1 C_s = 1(-1.135 + 5.353 \times 10^{-3}T - 2.740 \times 10^{-6}T^2)$$

$$\sum q C_s = -5.926 + 52.338 \times 10^{-3}T - 23.963 \times 10^{-6}T^2$$

$$W \sum q C_s = 1.5 \sum q C_s = -8.889 + 78.508 \times 10^{-3}T - 35.945 \times 10^{-6}T^2$$

Sustituyendo todos los valores encontrados, en la ecuación (17), se llega a un calor específico a volumen constante, como se ve en la ecuación:

$$(C_v)_{p=0} = -1.183 + 90.814 \times 10^{-3}T - 33.776 \times 10^{-6}T^2$$

Por medio de la ecuación de estado de Berthelot, encontramos C_p :

$$(C_p)_{p=p} = (C_v)_{p=0} + R \left(1 + \frac{81}{32} \times \frac{p}{p_c} \times \frac{T_c^3}{T^3} \right) \quad (19)$$

en la que T_c es la temperatura crítica en grados Kelvin, y p_c la presión crítica.

Para el alcohol butílico, los datos críticos son los siguientes:

$$T_c = 560^\circ \text{K}; \quad p_c = 48.4 \text{ atm.}$$

Con la ecuación (19):

$$(C_p)_{p=p} = (C_v)_{p=0} + 1.9875 \left(1 + \frac{81}{32} \times \frac{1}{48.4} \times \frac{560^3}{T^3} \right)$$

Sustituyendo el valor del calor específico a volumen constante y resolviendo:

$$(C_p)_{p=p} = 0.845 + 90.814 \times 10^{-3}T - 33.776 \times 10^{-6}T^2 + \frac{1.823 \times 10^7}{T^3}$$

El término en T^3 puede suprimirse para facilitar la aplicación de la ecuación de Kirchoff, ya que a elevadas temperaturas, su valor es muy pequeño. Entonces, la variación del calor específico a presión constante, con la temperatura, queda expresado por la ecuación:

$$(C_p)_{p=p} = 0.845 + 90.814 \times 10^{-3}T - 33.776 \times 10^{-6}T^2 \quad (20)$$

En la misma forma se calculan las capacidades caloríficas para los demás compuestos que intervienen en la reacción, obteniéndose las siguientes ecuaciones finales:

Para el ácido acético:

$$(C_p)_{p=p} = 8.052 + 36.705 \times 10^{-3}T - 13.001 \times 10^{-6}T^2 \quad (21)$$

Para el acetato de butilo:

$$(C_p)_{p=p} = 2.479 + 124.817 \times 10^{-3}T - 48.254 \times 10^{-6}T^2 \quad (22)$$

Para el agua al estado de vapor (Esta ecuación fué tomada de las tablas del Hougén & Watson):

$$(C_p)_{p=p} = 8.217 + 0.173 \times 10^{-3}T - 1.300 \times 10^{-6}T^2 \quad (23)$$

Combinando las ecuaciones (13) y (14) con las (20)-(23), obtenemos lo siguiente:

$$\Delta C_p = 1.8388 - 2.529 \times 10^{-3}T + 0.060 \times 10^{-6}T^2 \quad (24)$$

Llevando los valores de las constantes Δa , Δb , y Δc a la ecuación (15), nos queda:

$$\Delta H_T = 1.8388 T - 1.265 \times 10^{-3}T^2 + 0.020 \times 10^{-6}T^3 + \Delta H_0 \quad (25)$$

Para encontrar la constante de integración ΔH_0 se calcula un valor para ΔH_T a una temperatura dada; éste se lleva a la ecuación y se despeja ΔH_0 . La determinación de ΔH_T se puede hacer a partir de los calores de formación de los compuestos a 18°C , que es como se encuentran en las tablas. De este modo encontramos el calor de reacción a 18°C que no es más que ΔH_T con signo contrario.

Es necesario que los calores de formación de los compuestos considerados sean para el estado de vapor, por lo que habrá que restar a los calores que dan las tablas, los calores latentes de vaporización. En seguida se ven los calores de formación de los reactivos y productos, al estado de vapor:

Alcohol butílico:	$\Delta H_{18} = -67,437$ cal/gramo-mol
Ácido acético:	$\Delta H_{18} = -104,700$ "
Acetato de butilo:	$\Delta H_{18} = -119,180$ "
Agua:	$\Delta H_{18} = -57,740$ "

Haciendo un sencillo balance de calor, encontramos ΔH_T a 18°C , o 291°K :

$$\Delta H_T = -4,783 \text{ cal/gramo-mol}$$

sustituyendo en la ecuación (25) y despreciando, se tiene:

$$\Delta H_0 = -4783 - 1.8388 \times 291 + 0.001265 \times 291^2 - 0.02 \times 10^{-6} \times 291^3$$

$$\Delta H_0 = -5,211 \text{ cal/gramo-mol}$$

Entonces la ecuación (25), se escribirá:

$$\Delta H^{\circ}_T = 1.8388 T - 1.265 \times 10^{-3} T^2 + 0.020 \times 10^{-6} T^3 - 5211 \quad (26)$$

Con los datos de esta ecuación pasamos a la de la energía libre:

$$\Delta F = 5211 - 1.8388 T \ln T + 1.265 \times 10^{-3} T^2 - 0.02 \times 10^{-6} T^3 + IT \quad (27)$$

La determinación de la constante de integración I se hace en una forma semejante a la de ΔH_0 . Se necesita conocer un valor de ΔF a cualquier temperatura. Podemos encontrar este valor en función de la constante de equilibrio K, cuyo valor para la reacción en la fase líquida se puede obtener de la literatura. Para este caso, encontramos que a 155°C, K vale 4.27. De acuerdo con la ecuación:

$$\Delta F = -RT \ln K \quad (28)$$

tenemos:

$$\Delta F = -1.988 \times 428 \times 2.3 \times 0.63$$

de ahí que:

$$\Delta F = -1233 \text{ cal/gramo-mol}$$

para la reacción en la fase líquida. Como el dato se requiere para el estado de vapor, el resultado obtenido debe transformarse; para esto se calcula la energía libre de vaporización para cada uno de los reactivos y productos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta F_v = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (29)$$

en la que p_1 es la presión de vapor del compuesto al estado líquido, y p_2 , la presión al estado de vapor a la temperatura considerada.

Para el acetato de butilo, tendremos lo siguiente:

$$\Delta F_v = 1.988 \times 428 \times 2.3 \times \log \frac{760}{2130}$$

$$\Delta F_v = -876 \text{ cal/gramo-mol}$$

En la misma forma se calculan las demás, obteniendo:

para el ácido acético,

$$\Delta F_v = -770$$

para el butanol,

$$\Delta F_v = -1280$$

para el agua,

$$\Delta F_v = -2053$$

Haciendo un balance, se obtiene el cambio de energía debido al cambio de estado:

$$\Delta F_v = 879 \text{ cal/gramo-mol}$$

Este valor se le resta al encontrado para la reacción en fase líquida, y entonces tendremos ΔF_{155} para el estado de vapor. Se lleva este valor a la ecuación (27), y se despeja I:

$$\Delta F_{155} (g) = -1233 - 879 = -2,112 \text{ cal/gramo-mol}$$

Con la ecuación (27):

$$-2112 = -5211 - 1.8388 \times 428 \times 2.3 \times 2.631 + 0.001265 \times 428^2 - 2 \times 10^{-6} \times 428^3 + 428 I$$

De donde: $I = 17.82$

De tal manera, que la ecuación de la energía libre es:

$$\Delta F = -5211 - 1.8388 T \ln T + 0.001265 T^2 - 2 \times 10^{-6} T^3 + 17.82 T \quad (30)$$

Con la variación de la energía libre fijaremos los límites de temperatura entre los cuales es posible la reacción.

De acuerdo con el concepto expuesto anteriormente, la reacción se encontrará en equilibrio cuando la variación de la energía libre sea igual a cero. La temperatura a la que esto tiene lugar se calculará con la ecuación (30), igualando todo el segundo miembro con cero. La ecuación se resuelve por tanteos; para hacerlo en una forma más sencilla se recurre al método gráfico. De esta manera se obtiene una temperatura de 795° K a la cual la reacción se efectúa comparativamente, en menor proporción. Por consiguiente, esta temperatura será uno de los límites que se buscan. El límite inferior estará dado por la temperatura de ebullición de la mezcla de reactivos, puesto que deben introducirse a la cámara de reacción al estado de vapor. Para nuestra esterificación, será una temperatura muy próxima a los 120°C, suponiendo que se trabaje bajo una presión de 760 mm. Los valores de la energía libre serán mayores mientras más baja sea la temperatura.

Otro aspecto interesante de este estudio, e íntimamente ligado con la energía libre, es el relativo a la determinación de la constante de equilibrio. Con este fin, ligamos las ecuaciones (28) y (30):

$$-RT \ln K = -5211 - 1.8388 T \ln T + 0.001265 T^2 - 2 \times 10^{-6} T^3 + 17.82 T$$

Transformando el logaritmo natural y despejando a $\log K$, se tiene la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción en el estado de vapor:

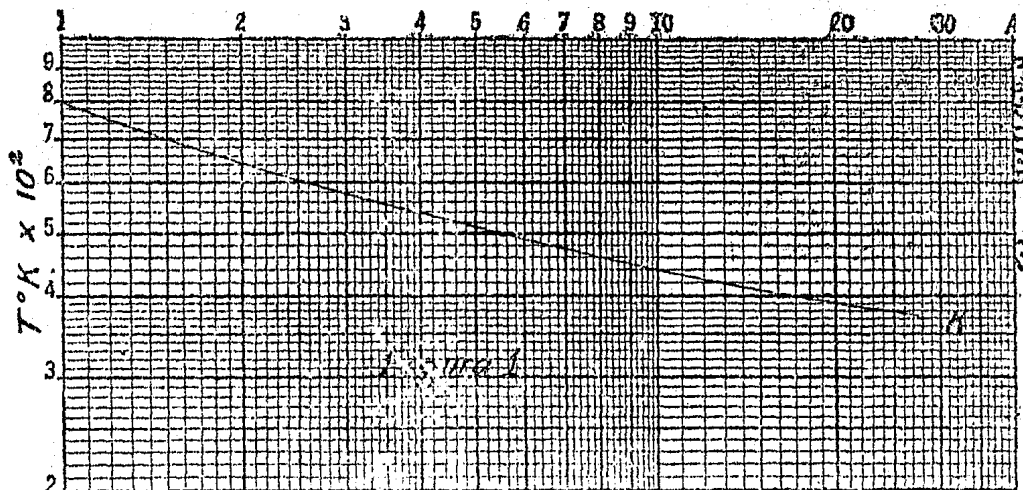
$$\log K = \frac{1141}{T} + 0.4024 \ln T - 0.2764 \times 10^{-4} T + 0.4376 \times 10^{-8} T^2 - 3.9 \quad (31)$$

Con objeto de hacer menos laborioso el cálculo de K a diferentes temperaturas, se calcula o continuación una tabla que permite trazar una curva en la que se pueden leer esos datos en una forma más cómoda:

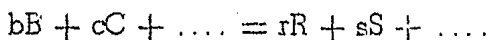
T °K	log K	K
373	1.4387	27.42
400	1.2542	17.96
450	0.9507	8.93
500	0.7420	5.51
550	0.5614	3.64
600	0.4058	2.37
650	0.2803	1.91
700	0.1781	1.51
750	0.0763	1.19
795	0.0035	1.00

Estos valores se grafican en papel logarítmico, obteniéndose una curva que facilita la localización de los datos. El eje de las abscisas representa los valores de K , y el de las ordenadas, los de T en grados Kelvin. (Fig. 1).

Basándonos en todo lo expuesto hasta aquí, podemos abordar el estudio de la influencia que sobre el equilibrio, y en particular sobre los rendimientos, tienen la concentración de los reactivos y el exceso de alguno de ellos.



Considerando una reacción cualquiera representada por:



el equilibrio para esta reacción estará expresado por la ecuación:

$$\frac{(n_R)^r \cdot (n_S)^s}{(n_B)^b \cdot (n_C)^c} = \frac{K}{K_r} \left(\frac{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_I}{P} \right)^{(r+s+\dots) - (b+c+\dots)}$$

Esta ecuación general se simplifica considerablemente para nuestro caso, pues siendo los coeficientes "r", "s", "b" y "c", iguales a la unidad, el exponente de la expresión encerrada en el paréntesis angular se hace igual a cero; toda la expresión se hace igual a uno. Además, la relación de los coeficientes de actividad K_r , tiene un valor muy próximo a la unidad por trabajarse a presiones ordinarias. Entonces la ecuación queda reducida a:

$$\frac{(n_R)^r \cdot (n_S)^s}{(n_B)^b \cdot (n_C)^c} = K$$

Usando los índices: A para el ácido acético, B para el butanol, E para el éster y W para el agua, tendremos:

$$\frac{n_E \cdot n_W}{n_A \cdot n_B} = K \quad (32)$$

Con esta ecuación, conociendo los valores de K para determinadas temperaturas mediante el uso de la gráfica, o bien de la ecuación (31), podemos encontrar los rendimientos que se alcanzan haciendo variar la concentración de los reactivos o la proporción en que se encuentran. Considere-

mos en primer lugar la influencia de las concentraciones: aunque se puede disponer de ácido acético anhidro, suele emplearse en estos casos, ácido de concentraciones muy bajas, hasta de 8% en peso, cuando proviene de la fermentación del alcohol etílico. El agua contenida en este reactivo indudablemente influirá en el grado de la esterificación, pues ya se explicó que siendo el agua producto de la reacción, ocasiona que se alcance el equilibrio con mayor rapidez sin que se logre una transformación satisfactoria. Por otra parte, el butanol es poco miscible con el agua, por lo que supondremos que sólo contiene un 2%, como generalmente sucede.

Por lo que respecta al acético, limitaremos nuestro campo a concentraciones comprendidas entre el 60 y el 100%, pues con concentraciones tan bajas como la antes mencionada, no es conveniente trabajar en la reacción en fase de vapor.

Supondremos la esterificación de ácido acético de 60% con una cantidad equivalente de butanol de 98% en peso. Tomando como base del cálculo 100 kg. de butanol, tendremos:

Moles de butanol	98 : 74.08 =	1.321
Moles de agua del alcohol	2 : 18 =	0.111
Moles de ácido acético	79.3 : 60 =	1.321
Moles de agua del ácido	52.8 : 18 =	2.928
Moles totales		= 5.681
Fracción molecular del alcohol:	$\frac{1.321 \times 100}{5.681}$	= 23.27
Fracción molecular del ácido:	$\frac{1.321 \times 100}{5.681}$	= 23.27
Fracción molecular del agua:	$\frac{2.928 \times 100}{5.681}$	= 53.46

La composición de la mezcla al llegar al equilibrio químico, será de acuerdo con los rendimientos obtenidos. Para calcularlos, tomamos como base, 100 moles de la mezcla en esas condiciones; la composición se ve en seguida:

Moles de éster (nE)	=	23.27 x
Moles de agua (nW)	=	23.27 x + 53.46
Moles de ácido (nA)	=	23.27(1 - x)
Moles de alcohol (nB)	=	23.27(1 - x)

Llevando estos valores a la ecuación (32):

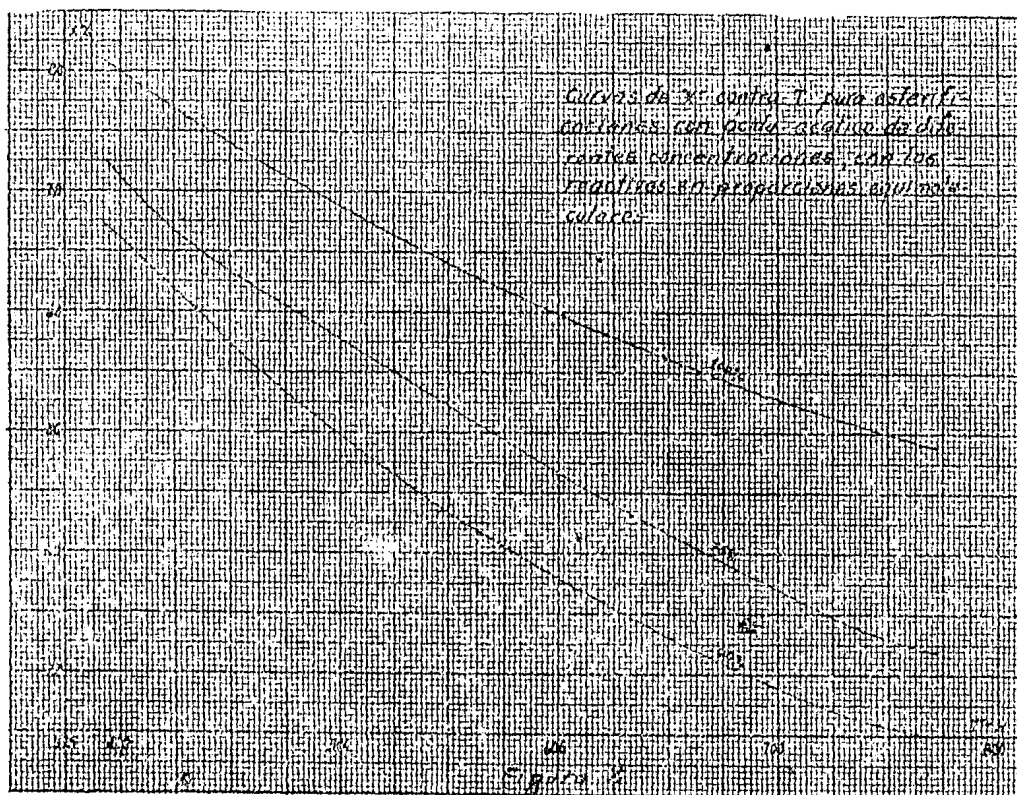
$$K = \frac{23.27 \times (23.27 \times + 53.46)}{(23.27)^2 (1 - x)^2}$$

La resolución de esta ecuación se muestra en forma detallada en la tabla siguiente:

x%	(1) 23.27 x	(2) x (1)+53.46	(3) (1) (2)	(4) (1 - x) ²	(5) (4)543.4	(6) T	(7) K
25	5.82	59.28	344.6	0.5625	305.5	1.129	765
30	6.995	60.41	421.5	0.49	266.0	1.585	689
40	9.33	62.79	584.0	0.36	195.7	2.990	578
50	11.65	65.11	760.0	0.25	135.9	5.590	499
60	13.98	67.44	941.8	0.16	87.0	10.820	435
65	15.13	68.59	1039.1	0.1225	66.6	15.600	420
68	15.82	69.28	1097.2	0.1023	55.5	19.732	387

Como se puede observar, trabajando con ácido acético de 60% en peso, el rendimiento máximo que se puede alcanzar es de 68%, a 387°K. Si consideramos que el límite de temperatura es de 392°K, aproximadamente, deduciremos que el rendimiento es un poco inferior al indicado en la tabla.

En la misma forma se calculan los rendimientos para las esterificaciones con ácido de concentraciones superiores. Los resultados se representan en la gráfica de la figura 2, y además la tabla siguiente muestra un resumen de los datos obtenidos:



x%	Concentración del ácido		
	75%	60%	100%
	Temperatura en Grados Kelvin		
25	765	—	—
30	689	—	—
32	—	775	—
40	578	669	—
50	499	561	755
60	435	479	600
65	420	—	—
68	387	—	—
70	—	405	487
75	—	381	—
80	—	—	401

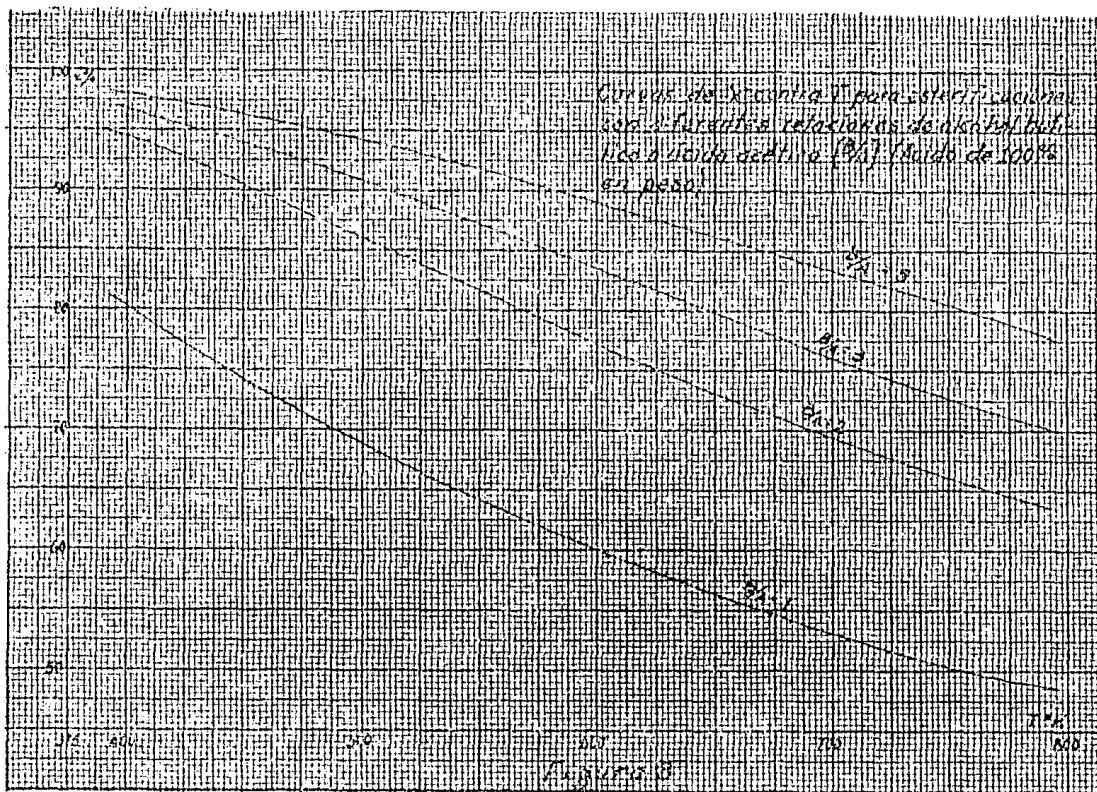
De esta manera se demuestra que los rendimientos se mejoran notablemente cuando se trabaja con ácido acético de altas concentraciones lográndose con acético glacial, una transformación superior al 80%.

Siguiendo el mismo sistema, determinaremos la influencia de la proporción en que se encuentran los reactivos. En todos los casos se considera el butanol en exceso, representándose la proporción por la relación B/A. Los datos tabulados a continuación corresponden a los rendimientos logrados con las relaciones de butanol a acético indicadas:

x%	Relación de Butanol a Acético			
	B/A=1	B/A=2	B/A=3	B/A=5
	Temperaturas en Grados Kelvin			
50	755	—	—	—
60	600	—	—	—
70	487	693	797	—
80	401	568	650	759
85	—	512	—	—
90	—	453	512	583
95	—	—	—	483
96	—	375	—	—
97	—	—	394	—
98	—	—	—	404

Estos valores están representados gráficamente por las curvas de la figura 3, en la que, al igual que la figura 2, el eje de las abscisas corresponde a las temperaturas en grados Kelvin, y el de las ordenadas, a los rendimientos obtenidos.

En este caso, puede verse que el exceso de uno de los reactivos favorece extraordinariamente el desarrollo de la reacción, pues mientras que,



trabajando en proporción equimolecular, el máximo rendimiento posible no pasa del 82%, con una relación B/A igual a 5, se alcanzan rendimientos superiores al 98%.

Entonces, según los datos de las dos últimas tablas, llegamos a la conclusión de que las conversiones más elevadas se obtienen trabajando con reactivos de altas concentraciones y permitiendo un exceso considerable de alguno de ellos.

Resultados semejantes a los obtenidos teóricamente, han sido logrados por un gran número de investigadores, entre los que se pueden citar a Milligan, Chappel y Reid que encontraron a 150°C, un 89.6% de esterificación con una mezcla equimolecular de etanol y ácido acético. En su reporte, señalan que tienen la certeza de no haber llegado al equilibrio. Edgar y Schuyler midieron el equilibrio para la misma reacción por el método de análisis por destilación, obteniendo un 79 a 84% de éster a 75°C, calculando que al equilibrio le correspondería un 95% de esterificación. Posteriormente, W. Swietoslawski y S. Poznanski usaron un método semejante, encontrando una constante de equilibrio con valor de 59, que corresponde a un 88.5% de esterificación. Tuvieron la creencia de que en la fase gaseosa, los rendimientos en el equilibrio no estaban influenciados por la composición de las mezclas, pero no les fué posible comprobarlo, debido a que el catalizador adsorbe apreciables cantidades de reactivos y productos en cantidades desconocidas. La porción que pasa al través de él, puede

no representar el verdadero equilibrio. Se ha tratado de evitar lo más posible tal deficiencia, pasando la mezcla durante largo tiempo a velocidad uniforme, hasta que la composición se mantiene constante.

A cualquier temperatura, el paso rápido de la mezcla, da esterificaciones relativamente bajas; conforme la velocidad se baja, la concentración del éster sube.

Para comprobar efectuaron la reacción en sentido inverso, con una mezcla de acetato de etilo y agua. Las muestras para los análisis las recogieron en frascos rodeados con hielo seco, para evitar pérdidas por volatilización. Muchas de las titulaciones de ácido libre fueron comprobadas por saponificación del éster. A continuación se ve una tabla en la que anotaron lo siguiente: en la primera columna, las temperaturas; en la segunda, el por ciento de éster formado operando con una mezcla de ácido y alcohol; en la tercera, el por ciento de éster obtenido operando en sentido contrario, o sea con una mezcla de acetato de etilo y agua; en la cuarta columna, la diferencia entre las dos anteriores; en la quinta se da el promedio, y en la sexta los valores correspondientes a la constante de equilibrio.

Temperatura ° C	Alc.-ácido % éster	Ester-agua % éster	Diferencia	Promedio	K
150	84.2	85.2	1.0	84.7	30.9
200	82.6	84.0	1.4	83.3	34.9
250	77.7	78.5	0.8	78.1	12.7
300	74.2	75.5	1.3	74.9	8.9

Puede observarse que los datos de esta tabla están perfectamente de acuerdo con los obtenidos termodinámicamente para el caso de la esterificación del alcohol butílico, que también a elevadas temperaturas presenta los valores de conversión más bajos, los cuales aumentan a medida que baja la temperatura. Los valores de la constante de equilibrio son también proporcionales a los obtenidos para el acetato de butilo.

A pesar de presentar la notable ventaja de los altos rendimientos, la esterificación en fase de vapor no ha tenido aplicaciones industriales, sino que únicamente se ha limitado a experimentaciones de laboratorio, pues tiene a la vez grandes inconvenientes que la hacen inaplicable. Los principales son la necesidad de usar equipos de enormes capacidades para manejar los reactivos al estado de vapor, y la velocidad extraordinariamente baja que debe tener la mezcla al pasar sobre el catalizador con el fin de obtener altos porcentos de conversión. Esto lógicamente, ocasiona que la operación llegue a ser incosteable, sobre todo teniendo en cuenta que se puede efectuar la reacción bajo condiciones más favorables, por métodos diferentes, como se verá en los capítulos subsecuentes.

CAPITULO III

LA DESTILACION EN EL PROCESO DE ESTERIFICACION

Al introducirse la destilación en el proceso de esterificación, no se ha hecho otra cosa que aprovechar una propiedad presentada por ciertas mezclas, llamadas azeotrópicas, de destilar a una temperatura constante y con la misma composición, mientras no se varíe la presión de trabajo. Se les ha dado también el nombre de mezclas de punto de ebullición constante, por tal motivo. Debemos considerar dos aspectos diferentes en la aplicación de esta operación, pues no siempre presenta las mismas características: se puede dar el caso de la formación de una mezcla homogénea, que es a la que en realidad corresponde el nombre de azeotrópica en el sentido estricto de la palabra, o bien se puede formar una mezcla heterogénea, con dos fases líquidas, que por presentar el mismo fenómeno de tener una temperatura de ebullición constante, recibe igual nombre.

Dentro de estos dos aspectos, podemos considerar dos modalidades en la forma de emplear la destilación azeotrópica. La primera de ellas corresponde a la destilación de mezclas azeotrópicas formadas en el seno mismo de la reacción, como sucede en el azeótropo ternario formado por alcohol, éster y agua. La otra modalidad consiste en la destilación de una mezcla de punto de ebullición constante, constituida por componentes propios de la reacción, y algún componente extraño a ella, introducido con el fin de formar el compuesto azeotrópico.

Antes de explicar detalladamente el proceso seguido en la esterificación, es necesario hacer referencia al comportamiento de las mezclas azeotrópicas, tanto homogéneas como heterogéneas, en relación con las soluciones ideales.

Como es bien sabido, las soluciones ideales presentan tres características esenciales, a saber: 1) al mezclarse, no sufren variación en su volumen, o si la sufren, es muy pequeña; 2) su energía interna no debe experimentar ningún cambio cuando se efectúa la mezcla; y 3) la presión total de vapor es una función lineal de la composición. Como consecuencia de la tercera característica mencionada, estas soluciones siguen la ley de Raoult, que se deduce de los conceptos que se exponen a continuación:

Cuando se introduce una sustancia disuelta o soluto en un líquido volátil, se abate la presión de vapor del líquido si el soluto no es volátil, o bien, se abate la presión parcial de vapor del solvente si el soluto es volátil. Se ha encontrado que el abatimiento de la presión de vapor para soluciones ideales es proporcional a la fracción molecular de la sustancia disuelta, y la relación puede expresarse por la ecuación:

$$p = P \cdot x \quad (33)$$

en la que:

p = presión parcial del solvente

P = tensión de vapor del solvente puro.

x = fracción molecular del solvente en la mezcla.

Esta es la ley de Raoult. El empleo de esta ley para calcular las presiones parciales del solvente en cualquier solución, se limita a su aplicación a soluciones diluidas, generalmente de concentraciones inferiores al 5% de soluto en solución. En algunos casos, por ejemplo en las mezclas de benceno y tolueno, se puede aplicar aún a concentraciones bastante altas, mientras que en otras, tales como las mezclas de etanol y agua, no se aplica prácticamente a ninguna concentración. Esto es aún más marcado si el soluto es un electrolito, pues se aumenta el abatimiento de la presión de vapor, a consecuencia de la ionización del material disuelto. Como puede verse, su aplicación se encuentra bastante restringida, por lo que se ha hecho necesario el uso de otras leyes que tengan límites de aplicación más amplios.

Existe otra regla para las soluciones, semejante a la ley de Raoult, conocida como ley de Henry, que expresa que la presión parcial ejercida sobre la mezcla por un soluto volátil disuelto en un solvente, es proporcional a la fracción molecular del soluto en la solución, o sea:

$$p = K \cdot x \quad (34)$$

en donde:

p = presión de vapor del soluto

K = constante de proporcionalidad

x = fracción molecular del soluto en solución.

Si la constante K tiene el mismo valor que la presión de vapor del soluto puro a la misma temperatura, la ecuación (34) se convierte en la expresión de la ley de Raoult, que es, por lo tanto, un caso límite de la ley de Henry. Sin embargo, es poco común que una mezcla de dos componentes volátiles siga la ley de Raoult para todas sus concentraciones, por lo cual la constante K , generalmente es diferente de P . La variación de concentraciones en que la ley de Henry es aplicable, tiene un límite superior comprendido entre el 5 y 10% de sustancia disuelta. Como puede verse, las leyes de Raoult y de Henry se aplican a concentraciones muy grandes o muy pequeñas, respectivamente, no existiendo leyes físicas para concentraciones intermedias, por lo que deberá recurrirse a datos determinados experimentalmente. En algunos casos es posible derivar ecuaciones que

se adaptan a esos datos con bastante exactitud entre los límites que no siguen las leyes de Raoult o de Henry. Una de estas ecuaciones es la ley de Duhem-Margules, que relaciona las presiones parciales de los componentes de una mezcla binaria, con sus fracciones moleculares. Esta ecuación se expresa así:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln p_2} = - \frac{1-x}{x} \quad (35)$$

siendo:

- p_1 = presión parcial del componente más volátil
- p_2 = presión parcial del componente menos volátil
- x = fracción mol del componente más volátil en la fase líquida
- $1-x$ = fracción mol del componente menos volátil en el líquido.

Todas las leyes citadas hasta aquí, pueden aplicarse a soluciones ideales, o bien a soluciones cuyo comportamiento no se aparta considerablemente del de aquellas.

Para el caso de mezclas azeotrópicas homogéneas, en que la desviación es mayor, se ha aplicado con buenos resultados, una ley empírica que rige a uno de los componentes, y que está dada por la expresión:

$$p_1 = P_1 x^a \quad (36)$$

en la que "a" es una constante.

Mediante el empleo de la ecuación de Duhem-Margules, se puede encontrar el valor de la presión parcial del componente menos volátil, combinándola con la ecuación (36). De esta manera, tendremos:

$$\begin{aligned} d \ln p_1 &= \frac{dp_1}{p_1} = \frac{a P_1 x^{a-1} dx}{P_1 x^a} = \frac{a dx}{x} \\ d \ln p_2 &= \frac{dp_2}{p_2} \end{aligned}$$

Llevando estos valores a la ecuación (35):

$$\frac{\frac{a dx}{x}}{\frac{dp_2}{p_2}} = - \frac{1-x}{x}$$

Separando variables y simplificando, tendremos:

$$\frac{dp_2}{p_2} = - \frac{a dx}{1-x}$$

que al integrarse queda en la siguiente forma:

$$\ln p_2 = a \ln (1-x) + K$$

en donde K, es una constante de integración.. Esta ecuación se puede escribir también de esta manera:

$$\ln p_2 = \ln K (1 - x)^a \quad (37)$$

Eliminando logaritmos:

$$p_2 = K_2 (1-x)^a \quad (38)$$

Teniendo en cuenta que la presión total P_T es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes, $p_1 + p_2$, en este caso podemos escribir:

$$P_T = P_1 x^a + K_2 (1 - x)^a \quad (39)$$

Según esto, podemos darnos cuenta de que la presión total no es función lineal de la composición, como sucede en las soluciones ideales, sino que para un valor determinado de "x", la presión total deberá tener un valor máximo o mínimo, que puede calcularse derivando en la ecuación (39), la presión con respecto a la fracción molecular, e igualando con cero:

$$\frac{dP_T}{dx} = a P_1 x^{a-1} dx - a K_2 (1 - x)^{a-1} dx = 0 \quad (40)$$

de donde:

$$P_1 x^{a-1} = K_2 (1 - x)^{a-1} \quad (41)$$

De acuerdo con las ecuaciones (36) y (38), podemos escribir lo siguiente:

$$P_1 x^{a-1} = \frac{p_1}{x} \quad y \quad K_2 (1 - x)^{a-1} = \frac{p_2}{1 - x}$$

con lo que la ecuación (41) se convierte en:

$$\frac{p_1}{x} = \frac{p_2}{1 - x} \quad (42)$$

de la que podemos despejar a "x":

$$x = \frac{p_1}{p_1 + p_2} \quad \text{o sea que} \quad x = \frac{p_1}{P_T} \quad (43)$$

Por otra parte, se sabe que la relación de las presiones parciales de los componentes en el estado de vapor, es igual a la relación de sus fracciones moleculares en el mismo estado, de tal manera que:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{y}{1 - y} \quad \text{o sea que} \quad y = \frac{p_1}{P_T} \quad (44)$$

siendo:

y = fracción molecular del componente más volátil al estado de vapor
 $1 - y$ = fracción molecular del componente menos volátil al estado de vapor

Combinando las ecuaciones (43) y (44), encontramos que:

$$x = y \quad (45)$$

Esto significa que cuando se ha alcanzado un punto máximo o mínimo para la presión de vapor, la composición del vapor en equilibrio con el líquido, es exactamente igual a la de éste, por lo que no habrá enriquecimiento en el componente más volátil, no teniendo lugar, por lo tanto, rectificación alguna. Entonces, la mezcla azeotrópica se comporta como un componente puro, pues no cambia ni su temperatura ni su composición.

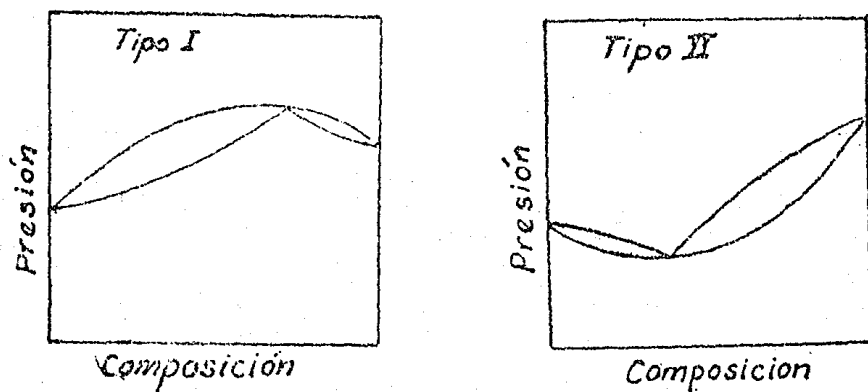


Fig. 4.—Diagramas Presión-Composición para mezclas azeotrópicas.

Como vimos en párrafos anteriores, y de acuerdo con la ecuación (39), la presión total de las mezclas azeotrópicas tiene la particularidad de pasar por un máximo o un mínimo, al variar la composición, así que siempre que se encuentren curvas de este tipo, corresponderán a mezclas de punto de ebullición constante. Estas curvas están representadas en la figura 4, perteneciendo la primera de ellas a soluciones con presión de vapor máxima, y la segunda, a mezclas de punto de ebullición constante con presión de vapor mínima.

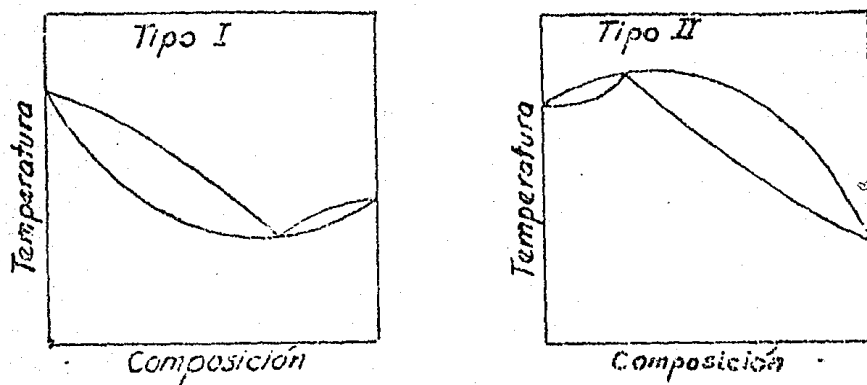


Fig. 5.—Diagramas Temperatura-Composición para mezclas azeotrópicas.

Ya que la temperatura está íntimamente ligada con la presión de vapor, podemos trazar las curvas correspondientes a la variación de la temperatura con la composición, (figura 5). Se observará la gran semejanza con los diagramas de la figura 4, notándose como única diferencia, la posición de estas curvas, debido a que, a un máximo en el diagrama "p-x" le corresponde un mínimo en la variación de las temperaturas, y viceversa. En las gráficas de la figura 4, las curvas superiores relacionan presión y composición para el líquido, en tanto que las inferiores se refieren a la fase de vapor. En los diagramas "t-x", sucede lo contrario.

En las gráficas de equilibrio de las composiciones de la fase líquida, con las de la fase de vapor, las curvas cruzarán a la diagonal en los puntos correspondientes a un máximo o un mínimo de presión o temperatura, ya que dicha diagonal representa puntos de composición idéntica en ambas fases. Esto puede verse en la figura 6.

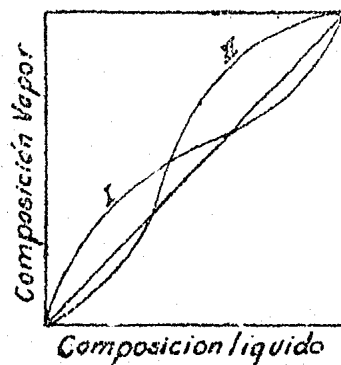


Fig. 6.—Equilibrio Vapor-Líquido.

Hemos considerado hasta aquí, todo lo relacionado con las mezclas homogéneas de temperatura de ebullición constante. Ahora nos referiremos, en una forma completamente general, al comportamiento de las mezclas heterogéneas que presentan el fenómeno de azeotropismo.

Supongamos que tenemos un líquido puro A, al que le añadimos pequeñas cantidades de otro líquido B manteniendo la temperatura constante; al principio B se disuelve en A formando una sola fase líquida. Conforme continúa la adición de B, se alcanza un punto en el cual aparece otra fase líquida. Aplicando la conocida regla de las fases, observamos que el sistema en estas condiciones es univariante, por lo que, si fijamos las temperaturas, se fijarán también la presión y la composición de las tres fases. Las fases líquidas serán soluciones saturadas de un componente en el otro, así que una adición posterior de B, determinará solamente una variación en las cantidades relativas de las dos fases líquidas. Cuando la composición total de la masa líquida alcanza a la correspondiente a una solución saturada de A en B, una nueva cantidad de B, determina la desaparición de una de las dos fases, la solución de B en A.

La composición de las dos soluciones saturadas, varía con la temperatura. A medida que la temperatura aumenta, las dos fases líquidas se aproximan una a la otra en sus composiciones, hasta que finalmente llegan a ser idénticas, por lo que, arriba de esa temperatura sólo existe una fase líquida. A la temperatura y composición a las cuales sucede esto, se les llama punto crítico, análogo al punto crítico donde el líquido y el vapor llegan a ser idénticos, en un sistema unicomponente. Este comportamiento está representado por la figura 7, que muestra como la composición de las tres fases coexistentes, cambia con la temperatura. Puesto que sólo hay un grado de libertad, es claro que la presión no es una variable independiente, sino que cambia de acuerdo con la temperatura.

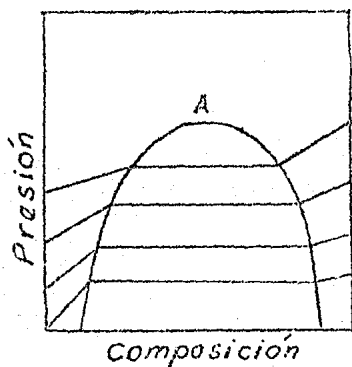


Figura 7.

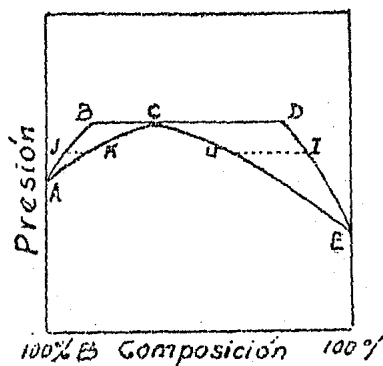


Figura 8.

En la destilación de sistemas líquidos parcialmente miscibles, es interesante hacer el estudio correspondiente al equilibrio de las fases líquidas con la fase vapor. En las figuras 8, 9 y 10, se muestran diagramas "p-x" a temperatura constante.

En la figura 8 se presenta el caso en que la presión de vapor para las tres fases en equilibrio, es mayor que la presión de vapor de cualquiera de los componentes. En esta figura tenemos que:

AB = curva de presión de vapor del líquido no saturado, rico en el componente B.

AC = composición del vapor en equilibrio con el líquido cuya composición varía sobre AB. (Las líneas horizontales como JK, relacionan las fases líquida y gaseosa en equilibrio).

ED = curva de presión de vapor del líquido no saturado, rico en el componente A.

EC = curva de la composición del vapor en equilibrio con el líquido representado por ED. (La recta HI es semejante a la recta JK).

Punto B = solución rica en B, saturada con A

Punto D = solución rica en A, saturada con B

Todas las composiciones del sistema total localizadas entre B y D, proporcionarán dos fases líquidas con las composiciones representadas por esos puntos límites, y una fase vapor con la composición invariable C.

La figura 9 representa el equilibrio en que la presión de vapor para las tres fases tiene un valor intermedio entre las presiones de vapor de los dos componentes puros. AB y CE son las curvas de presión de vapor de los líquidos no saturados, y AD y DE son las curvas para las fases de vapor coexistentes. Los líquidos saturados representados por B y C, están en equilibrio con la composición de vapor correspondiente a D.

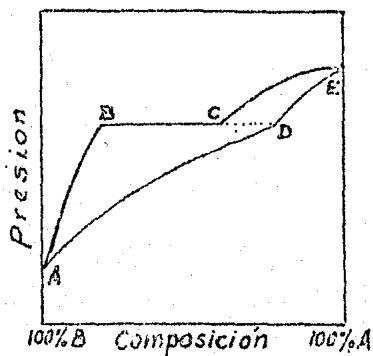


Figura 9.

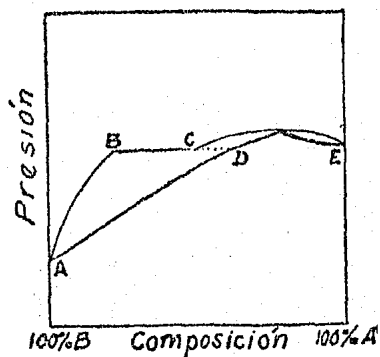


Fig. 10.

También puede haber máximos o mínimos en las curvas de presión de vapor de una de las fases líquidas no saturadas. En la figura 10 se muestra un máximo en la presión del vapor en equilibrio con el líquido no saturado, rico en A.

En la misma forma que se vió para las soluciones homogéneas, podemos, para este caso, determinar la relación entre las temperaturas y las composiciones, siendo ésto más importante en la destilación, desde el momento en que casi todas las operaciones se efectúan a presión constante. El diagrama "t-x" para mezclas correspondientes al primer caso, mostrado en la figura 8, se ve a continuación. Los campos están claramente definidos en la figura, por lo que, siendo semejante a los diagramas de presión contra composición, no es necesario hacer otra explicación.

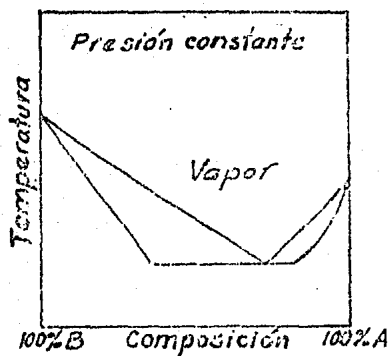


Figura 11.

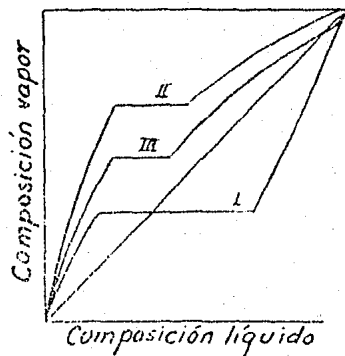


Figura 12.

Las curvas de equilibrio "x-y" correspondientes a los diagramas "p-x" antes mencionados, se muestran en la figura 12, ilustrándose al mismo tiempo, el caso a que pertenecen.

Es lógico, por todo lo expuesto anteriormente, que las mezclas heterogéneas experimentan una desviación aún mayor que las homogéneas, con respecto a las soluciones ideales. Existe una ley, dada por Porter, que se aplica a uno de los componentes de estos sistemas, y sirve como en los casos anteriores, para ligar la presión parcial del componente, con su fracción molecular. Esta ecuación se expresa así:

$$p_1 = P_1 x e^{b(1-x)} \quad (46)$$

en la que "b" es una constante. Aplicando la ley de Duhem-Margules y operando en la misma forma que para las mezclas azeotrópicas homogéneas, se llega a las siguientes ecuaciones:

$$p_2 = P_2 (1-x) e^{bx} \quad (47)$$

La presión total P_T , estará dada por la expresión:

$$P_T = p_1 x e^{b(1-x)} + p_2 (1-x) e^{bx} \quad (48)$$

Si "x" tiende a cero, en soluciones diluidas, las presiones parciales toman los valores siguientes:

$$p_1 = kx \quad (49)$$

$$p_2 = P_2 (1-x) \quad (50)$$

siendo en la ecuación (49), $k = P_1 e^b$.

Si por el contrario, "x" tiende a la unidad, tendremos:

$$p_1 = P_1 x \quad (51)$$

$$p_2 = k (1-x) \quad (52)$$

en la que $k = P_2 e^b$

De aquí, podemos deducir que en las mezclas de componentes parcialmente miscibles, se aplica la ley de Raoult al componente que se encuentra en mayor proporción, mientras que el que está en menor cantidad, sigue la ley de Henry. Con esto hemos ligado las presiones parciales con "x" para valores de ésta, muy próximos a cero o a la unidad, pero falta conocer una ley que se aplique a valores intermedios. Conociendo los valores de "b", P_1 y P_2 para una temperatura determinada, se puede graficar P_T contra "x" usando la ecuación (48). Puede verse que a esta ecuación también corresponden curvas con máximos o mínimos, lo que se muestra en los diagramas de las figuras 8, 9 y 10. Veamos en qué forma se construyen esas curvas.

Consideraremos el caso de dos componentes parcialmente miscibles, cuyos límites de miscibilidad para la temperatura considerada, se representan por x_1 y x_2 que corresponden a los puntos B y C de la figura 13. Como ya quedó demostrado, la ley de Henry se aplica al componente que está en menor proporción. Refiriéndonos primero al componente más volátil cuando su fracción molecular tiene un valor próximo a cero, y considerando que tiene una volatilidad normal, ésto es, que $K = P_1$, la recta representativa de la ley de Henry tendría como ecuación $p_1 = P_1 x$. La gráfica sería la recta OP.

Vamos a suponer que este componente tenga una volatilidad anormalmente alta, o sea que K es mayor que P_1 . Su recta representativa formará con la horizontal, un ángulo mayor que el formado por OP , indicándose en la gráfica mediante la recta OR . Para valores de " x " cercanos a 1, el componente más volátil sigue la ley de Raoult estando representada por la recta DE .

Considerando el caso del componente menos volátil, seguimos los mismos razonamientos anteriores. Para valores de la fracción molecular " x " cercanos a la unidad, sigue la ley de Henry, ya que en esas condiciones, $(1-x)$ tiende a cero. Si su volatilidad fuera normal, su ecuación quedaría representada por LN ; pero supongamos que K es menor que P_1 . La recta correspondiente formará un ángulo menor con la horizontal, y estará dada por la recta LM .

Teniendo en cuenta que entre los límites de miscibilidad la presión es constante, puesto que se forman dos capas, se tendrá $FB = GC$, o sea:

$$FR + FK = GM + GD$$

La representación gráfica de P_T contra " x " para una temperatura en la que los límites de miscibilidad son x_1 y x_2 , está dada por la línea quebrada $ABCE$, en donde las ordenadas de AB son la suma de las de OR y AK , y las ordenadas de CE , son la suma de DE y LM .

Estas gráficas varían con la temperatura, como quedó demostrado en la figura 7, en la que se puede ver como aumentando la temperatura, los límites de miscibilidad se van acercando, hasta que llega un momento en que se confunden en un solo punto A . En esa temperatura, los compuestos parcialmente miscibles se convierten en totalmente miscibles y se comportan de acuerdo con los casos citados para estos sistemas.

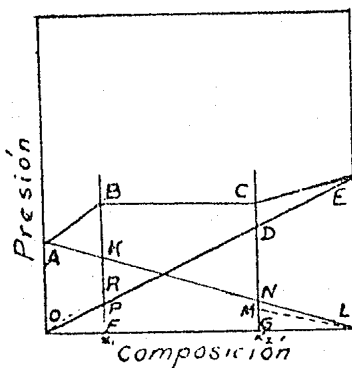


Figura 13.

Hemos considerado todo lo concerniente a sistemas binarios. Lo que nos interesa de los sistemas ternarios azeotrópicos, es únicamente lo que se refiere a su comportamiento en el proceso de destilación. Este es exac-

tamente igual al de las soluciones binarias, es decir, trabajan como si se tratara de un componente puro. De ahí que habiendo explicado eso para los azeótropos binarios, no sea necesario hacerlo para los ternarios, pues además hay que tener en cuenta que tal explicación se complica extraordinariamente con la inclusión del tercer componente. Teniendo presente este criterio, pasaremos al estudio de la forma en que se aplican tales principios al proceso de la esterificación.

Según vimos al principio de este Capítulo, podemos considerar dos modalidades en la formación del azeótropo. La primera de ellos se refiere a la formación de la mezcla con componentes propios de la reacción. Es la que se presenta generalmente en la preparación de ésteres de puntos de ebullición relativamente bajos, considerándose como tales aquellos que no pasen de una temperatura mayor de 40°C sobre el punto de ebullición del agua, por ser uno de los límites que permiten la formación de tales mezclas. El azeótropo estará constituido por el éster, el agua y el alcohol. Este último, por lo tanto, deberá encontrarse en exceso en la reacción.

Un caso típico de esta modalidad es el que ofrece la esterificación del etanol con ácido acético. Trabajando a presión atmosférica normal, se forma una mezcla ternaria que hierve a 70.3° C, con la siguiente composición: éster 82.6, alcohol 8.4% y agua 9%.

Para estos compuestos, se conoce también un par de azeótropos binarios; el primero, con 69.4% de éster, y 30.6% de alcohol, que hierve a 71.8° C; el otro tiene 91.4% de acetato de etilo y 8.6% de agua, con un punto de ebullición de 70.45° C. Puesto que la temperatura de ebullición del compuesto ternario es inferior a la de los binarios, aquél se separará primero en una columna de rectificación eficiente.

Las composiciones de estas mezclas, varían con la presión, tanto para los binarios como para los ternarios. A continuación se presenta una tabla que indica tales variaciones para la mezcla formada por tres componentes:

P o r c e n t a j e s

Presión en mm.	Acetato de etilo	Alcohol	Agua	T E °C
25.0	92.0	4.0	4.0	-1.40
178.5	88.4	5.6	6.0	34.89
503.6	84.8	7.2	8.0	59.42
760.0	82.6	8.4	9.0	70.30
1090.0	79.9	10.6	9.5	80.51
1446.2	77.6	12.1	10.3	88.96

A presiones muy bajas es posible extraer un azeótropo muy rico en éster, bajando su concentración a medida que sube la presión. El interés de la tabla anterior es puramente teórico, ya que en la práctica no es necesario alcanzar concentraciones de éster tan elevadas, puesto que la mezcla se pasa a una columna llamada recuperadora en donde se separan sus integrantes. Por esto es que casi siempre se trabaja a presión atmosférica.

Veamos ahora, en qué forma influye la eliminación del agua en el rendimiento que se obtiene para la esterificación, aún sin tener en cuenta que en esta forma también se elimina el acetato, con lo que lógicamente se alcanzarán límites todavía mayores. De acuerdo con las tablas del Capítulo II, cuando esta reacción ha llegado al equilibrio podemos escribir:

$$\frac{(66.7) (66.7)}{(33.3) (33.3)} = 4 \quad (53)$$

Si por cualquier mecanismo extraemos el 66.7% de agua que se ha formado, tendremos como único producto el acetato de etilo que se encuentra en la misma proporción. Automáticamente, una cantidad "x" de alcohol reacciona con su equivalente de ácido, formándose una nueva cantidad de éster y agua, que por ser equivalentes a las anteriores, podemos designar también por "x". Entonces, la ecuación (53) se transforma en:

$$\frac{(66.7 + x)(0 + x)}{(33.3 - x)(33.3 - x)} = 4$$

Resolviendo, encontramos $x = 15.4$, que con los 66.7 que se formaron en la primera fase, nos dan un 82.1% de éster. Si ahora eliminamos la nueva cantidad de agua, se volverá a desplazar el equilibrio dando lugar a la formación de una proporción mayor de éster. De esta manera, extrayendo las 15.4 moles de agua, se llega a un 88.3% de éster, y si se continúa separando el agua, no hay razón para no alcanzar el 100%.

Como consecuencia de esto, ha dejado de ser un inconveniente el que los reactivos no sean anhídros, pues aún en presencia de grandes cantidades de agua, pueden obtenerse elevados rendimientos, aprovechándose en su totalidad a dichos reactivos.

Es muy común el empleo de ácido acético muy diluido, de un 8% en peso cuando proviene de la fermentación del alcohol etílico. En esas condiciones, efectuando la esterificación por los métodos conocidos de hervir a reflujo durante cierto tiempo, se producen transformaciones tan bajas que no es costeable la reacción, pues quedan casi sin reaccionar el alcohol y el ácido. Mediante la ecuación de la ley de Acción de Masas podemos calcular esos rendimientos.

Supongamos que se desea hacer reaccionar una tonelada de ácido acético de 8% en peso. Considerando un exceso en la cantidad que se necesita de etanol, pondremos en la retorta 100 kg. de este reactivo. Se puede escribir entonces:

Peso de ácido acético		80	kg.
Peso de agua		920	kg.
Peso de alcohol etílico		100	kg.
Moles de ácido acético:	$80/60 =$	1.33	
Moles de agua:	$920/18 =$	51.10	
Moles de alcohol:	$100/46 =$	2.18	

Al llegar al equilibrio se habrán formado "x" moles de acetato de etilo y "x" moles de agua. Por consiguiente, tendremos:

$$\frac{(51.10 + x) x}{(1.33-x)(2.18-x)} = 4$$

Despejando a "x" encontramos un valor de 0.33 moles de acetato de etilo en el equilibrio, o sean 29.2 kg., que corresponden a una transformación del 15.2% del alcohol, y al 24.8% del ácido. Si los productos permanecen en la mezcla, será la mayor conversión que se pueda lograr; pero si por el método de destilación se eliminan el éster y el agua, la reacción seguirá desarrollándose hasta llegar al agotamiento del ácido acético. El azeótropo ternario que destile estará formado por 29.2 kg. de acetato, 2.972 kg. de etanol y 3.182 kg. de agua. En cuanto se separe la primera fracción de éster, se formará inmediatamente una nueva cantidad que seguirá eliminándose sin interrupción.

De esta manera se puede ahorrar la operación de concentrar los reactivos por separado, aunque será necesario contar con un equipo de mayor capacidad, pues mientras menos concentrado sea el ácido, habrá que manejar mayores cantidades de solución.

La tabla siguiente presenta las temperaturas de ebullición de las mezclas y sus componentes, así como las composiciones de los azeótropos binarios y ternarios:

	Alc. T.e.	Est. T.e.	Ester-Agua		Est-alc		Ternario			
			H ₂ O %	T.e.	A T.e.	%	E T.e.	A %	H ₂ O %	
Formiatos:										
Propilo	97.2	81.0	71.6	2.3	80.6	9.8	70.8	82.0	5.0	13.0
Butilo	117.7	106.9	83.3	16.5	105.8	23.7	83.6	68.7	10.0	21.3
Isobutilo	107.9	98.5	80.4	7.3	97.8	20.6	80.2	76.0	6.7	17.3
Isoamilo	131.6	123.3	90.2	21.0	123.6	26.0	89.8	48.0	19.6	32.4
Acetatos:										
Metilo	64.6	54.0	54.0	18.5				
Etilo	78.3	77.1	70.45	8.6	71.8	30.6	70.3	82.6	8.4	9.0
Propilo	97.2	101.6	82.4	14.0	94.2	40.0	82.2	59.5	19.5	21.0
Butilo	117.7	125.1	90.2	28.7	117.2	47.0	89.4	35.3	27.4	37.3
Amilo	137.8	148.0	95.2	41.0	94.8	10.5	33.3	56.2
Isobutilo	107.9	116.3	87.4	16.6	87.4	16.6	86.8	46.5	23.1	30.4
Isoamilo	131.6	139.0	93.8	36.2	93.6	24.0	31.2	44.8

Transformando las composiciones de los azeótropos ternarios, dados en la tabla anterior, a relaciones moleculares, se puede apreciar más palpablemente la forma como se eliminan los productos en cada caso particular. Tomando como base una mol de agua, para algunos acetatos tendremos las siguientes relaciones.

	% en peso			Relación molar		
	Ester	Alcohol	Agua	Ester	Alcohol	Agua
Acetato de Etilo	82.6	8.4	9.0	1.878	0.365	1
Acetato de Propilo	59.5	19.5	21.0	0.499	0.278	1
Acetato de Butilo	35.3	27.4	37.3	0.146	0.179	1
Acetato de Amilo	10.5	33.3	56.2	0.026	0.121	1

De esta tabla se colige que la separación de los productos no se efectúa en la misma forma para todas las esterificaciones, pues mientras que en casos como el del acetato de etilo, el azeótropo sale muy rico en éster eliminándose totalmente en esa forma, en otros, como el del acetato de amilo, el éster queda prácticamente en la retorta, extrayéndose por el fondo de la columna, lo cual no es más que una consecuencia de las volatilidades de dichos acetatos con respecto a la del agua. De la operatoria se hablará ampliamente en el capítulo relacionado con el equipo.

El empleo de mezclas azeotrópicas constituidas con algún componente extraño a la reacción, se aplica al caso de ésteres de punto de ebullición elevado, en cuyo caso, el agua y el alcohol son los que salen en el destilado juntamente con algún líquido inerte, que a la vez presenta la característica de ser inmisible con el agua, pudiendo separarse simplemente por decantación. La mezcla de este líquido con el alcohol, se regresa a la cámara de reacción. Los líquidos más usados son benceno, tolueno, cloroforno, cloruro de etileno y tetracloruro de carbono. Las composiciones de las mezclas de algunos de estos líquidos con el alcohol y el agua, se ven a continuación, así como sus temperaturas de ebullición:

Componentes	Moles %	T. ebullición
Benceno	22.8	64.85° C
Etanol	53.9	
Agua	23.3	
Tricloroetileno	38.4	67.25° C
Etanol	41.2	
Agua	19.4	
Tetracloruro de carbono	57.6	61.80° C
Etanol	23.0	
Agua	19.4	
Benceno	62.8	68.48° C
Propanol	8.9	
Agua	28.3	

Como ejemplo del uso de estas mezclas, se pueden mencionar las esterificaciones de los ácidos láctico y oxálico con el alcohol etílico; se emplea el benceno, que se introduce al mismo tiempo que los reactivos en la cantidad necesaria según la proporción en que se encuentra en la mezcla.

El tercer componente, que podemos llamar arrastrador, pues en cierta forma desempeña ese papel, debe cumplir ciertas condiciones, entre las cuales, las principales son las siguientes:

- 1) Debe ser estable e inerte.
- 2) Debe tener un punto de ebullición que no difiera en más de 40°C de las temperaturas de los componentes con los que va a destilar.
- 3) Debe ser perfectamente soluble a la temperatura de ebullición en los componentes volátiles.
- 4) Debe ser insoluble en agua a la temperatura ambiente, con objeto de poderlo aislar de ella por simple decantación.
- 5) Debe ser económico y fácil de adquirir.



CAPITULO IV

DESCRIPCION DE ALGUNOS EQUIPOS EMPLEADOS EN OPERACIONES INDUSTRIALES

Es necesario establecer una diferencia entre los equipos empleados para operaciones continuas y para operaciones intermitentes. En general, cuando la demanda del éster bajo consideración, justifique la producción en gran escala, deberá adoptarse la operación continua, que como en todos los demás procesos de la Ingeniería Química, reporta numerosas ventajas sobre la intermitente.

En el equipo empleado en el sistema intermitente, la parte principal consta de una retorta en la que tiene lugar la reacción, y una columna de rectificación, contando además con aparatos accesorios como condensadores, tanques separadores, etc. En el sistema continuo no se emplea retorta, sino que la reacción se efectúa en la misma columna de rectificación, por lo que se conoce con el nombre de columna de reacción. La alimentación se hace con los reactivos previamente mezclados en tanques llamados de equilibrio, junto con el ácido sulfúrico que actúa como catalizador. Igualmente que para el sistema intermitente, el equipo para operación continua cuenta con condensadores, tanques separadores y columnas recuperadoras. Todo esto se describirá con mayores detalles al referirnos a casos particulares.

El material más comunmente usado en la construcción de equipos de gran capacidad, es el cobre, debido a su precio y su resistencia a la corrosión. Existen otros materiales, extraordinariamente resistentes a la acción de los ácidos, tales como los aceros inoxidables en sus variedades de acuerdo con las aleaciones que contienen, pero por su alto precio, no se usan tanto como el cobre.

El calentamiento se hace por medio de vapor, con serpentines del mismo material que la retorta; no se usa fuego directo, porque como se sabe, presenta una serie de inconvenientes tales como la imposibilidad de regular la temperatura; además produce recalentamiento en determinadas zonas del equipo, que ocasionan una corrosión todavía mayor.

Ahora bien, ya se trate de uno u otro sistema, la forma de operar en cada caso particular depende exclusivamente de la volatilidad del producto. Como ya quedó expuesto en los capítulos anteriores, en todos los casos se hace uso de la destilación azeotrópica, de tal manera que el destilado de la primera columna, será siempre una mezcla de temperatura de ebullición constante. Cuando el producto sea un éster de alta volatilidad, saldrá en gran proporción en la mezcla, separándose totalmente con el destilado; si es de muy baja volatilidad, la mezcla será muy pobre en dicho compuesto, pudiendo llegarse al caso extremo de que no lo contenga. Entonces, se extraerá por la parte inferior de la columna en el sistema continuo, o bien, se acumulará en la retorta en la operación intermitente.

Expresadas estas generalidades, pasaremos a la descripción de algunos equipos en particular. Nos referiremos en primer término a la operación intermitente. Como caso típico de ésteres de bajo punto de ebullición, podemos citar el acetato de etilo. En la figura 14 se muestran en forma esquemática las partes de que consta este equipo, lo cual se explica a continuación:

- 1.—Cámara de esterificación
- 2.—Tanque de almacenamiento de ácido acético
- 3.—Tanque de almacenamiento de ácido sulfúrico
- 4.—Tanque de almacenamiento de alcohol etílico
- 5.—Columna de rectificación
- 6.—Condensador
- 7.—Tanque de almacenamiento de los residuos
- 8.—Columna recuperadora de alcohol
- 9.—Condensador
- 10.—Tanque de almacenamiento de la mezcla ternaria
- 11.—Bomba para extraer los residuos de la retorta y enviarlos al tanque de almacenamiento 7.

Los reactivos se mezclan en la retorta en la proporción de 10 partes en peso de solución acética de 8% de concentración, 10 partes en peso de alcohol de 95% y 0.33 partes de ácido sulfúrico. El vapor de esta mezcla se conduce a la columna 5. La temperatura del plato superior se mantiene alrededor de 70°C, sufriendo ligeras variaciones cuando se encuentran presentes pequeñas cantidades de impurezas. La mezcla azeotrópica tiene la composición ya conocida de 82.6% de éster, 8.4% de alcohol y 9% de agua. El reflujo de la columna se regresa a la cámara de reacción 1. Los vapores del plato superior se pasan al condensador 6: parte del condensado se devuelve a la columna y la otra parte se envía al tanque de almacenamiento 10. Como los productos se están eliminando constantemente por la parte superior de la columna, se aumenta considerablemente la eficiencia del proceso, pues esto determina el incremento de la velocidad de reacción en la retorta.

La reacción continúa en la cámara 1, hasta que la esterificación se completa; como el acético está en menor proporción que el etanol, se habrá agotado en ese momento, quedando en la retorta algo de alcohol, agua

y ácido sulfúrico, que se extraen por el fondo enviándose por medio de la bomba 11 al tanque de almacenamiento 7. La mezcla se lleva después a una columna recuperadora 8, semejante a la 5, con la diferencia de que en la recuperación del alcohol, se puede emplear vapor vivo. El agua y el ácido sulfúrico salen por el fondo, y debido a la baja proporción en que éste se encuentra, así como a su bajo costo, no es preciso recuperarlo. El alcohol sale en el destilado con algo de agua, pero se ha enriquecido hasta un 95%. Estos vapores se conducen al condensador 9, regresando parte del condensado al plato superior; el resto se envía al tanque 4 del cual se vuelve a llevar a la retorta para una nueva reacción. No existe por lo tanto, pérdida de ninguno de los reactivos, aprovechándose totalmente.

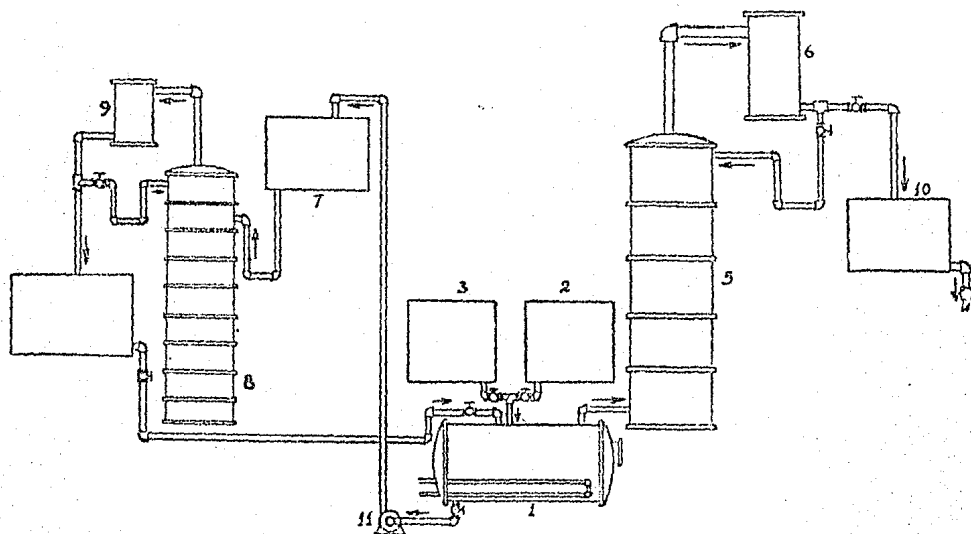


Figura 14.

Otro tipo muy especial de ésteres es aquel que teniendo un punto de ebullición relativamente alto, aunque no tanto como para no formar mezcla azeotrópica con el agua, presenta al mismo tiempo la particularidad de ser muy poco miscible con ella a temperaturas bajas. Esta propiedad se aprovecha en la fase final del proceso, al purificar el producto, como veremos más adelante. A este tipo pertenecen los acetatos de butilo y de amilo; el equipo que se emplea en su fabricación se muestra en la figura 15, que consta de las siguientes partes:

- 1.—Retorta provista de camisa de vapor
- 2.—Columna de rectificación de 30 platos
- 3.—Condensador de reflujo

- 4.—Condensador total
 5.—Tanque separador o decantador.

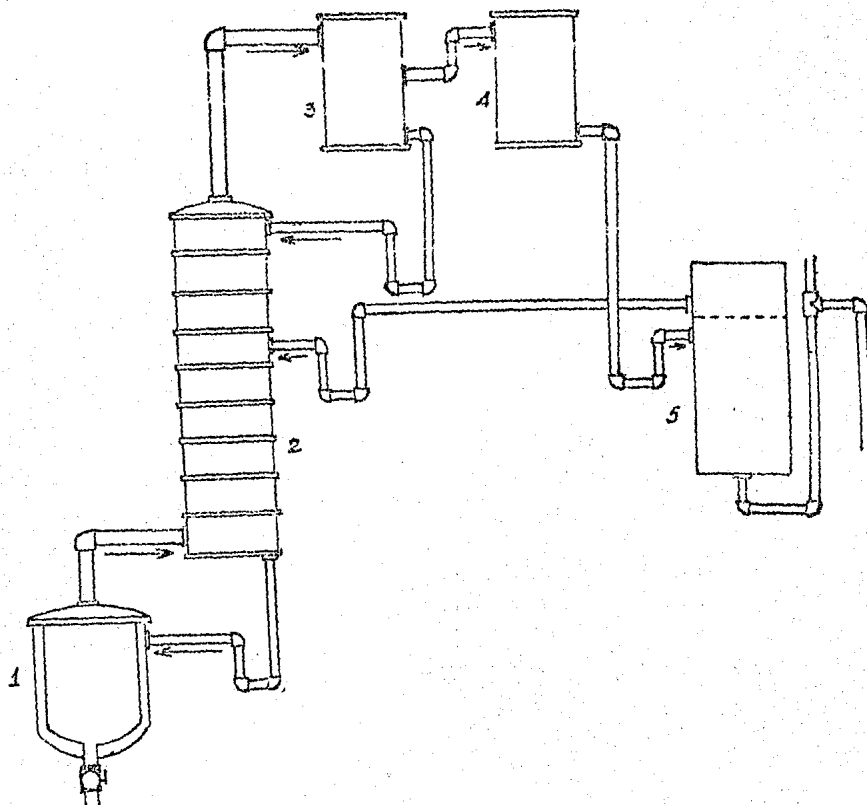


Figura 15.

Consideremos la operación para preparar el acetato de butilo. En la retorta 1 se mezcla ácido acético glacial con una cantidad superior a la teóricamente necesaria de alcohol butílico, y con una pequeña cantidad, que no pasa del 1%, de ácido sulfúrico para acelerar la reacción. La mezcla se lleva al equilibrio calentándola por medio de la camisa de vapor que rodea a la retorta; cualquier cantidad de vapor que pasa a la columna, se condensa, regresando a la cámara de esterificación. Esto se hace con objeto de tener a la mezcla en las condiciones del equilibrio. Después de este calentamiento preliminar, se permite una rectificación bastante lenta, con objeto de eliminar la mayor cantidad de agua posible para aumentar la velocidad de reacción. El destilado se condensa totalmente y se lleva al separador 5 en el que se forman dos capas: la superior está constituida en su mayor parte por acetato de butilo, algo de alcohol butílico y una pequeñísima cantidad de agua; la inferior es casi en su totalidad agua, con

muy poca cantidad de los otros dos componentes. Las composiciones son las siguientes:

Capa superior:	
Ester	80.5 %
Butanol	13.4
Agua	6.1

Capa inferior:	
Ester	1.92 %
Butanol	1.69
Agua	96.39

La capa superior se regresa continuamente a la columna, aumentándose la velocidad de reacción por la presencia del exceso de alcohol butílico. La capa inferior se puede someter a un proceso de recuperación de butanol y del acetato de butilo. Mientras menor sea la solubilidad de estos dos compuestos en el agua, mayor será la posibilidad de desechar esta capa sin recuperación subsecuente.

En estas condiciones se sigue trabajando hasta que en el decantador no se separa más agua, lo que indica que la reacción ha cesado: entonces se considera completa la esterificación. Puede suceder que al final quede un exceso de ácido sin reaccionar, lo que se debe evitar calculando la cantidad de alcohol que se va a consumir por la reacción y en la formación del azeótropo. Si a pesar de ésto se aprecia acidez en el destilado, hay necesidad de neutralizar el producto con una solución de sosa cáustica. Luego se deja reposar la mezcla para permitir la separación de la capa de agua. La capa de éster se lava con agua y se destila obteniéndose un acetato de butilo de un 75-85% de pureza; el resto es alcohol butílico.

Por último, en lo que se refiere a operación intermitente, consideremos la fabricación de ésteres de punto de ebullición elevado. Con este fin describiremos el equipo empleado para preparar lactato de etilo, que hierve a una temperatura de 154°C, motivo por el cual, no se elimina en la misma forma que los anteriores. Es necesario entonces, extraer el agua recurriendo a la formación de una mezcla de temperatura constante de ebullición, con un componente extraño y el alcohol, que también en este caso estará en exceso.

Generalmente se usa el benceno para este objeto, alimentándose en la retorta en la operación intermitente, o en la columna de reacción en el sistema continuo. En la figura 16 se muestra un equipo que puede servir para la fabricación de cualquier éster de baja presión de vapor; consta de las siguientes partes:

- 1.—Cámara de esterificación
- 2.—Columna de rectificación
- 3.—Condensador
- 4.—Tanque decantador
- 5.—Tanque lavador

- 6.—Columna recuperadora
- 7.—Destilador a vacío
- 8.—Condensador
- 9.—Recipientes.

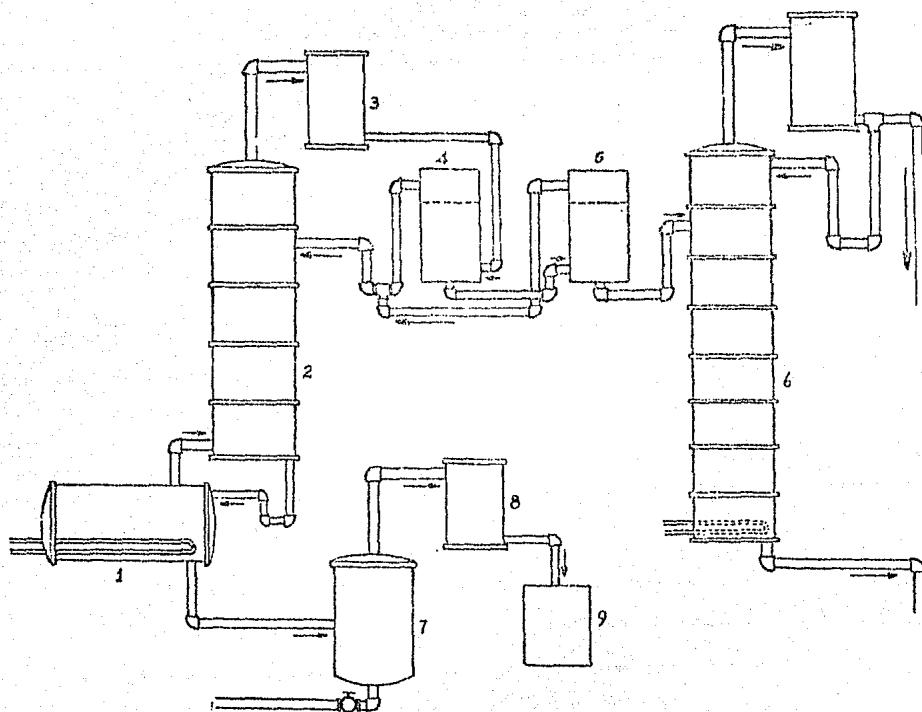


Figura 16.

En la retorta 1 se ponen los reactivos en las proporciones siguientes: un equivalente de ácido láctico, tres equivalentes de alcohol etílico de 95%, y una cantidad de benceno aproximadamente igual a la mitad del alcohol, en volumen. El ácido láctico puede ser hasta de un 80% de concentración. El calentamiento se hace por medio de vapor, como en los demás casos. Una vez que la mezcla llega a la temperatura de ebullición, los vapores pasan a la columna 2. El lactato de etilo que se forma se va acumulando en la retorta, y el alcohol, agua y benceno, se separan como mezcla ternaria. La composición de los vapores del plato superior son aproximadamente: 7% de agua, 74% de benceno y 19% de alcohol etílico. La relación entre el agua y el alcohol es considerablemente más alta que si no hubiera benceno presente, así que este es un factor fundamental en el aumento de eficiencia del proceso. Estos vapores se condensan en 3; parte del condensado se regresa a la columna como reflujo, y el res-

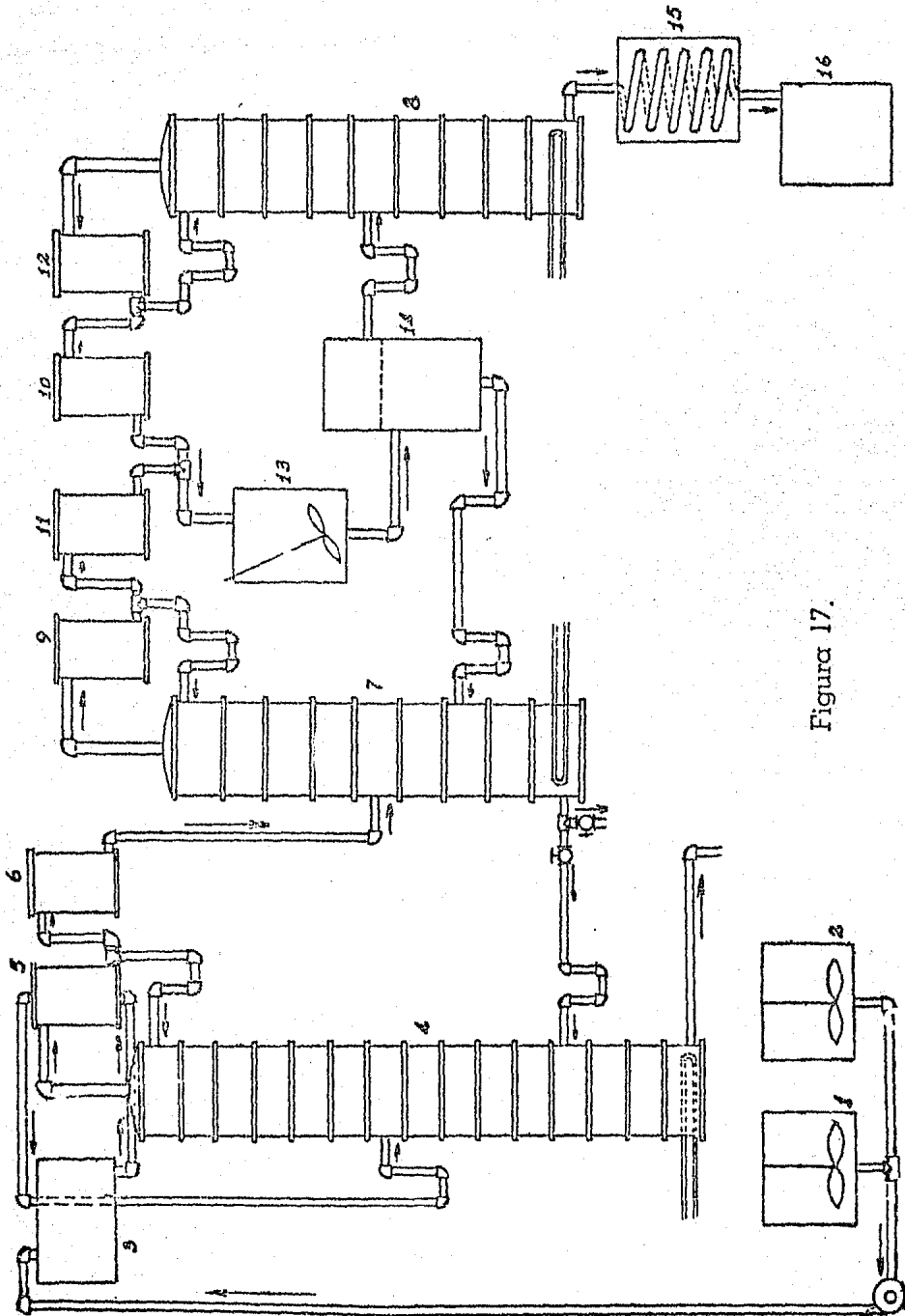


Figura 17.

to pasa al separador 4, en donde se forman dos capas líquidas. La capa superior contiene en peso aproximadamente, 81% de benceno, 15% de alcohol y 4% de agua; la capa inferior tiene la siguiente composición: 35% de agua, 55% de alcohol y 10% de benceno. La capa inferior se lleva al separador 5, en donde se lava con una gran cantidad de agua pura, con objeto de reducir la concentración del alcohol que actúa como agente mezclador o emulsionador del benceno con el agua. Las capas superiores de los tanques 4 y 5, se vuelven a la columna 2, un poco abajo del plato superior, con el fin de aprovechar nuevamente el benceno. La capa inferior del tanque lavador 5 se alimenta a la columna recuperadora 5 de la que se extrae un condensado con 95% de alcohol etílico; por el fondo de esta columna sale el agua.

Cuando la esterificación ha llegado a su fin, el lactato de etilo conteniendo benceno, alcohol y cierta cantidad de agua, se lleva a un destilador a vacío, en el que se eliminan estos tres compuestos, obteniéndose así un lactato de etilo de alta calidad.

Veamos ahora las características propias de la operación continua. Con este objeto, describiremos en primer término el equipo empleado en la fabricación de acetato de etilo. Como ya quedó dicho en páginas anteriores, en el sistema continuo no se usa retorta o cámara de esterificación, sino que la reacción se efectúa en la columna. Las partes de que consta el equipo se enumeran a continuación, y pueden verse en la figura 17:

- 1 y 2.—Tanques de equilibrio
- 3.—Tanque alimentador de la mezcla en equilibrio.
- 4.—Columna de reacción
- 5, 9 y 10.—Condensadores parciales
- 6, 11 y 12.—Condensadores totales.
- 7.—Columna recuperadora de alcohol
- 8.—Columna purificadora de acetato de etilo
- 13.—Tanque lavador
- 14.—Tanque decantador
- 15.—Serpentín para enfriar el acetato
- 16.—Tanque almacenador de éster.

En los tanques 1 y 2 se mezclan los reactivos, que para este caso particular son: ácido acético de 8% en peso, alcohol etílico de 95%, en exceso, y ácido sulfúrico de 50-66° Bé. La mezcla se hace homogénea por medio de un agitador de paletas con que está equipado cada tanque, lo que ocasiona que se alcance el equilibrio en menor tiempo. Entonces se bombea al tanque alimentador 3, del cual se introduce a la columna de reacción 4. Puede precalentarse haciéndola pasar por el condensador 5, lo cual significa una pequeña economía. En la columna de reacción puede usarse un serpentín de vapor abierto con lo que se logra mayor eficiencia en la transmisión de calor.

La temperatura del plato superior es aproximadamente 80° C. Los vapores, que al condensarse contienen un 10% de agua en peso, constituyen la alimentación de la columna recuperadora 7.

Por el fondo de la columna 4 sale el exceso de agua, junto con el ácido sulfúrico. El ácido acético se agota en el interior de la columna, por el hecho de que en la zona de reacción hay siempre un exceso de etanol, y además, porque el acetato de etilo y el agua se están eliminando constantemente.

En la columna de recuperación 7, que se calienta con un serpentín de vapor cerrado, tiene lugar la formación del azeótropo ternario que se elimina por la parte superior, mientras que por abajo sale el alcohol que pasa nuevamente a la columna de reacción.

La mezcla que sale del condensador 11, con la composición del azeótropo, pasa a un tanque lavador 13, en el que se le agrega cierta cantidad de agua, con objeto de reducir la concentración del alcohol etílico; esto determina la formación de dos fases líquidas en el decantador 14. En seguida se ven las composiciones de las dos capas:

Capa superior

Ester	94.4%
Alcohol	2.0%
Agua	3.6%

Capa inferior

Ester	7.9%
Alcohol	4.0%
Agua	88.1%

La capa superior se alimenta en la columna 8, y la inferior se regresa a la columna 7 alimentándose cerca de la base. Los vapores de la columna 8 tienen también la composición del azeótropo ternario, sólo que su proporción con respecto a la alimentación, se ha reducido bastante y es menor que la que se presenta en la columna 7. Después de condensarse, se regresa al tanque lavador para formar nuevamente dos capas líquidas y facilitar la separación del acetato.

Del fondo de la columna se extrae un éster con una riqueza de 95 a 100%.

La eficiencia de este proceso se deriva de tres factores principales: en primer término, el tiempo de contacto que se permite a los reactivos cuando se trabaja con una columna con buen número de platos; se ha encontrado prácticamente, que con 50 platos se obtienen los mejores resultados. Otro factor que se traduce en altos rendimientos es la presencia permanente de un exceso de alcohol, al mismo tiempo que la eliminación continua de los productos. Y por último, en lo que se refiere a la purificación del acetato, debemos considerar la facilidad que presenta la mezcla azeotrópica, que se destruye con la simple adición de agua, permitiendo la separación del éster casi al estado de pureza.

A diferencia de todos los procesos vistos hasta aquí, podemos citar uno que, aunque se basa en el mismo principio de la destilación, no presenta la modalidad del azeotropismo; es lo que ocurre en la esterificación del metanol con ácido acético.

El equipo, cuyo diagrama puede verse en la figura 18, consta de las siguientes partes:

- 1.—Columna de reacción.
- 2.—Columna de recuperación.
- 3 y 5.—Condensadores totales
- 4.—Condensador parcial
- 6.—Tanque de equilibrio
- 7.—Tanque alimentador de ácido acético
- 8.—Tanque alimentador de ácido sulfúrico
- 9.—Tanque alimentador de alcohol metílico.

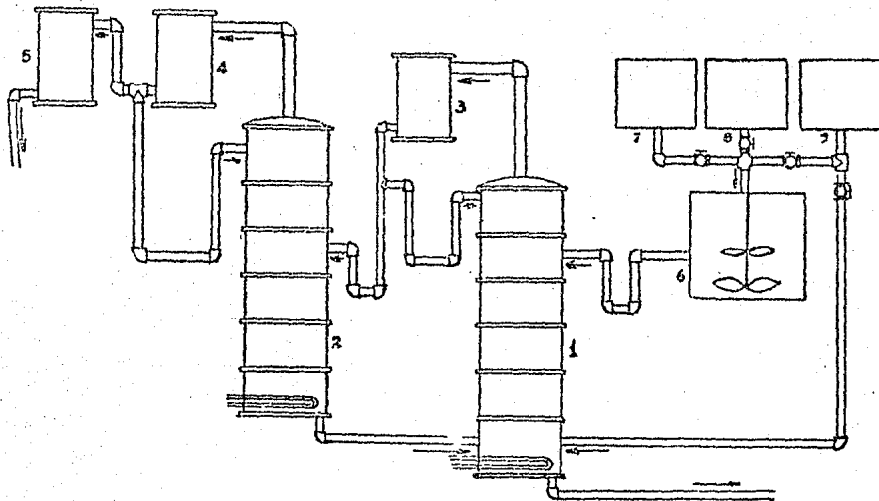


Figura 18.

Con este equipo es posible operar en dos formas que presentan una pequeña diferencia por lo que respecta a la manera de introducir la alimentación en la columna de reacción, de acuerdo con la concentración del ácido acético disponible. Cuando se trabaja con solución de acético al 8%, se introduce cerca de la parte superior de la columna, alimentándose en el mismo plato el ácido sulfúrico usado como catalizador. El alcohol entra por la base de la columna, con una concentración de 95% en peso.

En cambio, cuando es fácil conseguir acético glacial, se ha encontrado que es conveniente mezclar el metanol con el ácido y el catalizador en un tanque de equilibrio 6. Esta mezcla se introduce a la columna en el mismo plato que el ácido acético en el caso antes mencionado. De igual manera, se alimenta un exceso de metanol cerca de la base.

Como en los procesos descritos antes, el calentamiento se hace por medio de un serpentín de vapor. El ácido acético reacciona dentro de la columna transformándose totalmente por las causas expresadas al hablar de la fabricación del acetato de etilo. El agua y el ácido sulfúrico se extraen como residuo por el fondo; los vapores de la parte superior tienen aproximadamente 30% de acetato de metilo y 70% de alcohol metílico, condensándose en 3. Una parte del condensado se retorna como reflujo a la parte superior de la columna de reacción; el resto se envía a la columna de recuperación 2. Como en este caso no se presenta la formación de mezclas de punto de ebullición constante, la rectificación de la mezcla binaria es relativamente fácil. El vapor de la parte superior de la columna 2 es en su mayor parte acetato de metilo. Una parte se condensa en 4 como reflujo, y la restante se condensa en 5 como producto de la reacción.

La columna 2 se calienta en la misma forma que la 1. El residuo que es casi en su totalidad metanol, se devuelve al plato de la columna de reacción que se usó al principio de la operación para recibir el exceso de metanol como materia prima.

En este proceso se facilita mucho la recuperación del metanol por la ausencia de mezclas azeotrópicas, aunque como vimos antes, esto ha dejado de ser un inconveniente para esta clase de operaciones.

CAPITULO V

ESTUDIO PARTICULAR DE UNO DE LOS EQUIPOS MENCIONADOS

Para terminar esta tesis, sería de gran interés hacer el cálculo completo del equipo necesario para cualquiera de los procesos descritos en el capítulo anterior, pero esto no es posible por la falta casi absoluta de datos relacionados con las composiciones del líquido y del vapor en equilibrio, requisito indispensable para calcular el número de platos de las columnas. Por otra parte, se tropieza con una dificultad semejante en el cálculo de la columna de reacción en los procesos continuos, por intervenir otros factores ajenos a la destilación, siendo el más importante de ellos la velocidad de reacción; su determinación es necesariamente experimental, implicando grandes dificultades por la serie de operaciones analíticas que se deben efectuar, y esto siempre que se cuente con el equipo necesario para llevar al cabo las experiencias.

Si consideramos a la mezcla azeotrópica como componente puro, el sistema se reduce a una mezcla binaria, simplificándose mucho la solución del problema. Sin embargo, no es posible determinar ni las composiciones del equilibrio, ni aún las presiones parciales de los componentes, pues el sistema, desde el momento que contiene a una mezcla de punto de ebullición constante, se apartará considerablemente del comportamiento de las soluciones ideales. Por lo tanto, para no llegar a un resultado erróneo por todos conceptos, nos limitaremos a efectuar un balance de materiales en el equipo empleado en la fabricación de alguno de los ésteres mencionados en el capítulo anterior, teniendo como mira principal, demostrar que por este método se aprovechan los reactivos en su totalidad, no existiendo desperdicio alguno. Con este fin, se expone a continuación el estudio estequiométrico en la fabricación continua del acetato de etilo.

Vimos que se puede usar un ácido acético de concentración tan baja como el 8%. El alcohol, que generalmente tiene una concentración de 95%, se introduce en exceso a la columna de reacción, en una relación de tres equivalentes de alcohol por uno de ácido.

Tomaremos como base del cálculo 100 kg de ácido acético puro, que equivalen a 1250 kg de solución acética. En la relación de tres a uno se necesitarán 230 kg de alcohol puro, o sean 242.1 kg de alcohol etílico de 95%.

El ácido sulfúrico que actúa como catalizador entra en una proporción no mayor del 1% del total de los reactivos, siendo aproximadamente 15 kg.

La alimentación inicial está dada por el siguiente cuadro:

Acido acético (solución al 8% en peso)	1250	kg
Alcohol etílico (de 95% en peso)	242.1	kg
Acido sulfúrico (1% del peso total de mezcla) .	15	kg

Como puede verse en el esquema de la figura 17, la alimentación de la columna de reacción 4, es la mezcla proveniente de los tanques de equilibrio. Aunque esta mezcla contiene gran cantidad de ácido acético sin reaccionar, para hacer el balance supondremos que entra en estado de esterificación completa, ya que en el interior de la columna se agotará dicho ácido, no apareciendo por consiguiente en ninguna de las salidas de 4. De acuerdo con esta suposición, la alimentación que emplearemos para nuestro balance estará dada en la siguiente forma:

Alcohol: Alimentación inicial menos la cantidad transformada considerando la esterificación total:

$$230.0 - 76.6 = 153.4 \text{ kg}$$

Agua: La que entra con los reactivos más la formada durante la esterificación:

$$1150 + 12.1 + 30 = 1192.1 \text{ kg}$$

Ester: Sobre la base de 100 kg de ácido totalmente transformado:
147 kg.

En resumen:

Alcohol etílico	153.4	kg
Ester	147.0	kg
Agua	1192.1	kg
Acido sulfúrico	15.0	kg
Total	1507.5	kg

El procedimiento seguido en este cálculo puede verse en la figura 19, que es un esquema simplificado del equipo mostrado en la figura 17; algunas de las cantidades indicadas por las literales las conoceremos de los datos del Capítulo IV, pero otras habrá necesidad de calcularlas. Entre las cantidades conocidas tenemos la alimentación de la columna de reacción A, que es igual a 1507.5 kg, con la composición presentada en la tabla anterior. Conocemos también las composiciones de C y D, que son mezclas azeotrópicas; de F y G que son las dos capas líquidas en equilibrio, del decantador; de B sabemos sólo que contiene un 10% de agua. La composición de E varía entre 95 y 100% de acetato de etilo, y el resto es agua. W es una mezcla de agua con el ácido sulfúrico.

Las cantidades desconocidas a medida que se vayan presentando se irán calculando. Al final comprobaremos efectuando un balance general.

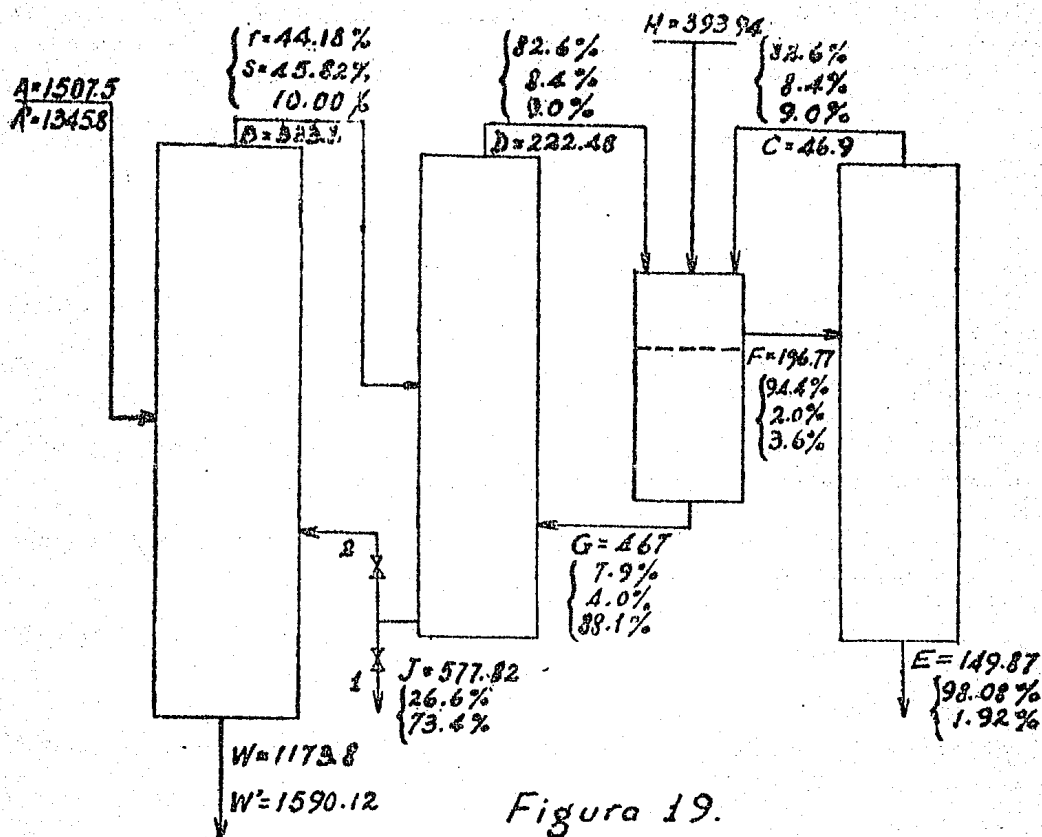


Figura 19.

Podemos empezar calculando la estequiometría de la columna 8. Su balance total se expresa por la ecuación:

$$F = E + C \quad (54)$$

La composición de E no la conocemos exactamente, pues aunque sabemos que varía entre 95 y 100% de éster, no podemos fijar un valor arbitrario, porque esto afectaría al balance general. Calculando las cantidades de los diferentes componentes necesarias para formar el compuesto azeotrópico que se elimina por C, y conociendo la composición de F, encontraremos por diferencia la composición del residuo E. Para este cálculo auxiliar tomaremos como base 100 kg de mezcla F, formados por 94.4 kg de acetato de etilo, 2 de alcohol etílico y 3.6 de agua. Teniendo en cuenta que todo el alcohol, es eliminado por C, establecemos una relación muy sencilla y encontramos los pesos de alcohol, éster y agua que salen en el destilado.

La relación empleada es la siguiente:

2 kg de alcohol de F equivalen al 8.4% de alcohol en C.
 x kg de agua de F equivalen al 9.0% de agua en C.

Resolviendo la proporción encontramos $x = 2.14$ kg de agua. En la misma forma calculamos la cantidad de éster que sale en el azeótropo: 19.66 kg. Según esto, la mezcla azeotrópica está constituida por:

Acetato de etilo	19.66 kg
Alcohol etílico	2.00 kg
Agua	2.14 kg

El éster y el agua sobrantes se eliminan por el fondo de la columna:

Acetato de etilo:	94.4	—	19.66	=	74.74 kg
Agua :	3.6	—	2.14	=	1.46 kg

Expresando esto en porcentajes, tenemos:

Acetato de etilo	98.08%
Agua	1.92%

Esta es la composición exacta de E. Con este dato podemos hacer el balance en la columna 8.

Teniendo en cuenta que E es la única salida de acetato de etilo en el sistema, la cantidad de éster que sale debe ser exactamente igual a la alimentada en la columna 4 por A, o sea 147 kg. El peso total de E, será $147/98.08 = 149.87$ kg. Con la ecuación (54), sustituyendo el valor de E, nos queda:

$$F = 149.87 + C \quad (54a)$$

Los balances parciales son los siguientes:

$$\text{Ester: } 0.944 F = 147 + 0.826 C \quad (55)$$

$$\text{Alcohol: } 0.02 F = 0.084 C \quad (56)$$

$$\text{Agua: } 0.036 F = 2.87 + 0.09 C \quad (57)$$

$$\text{Con la (56): } F = 4.2 C \quad (58)$$

Sustituyendo en la (54a)

$$4.2 C - C = 149.87$$

$$3.2 C = 149.87$$

$$C = 46.9 \text{ kg}$$

Llevando este valor a la ecuación (54a) tenemos:

$$F = 149.87 + 46.9 = 196.77 \text{ kg}$$

Siguiendo el esquema de la figura 19, efectuamos el balance en el decantador 14:

El balance total en esta parte del equipo es:

$$D + C + H = F + G \quad (59)$$

Con los valores ya conocidos tenemos la siguiente ecuación:

$$46.9 + D + H = 196.77 + G \quad (59a)$$

Los balances parciales son:

$$\begin{aligned} \text{Ester: } & 0.826 D + 0.826 \times 46.9 = 0.944 \times 196.77 + 0.079 G \\ & 0.826 D - 0.079 G = 146.88 \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} \text{Alcohol: } & 0.084 D + 0.084 \times 46.9 = 196.77 \times 0.02 + 0.04 G \\ & 0.04 G - 0.084 D = 0.0042 \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \text{Agua: } & H + 0.09 D - 0.09 \times 46.9 = 0.036 \times 196.77 + 0.881 G \\ & H + 0.09 D - 0.881 G = 2.859 \end{aligned} \quad (62)$$

Resolviendo el sistema anterior, encontramos los siguientes valores:

$$\begin{aligned} G &= 467 \text{ kg} \\ D &= 222.48 \text{ kg} \\ H &= 393.94 \text{ kg} \end{aligned}$$

Pasemos ahora a la columna recuperadora 7. Primeramente consideraremos que el alcohol recuperado se extrae del sistema, como se indica en el diagrama por la flecha "1". Después, haciendo una corrección que luego se indicará, este alcohol se alimenta a la columna de reacción 4, introduciéndole por la desviación "2".

El balance total en la columna 7 es:

$$B + G = D + J \quad (63)$$

Con los valores ya conocidos, nos queda:

$$B + 467 = 222.48 + J$$

$$J - B = 244.52 \quad (63a)$$

Balances parciales:

$$\begin{aligned} \text{Ester: } & Br + 0.079 \times 467 = 0.826 \times 222.48 \\ & Br + 36.88 = 183.6 \\ & Br = 146.72 \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \text{Alcohol: } & Bs + 0.04 \times 467 = 0.084 \times 222.48 + Jz \\ & Bs + 18.68 = 18.68832 + Jz \\ & Bs = 0.00832 + Jz \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \text{Agua: } & 0.1B + 0.881 \times 467 = 0.09 \times 222.48 + Jx \\ & 0.1B + 411.2 = 20.023 + Jx \\ & 391.18 + 0.1B = Jx \end{aligned} \quad (66)$$

Tenemos un sistema de cuatro ecuaciones con seis incógnitas; para completarlo hacemos el balance de la columna de reacción 4, ya que en ésta aparecen cantidades que también intervienen en la columna 7.

El balance total en la columna 4 es:

$$\begin{aligned} A &= B + W \\ 1507.5 &= B + W \end{aligned} \quad (67)$$

Balances parciales:

$$\text{Ester: } 147 = \text{Br} \quad (68)$$

$$\text{Alcohol: } 153.4 = \text{Bs} \quad (69)$$

$$\text{Agua } 1192.1 = 0.1 B + (W - 15) \quad (70)$$

$$\text{Acido sulfúrico: } 15 = 15$$

Resolviendo el sistema se encuentran los siguientes valores:

$$\begin{aligned} B &= 333.3 \text{ kg} \\ W &= 1173.8 \text{ kg} \\ r &= 0.4418 \\ s &= 0.4582 \\ J &= 577.82 \text{ kg} \\ z &= 0.266 \\ x &= 0.734 \end{aligned}$$

Ahora, como se ve en el esquema, cerramos la salida "1", e introducimos la mezcla J por la desviación "2" en la columna de reacción. Para mantener las mismas condiciones de trabajo, es necesario disminuir de la alimentación inicial A, la cantidad de alcohol correspondiente a la recuperación de 7 y que es igual a:

$$\begin{aligned} Jz &= 0.266 \times 577.82 \\ Jz &= 153.4 \text{ kg.} \end{aligned}$$

De aquí se deduce que en la alimentación A, una vez que se alcanzan las condiciones óptimas de operación, no es necesario introducir ningún exceso de alcohol, pues éste se encuentra permanentemente en la columna de reacción al introducir en ella la mezcla recuperada. De tal manera, es preciso modificar el peso y la composición de la mezcla A: prácticamente lo único que se debe reducir es el alcohol etílico, que entrará en proporción equimolecular con el ácido acético, ésto es, en una relación de 76.6 kg de etanol por cada 100 kg de ácido. Al mismo tiempo disminuye la cantidad de agua en 8.3 kg, así es que la alimentación corregida será la inicial menos 161.7 kg:

$$\begin{aligned} A' &= 1507.5 - 161.7 \\ A' &= 1345.8 \text{ kg} \end{aligned}$$

Del mismo modo, es necesario corregir el peso extraído por el fondo de la columna 4. En las nuevas condiciones, el balance de materiales será:

$$A' + J = B + W'$$

El éster y el alcohol no sufren alteración alguna, pues de este último se alimenta en J la misma cantidad que se reduce en A. Lo único que varía es la cantidad de agua, por lo que debemos rectificar el dato inicial:

$$1150 + 76.6(0.05/0.95) + 30 + 0.734 \times 577.82 = 33.33 + W' - 15$$
$$W' = 1590.12 \text{ kg}$$

de los cuales 1575.12 son de agua y 15 de ácido sulfúrico.

Para comprobar, efectuamos un balance general. Las únicas entradas de material en todo el sistema son A' y H, y las salidas son E' y W', de ahí que:

Sustituyendo:

$$\begin{aligned} A' + H &= E' + W' \\ 1345.8 + 393.94 &= 149.87 + 1590.12 \\ 1739.74 &= 1739.99 \end{aligned}$$

Esto significa que el balance es correcto. Con este estudio numérico vemos en una forma patente que los reactivos se transforman totalmente, pues por una parte sale un acetato de etilo de pureza muy elevada, y por otra, sale agua que es el único desecho del proceso.



CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- 1.—En los sistemas ordinarios de esterificación los rendimientos máximos que se alcanzan no pasan del 80-90%, siempre que se trabaje con un gran exceso de alguno de los reactivos, lo que ocasiona que el producto salga con un alto contenido de impurezas.
- 2.—Operando en la fase de vapor, se logran transformaciones muy elevadas, de 96-98%, pero al igual que en los procesos citados arriba, el producto contiene grandes cantidades de reactivos no transformados, lo cual, aparte de la mala calidad del producto, se traduce en un costo elevado del mismo. Además, los equipos empleados deben ser de capacidades extraordinariamente grandes, para permitirles a los vapores de los reactivos, un tiempo de contacto considerable con los catalizadores en las cámaras de esterificación.
- 3.—El proceso de esterificación por destilación, basado en los dos principios fundamentales de un exceso permanente de uno de los reactivos, y la eliminación continua de los productos, ofrece los mejores resultados, ya que, al mismo tiempo que se alcanzan conversiones de cien por ciento, permite obtener el producto al estado casi de pureza absoluta, en lo que supera notablemente a cualquiera de los otros procesos. De esta manera es posible producir ésteres con un costo relativamente bajo, puesto que el aprovechamiento de las materias primas es total. Al mismo tiempo, operando en esta forma, pueden emplearse reactivos aún muy diluidos, eliminándose la necesidad de concentrarlos, o de adquirirlos de altas concentraciones a mayor precio.

BIBLIOGRAFIA

GROGGINS.—Unit Processes in Organic Synthesis.—McGraw-Hill Book Company, Inc. 1938.

HOUGEN & WATSON.—Industrial Chemical Calculations.—John Wiley & Sons, Inc. 1936.

PARKS & HUFFMAN.—Free Energies of Some Organic Compounds.—Reinhold Publishing Corporation, 1932.

DODGE.—Chemical Engineering Thermodynamics.—McGraw-Hill Book Company, Inc. 1944.

WALKER, LEWIS, McADAMS and GILLILAND.—Principles of Chemical Engineering.—McGraw-Hill Book Company, Inc. 1937.

PERRY.—Chemical Engineer's Handbook. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1941.

ROBINSON & GILLILAND.—The Elements of Fractional Distillation.—McGraw-Hill Book Company, Inc. 1939.

INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY.

JOURNAL OF AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.