

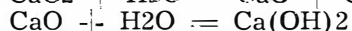
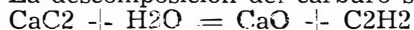
Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

Por CARLOS A. RESTREPO

(Capítulos de la tesis de grado presentada por su autor para optar el título de Ingeniero Químico).

La manufactura del acetileno partiendo del carburo de calcio fué la primera que se utilizó y aún actualmente es la que proporciona mayor cantidad de él para la industria. A pesar del costo de manufactura del carburo de calcio, tiene la ventaja de que se obtiene un gas bastante concentrado y relativamente puro.

La descomposición del carburo se verifica en dos pasos:



Sin embargo, como ellos suceden simultáneamente, la reacción se escribe generalmente en un solo paso dando los productos finales C_2H_2 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un desprendimiento de al rededor de 31,030 calorías pequeñas; este calor de reacción ha sido reportado por Lewes como de 475 calorías por gramo de carburo puro, y por Mason, Anderson y Jane como de 166 Btu. por pié cúbico de acetileno generado. Este calor de reacción es muy importante y debe tenerse muy en cuenta en el diseño del generador pues si en él se deja subir mucho la temperatura, a los 600°C . se polimeriza el acetileno en benzol y a temperaturas más altas forma otros compuestos orgánicos. Además Lewes ha encontrado que debido a las altas temperaturas, parte del agua se evapora y reacciona con el acetileno produciendo CO e hidrógeno y rebajando así el rendimiento del generador. Sin embargo el mayor peligro de dejar subir demasiado la temperatura es que el acetileno se descompone violentamente, siendo el punto crítico cerca de los 780°C . Si está en presencia de aire, la explosión se verifica a sólo 480°C . Las normas que deben seguirse para el diseño de los generadores han sido reguladas por leyes en distintos países y ellas va-

rían ligeramente. En los generadores comunes la temperatura máxima debe ser de unos 100°C. y la presión no debe subir a más de unas 8 libras de sobrepresión.

Al principio sólo se utilizó el proceso de producción húmeda en el cual se añade al carburo una cantidad de agua bastante superior a la indicada por la reacción; ésto con el fin de lograr un mejor control de la temperatura y de obtener la total hidratación del carburo; posteriormente se inventó el proceso llamado "seco" en el cual se utiliza muy poca agua más de la indicada por la reacción.

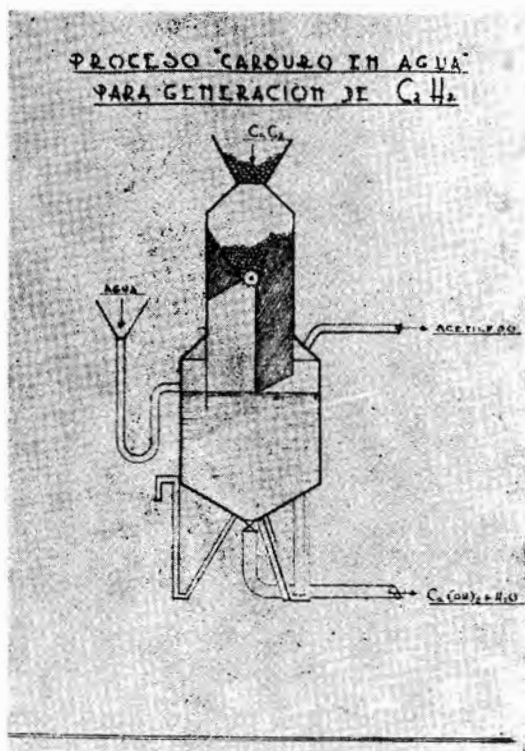
PROCESO HUMEDO

Multitud de diseños de generadores han sido utilizados hasta el presente, basados en tres métodos de contacto: 1º — El agua cae sobre el carburo, 2º — El carburo cae sobre el agua y 3º — El agua y el carburo son puestos alternativamente en contacto y separados uno de otro. El proceso húmedo tiene la desventaja de que a pesar de utilizar mucha cantidad de agua, apreciable cantidad de carburo escapa a la hidratación debido a la capa de hidrato de calcio que se forma al rededor de los pedazos de carburo a no ser que se utilicen agitadores especiales. Además el gas producido está completamente saturado de agua y para muchos usos necesita ser secado.

1º **El agua cae sobre el carburo.** Este sistema se utiliza sólo en pequeñas instalaciones. Se hace llegar hasta la masa de carburo una cantidad dada de agua, relativamente pequeña pero en todo caso superior a la indicada para reaccionar con la masa de carburo que va a mojar y que va reaccionando con éste; tiene el grave inconveniente de que la producción de acetileno no puede suspenderse inmediatamente se desee pues, aunque se suspenda la entrada del agua, la que ya entró sigue la reacción hasta agotarse completamente. Se ha logrado que el agua sobrepase a la cantidad necesaria para la reacción, subdividiendo la carga total de carburo en numerosos compartimientos ya sea horizontal o verticalmente y dejando entrar el agua de una manera interrumpida. Este sistema tiene la ventaja de que es muy fácil de manejar y requiere poco control, pero no es suficiente para instalaciones industriales.

2º **Sistema carburo en agua.** Los generadores donde el carburo cae en el agua pueden diferenciarse por el tamaño del carburo para el que están diseñados, siendo los más eficaces aquellos que utilizan el carburo granulado. El más usado comercialmente es el llamado "Quarter" de 1/4" x 1/12". El carburo se deja caer continuamente en un exceso de agua descomponiéndose rápidamente; debido al exceso de ésta, no se alcanzan a formar barros sino que el hidróxido de calcio queda en solución y antes de que forme soluciones demasiado concentradas, se lo extrae añadiendo una nueva cantidad de agua; en este sistema no se presenta la gasificación ulterior y no se nota un aumento excesivo de temperatura, obteniéndose un gas relativamente puro. La cantidad de carburo que cae al agua debe ser con-

trolada cuidadosamente pues, si es demasiado, se producen grandes volúmenes de acetileno que no alcanzan a salir por las tuberías creando presiones peligrosas; al mismo tiempo la temperatura puede subir en el punto de reacción a niveles indeseables. También en el generador deben evitarse, en cuanto sea posible, los llamados puntos muertos que consisten en lugares de los cuales no sale fácilmente el aire, creándose mezclas que pueden dar origen a explosiones. La cantidad de agua que debe utilizarse no debe ser exagerada pues a la temperatura y presión normales absorbe un volumen igual al suyo de acetileno y entonces las pérdidas de éste serían considerables. Tampoco debe ser muy poca pues, entonces, se formarían barros de hidróxido de calcio que entorpecerían la reacción.

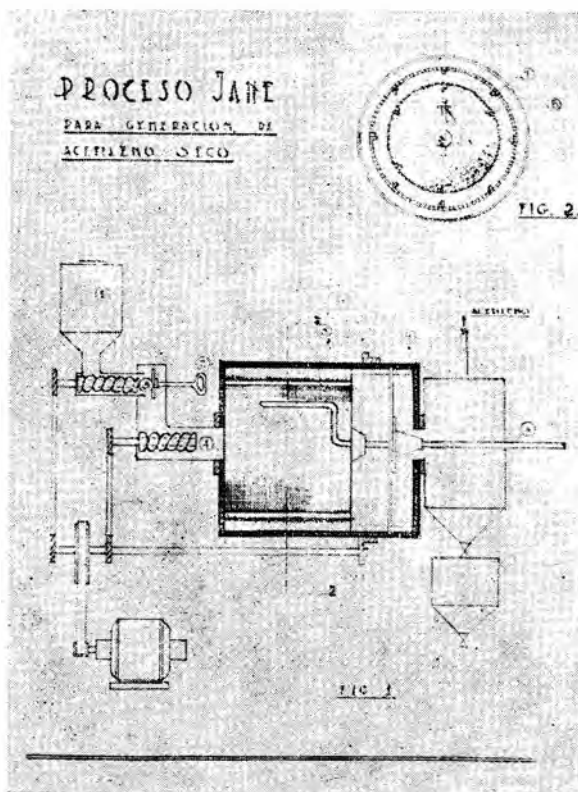


3º El tercer sistema que consiste en juntar y separar alternativamente el carburo y el agua se basa en el mismo principio aplicado en el conocido aparato de Kipp. Con pequeños generadores de este tipo se pueden producir grandes cantidades de acetileno pero, a pesar de esto, tiene muchos inconvenientes. El agua se pone en contacto con bastante cantidad de carburo a la vez, por lo que es imposible evitar la gasificación posterior; además, en el punto de contacto se eleva bastante la temperatura causando los perjuicios que ya hemos enumerado.

PROCESO "SECO"

De 1930 para acá se han inventado varios métodos para la hidratación del acetileno con un poco más de agua que el equivalente que indica la reacción, obteniéndose un gas mucho más seco e hidróxido pulverulento más fácil de volver a ser utilizado, ya sea como abono para disminuir la acidez del suelo o como materia prima para producir carburo de calcio nuevamente.

Mason, Anderson y Jane han descrito distintos métodos para hidrolizar en grande escala el carburo con poca agua. Aquí veremos con algún detalle el método empleado por el último de ellos.



El aparato en el cual se lleva a cabo la hidratación consta de un recipiente cerrado (1) donde se carga el carburo y del cual va cayendo poco a poco en un tornillo sin fin (3) que lo lleva a través de una válvula (2) y lo deja caer sobre otro tornillo similar (4). Este lo arrastra hasta la sección de hidratación que consiste en un tambor giratorio. Más de la mitad de este está ocupada por un cilindro de malla (5) colocado a la entrada del carburo y el otro extremo de este cilindro está tapado con un plato perforado en el centro por el cual

entra el tubo de agua (6) para la hidratación. Este tubo tiene numerosos agujeros dispuestos de manera que rocíe los pedazos de carburo solamente donde éste es arrastrado por el cedazo hacia arriba, y en el punto donde las partículas pierden el equilibrio y empiezan a rodar; para evitar que ellas se deslicen en vez de rodar, el cedazo tiene en su parte interior salientes (7) o cualquier otro medio apropiado. Entre el cedazo y el tambor existen rieles helicoidales (8) que hacen que lo que vaya cayendo del cedazo, sea arrastrado hacia el sitio de descarga. Entre el punto de descarga y el plato que ya vimos tapaba el final del cedazo, están dispuestas las varillas (9) que hacen rodar el hidrato y las partículas de carburo que hayan llegado hasta aquí sin reaccionar. Una idea más clara del aparato lo da el dibujo correspondiente.

La operación se verifica como sigue: se llena el recipiente superior (1) con el carburo teniendo cerrada la válvula (2) que queda a la salida del primer tornillo con el objeto de evitar la entrada de aire a la sección de hidratación. Entonces se abre la válvula y se pone en movimiento el motor que hace girar los dos tornillos sin fin y el tambor. Los trozos de carburo van cayendo al cedazo donde son rociados por el agua cuando empiezan a rodar en su interior como ya hemos visto, con el objeto de que el agua que no sea absorbida inmediatamente por el carburo, caiga sobre los pedazos que están debajo. El acetileno generado sale del tambor y sigue a los purificadores y al gasógeno. La rotación del cedazo hace que la malla de él vaya removiendo por rozamiento el hidrato de calcio que se va formando encima de los pedazos de carburo, dejando así a éste en condición de seguir reaccionando con el agua sin que ésta tenga que pasar a través de la capa de hidrato como sucede en el proceso húmedo. Los gránulos de hidrato van cayendo al tambor. Los agujeros de la malla deben ser de un tamaño tal que no se tapen con el hidrato formado y que tampoco dejen pasar los trozos de carburo sin hidratar; generalmente tienen un diámetro que varía entre un quinto y un vigésimo de pulgada dependiendo del tamaño de los gránulos de carburo que se van a deshidratar. El hidrato que se va formando pasa por la malla con pequeñas partículas de carburo y cae en los rieles (8) que ya vimos, los cuales lo arrastran a la sección donde las varillas (9) lo hacen rodar desmenuzando el hidrato y poniendo en contacto el exceso de agua que éste haya absorbido, con el carburo que haya llegado hasta allí. La cantidad de agua se regula para obtener la total hidratación y se añade una pequeña cantidad más para suplir las pérdidas por evaporación. Con una operación eficiente se puede obtener en el hidrato inicialmente producido (el que pasa por el cedazo), una humedad de 15% por peso que se reduce, cuando haya reaccionado con las partículas de carburo, hasta un 3 o 5%. El hidrato que contiene esta pequeña humedad es un polvo seco que puede ser fácilmente sacado del tambor y utilizado para volver a producir carburo.

La temperatura que se observa en el aparato es de 100°C. o algo más, de modo que no ofrece peligro de explosión ni condensación. La cantidad de agua presente a cualquier instante en el aparato

es mucho menor que la necesaria para la hidratación completa del carburo presente en el mismo instante, por lo cual resulta que la que es puesta en contacto con él es inmediata y casi completamente utilizada en la hidratación y una muy pequeña porción es absorbida por el hidrato ya formado, de modo que lo que se va formando encima de las partículas de carburo es un polvo seco muy fácil de separar de él por el rozamiento con la malla. El acetileno producido por este sistema es bastante seco.

Otro proceso para la generación de acetileno seco ha sido patentado por la Prestolite Company y consiste en poner en contacto el agua y el carburo en el fondo de una cámara cilíndrica de reacción, provista de un agitador que gira al rededor de un eje vertical. El hidróxido, con la poca agua que haya absorbido, y el carburo que no haya reaccionado, van subiendo por la cámara impulsados por el agitador, de modo que el carburo se pone en contacto con el agua que lleva el hidróxido, acabando así de reaccionar y obteniéndose un $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en forma de polvo que va cayendo de la parte superior de la cámara cilíndrica a un espacio anular y de allí se extrae periódicamente.

PURIFICACION DEL ACETILENO

Cada materia prima empleada para la manufactura del acetileno produce distintas impurezas que requieren distintos métodos de purificación. Sin embargo aquí sólo trataré someramente de las impurezas y métodos de purificación para el acetileno producido del carburo de calcio.

Fuera de la humedad, aire, sólidos finamente divididos y productos de condensación debidos al sobrecalentamiento, el acetileno crudo tiene un pequeño porcentaje de otros gases que provienen de impurezas de carburo comercial; estas impurezas son generalmente compuestas de nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y arsénico, que por la acción del agua de hidratación producen especialmente amoníaco, ácido fosfórico y ácido sulfídrico.

Para la extracción de estas substancias se han ideado distintos métodos. Como es sabido, el amoníaco es muy soluble en agua, de modo que con una pequeña cantidad de ella es posible eliminar casi completamente todo el que esté contenido en los gases. El ácido sulfídrico es soluble en agua en la proporción de 3 volúmenes de él por cada uno de agua, pero como siempre el sulfídrico va mezclado con amoníaco, éste se disuelve rápidamente en el agua de lavado formando una solución alcalina en la cual el sulfídrico es mucho más soluble. La operación se puede verificar haciendo burbujear el gas a través de agua.

Se han propuesto muchas mezclas de substancias que han recibido el nombre de masas depuradoras por las cuales se hace pasar el gas y ellas absorben o reaccionan con las impurezas sin reaccionar con el acetileno. Con algunas de ellas se logra oxidar las impurezas,

especialmente el fosforo, y luego se remueven los productos resultantes por contacto con álcalis o por precipitación.

Soluciones o masas porosas que contenían hipoclorito de calcio o permanganato de potasio fueron utilizadas durante mucho tiempo para la purificación. En Europa se usan extensamente masas que contienen ácido crómico. En EE. UU. se usa mucho una mezcla de cloruro férrico, óxido férrico, bióxido de manganeso, cloruro mercúrico y sulfato cúprico. Parece que el cloruro mercúrico forma un complejo con el fosforo, complejo que es oxidado por las sales férricas, y el sulfato cúprico cataliza la reoxidación de éstas por el aire, regenerándose así el material purificador. Con este método se obtiene la remoción del 95% del fosforo de hidrógeno. También se ha propuesto la oxidación del fosforo, pasando los gases por ácido sulfúrico de 85% de concentración y a unos 70°C. de temperatura.

Parece que la presencia del oxígeno es desaconsejable en los procesos de polimerización, halogenación e hidratación del acetileno. Para disminuir el porcentaje de él en los gases se utiliza en la hidratación agua desaireada (con menos de 0.005 cc. de oxígeno por litro), pero, como siempre entra aire al generador, es necesario extraerlo completamente. Esto se puede hacer lavando los gases con una solución alcalina de hidrosulfito de sodio que contenga una pequeña cantidad de ácido antraquinona-sulfónico.

Cuando el gas ha sido producido por el proceso húmedo, se pasa por condensadores que separan la mayor parte del agua, y no es necesario lavarlo para extraerle el amoníaco y el H₂S. Antes de llevar el acetileno ya purificado a los gasómetros para su almacenamiento, se pasa generalmente por filtros para separarle las pequeñas sustancias sólidas que haya arrastrado.

El análisis del acetileno generado en una planta moderna partiendo del carburo, muestra la presencia de 0.015 — 0.025% de ácido fosfórico, menos de 0.015% de amoníaco, menos de 0.01% de ácido sulfídrico y menos de 0.0003% de arseniuros.

MANEJO Y DESCOMPOSICION DEL ACETILENO

Termodinámicamente, a la temperatura y presión atmosférica, el acetileno es inestable con respecto a sus elementos y cuando se descompone se producen 53.500 calorías por mole; si se asume que no hay pérdida de calor, la temperatura sube hasta cerca de 3,100°C. y los gases producidos suben la presión hasta unas 200 veces la inicial. Desde el principio de su utilización se supo que el acetileno se descomponía violentamente con ciertas concentraciones, presiones y temperaturas, y por eso disminuyó mucho el entusiasmo para su uso comercial y varios países decretaron normas para su generación y consumo.

Muchos estudios se han hecho sobre la descomposición explosiva del acetileno; haciéndolo descomponer en un recipiente cerrado por medio de la fusión de un pequeño alambre se encontró que la presión de descomposición disminuía al aumentar la temperatura de ignición (punto de fusión del fusible utilizado). Con el punto de ig-

nición a 330°C. la presión era de 7.35 atmósferas, mientras a 2.550°C. la presión es de sólo 1.34 at. para el acetileno seco. También el diámetro del recipiente influye en la presión de descomposición; para un diámetro de 50 milímetros la presión es de 1.74 at. y ésta va disminuyendo gradualmente hasta llegar a 1.40 at. en un recipiente de 200 mm. y permanece constante aunque el diámetro sea mayor. Para el acetileno saturado con vapor de agua se ha demostrado que las presiones de descomposición son 25% mayores que las del acetileno seco. Todas estas presiones de que hemos hablado se refieren al acetileno sometido a una ignición inicial; cuando no existe ésta, se puede comprimir hasta 58 atmósferas a 18°C. y hasta 48.5 at. a 97°C., sin que se produzca la descomposición, pero como es tan fácil que se produzcan chispas eléctricas en el equipo, hay que tomar las precauciones como si hubiera puntos de ignición.

No se ha desarrollado una técnica para prevenir la descomposición del acetileno en todas las condiciones; sin embargo se han desarrollado técnicas que reducen el espacio de las descomposiciones para que éstas no se propaguen por todo el equipo, y al mismo tiempo previenen para que ellas no lleguen a volverse detonaciones, impidiendo con esto que la presión aumente a más de 10 o 12 veces la presión inicial en vez de las 200 veces que se producen en las explosiones. Esos relativamente pequeños aumentos de presión, pueden tenerse en cuenta fácilmente en el diseño del equipo.

Hemos visto que la presión de descomposición aumenta al disminuir el diámetro del recipiente en el cual está contenido el acetileno. Este efecto se ha tenido en cuenta para el diseño del equipo, guardando cada molécula de acetileno dentro de una distancia máxima a un sólido, lo que se ha conseguido limitando el espacio libre del equipo y en las partes de ésta en donde hay vacíos éstos se subdividen llenándolos con tubos de un diámetro menor a media pulgada, o rellenándolos con raschig rings de acero o de porcelana. Cuando no se requieren presiones parciales altas de acetileno, se diluye con cualquier gas inerte, generalmente con nitrógeno.

Las conclusiones a que se ha llegado en la construcción del equipo para manejar el acetileno a presión, son las siguientes:

1º Todas las tuberías de 1" o más, deben llenarse con pequeños tubos o de cualquier otro material que haga el papel de relleno.

2º El diámetro interior de estos tubos de relleno debe ser máximo de 1/2".

3º El hollín disminuye su eficiencia, de modo que sus superficies deben ser pulidas y mantenerse limpias.

4º Los codos de la tubería no impiden la propagación de la explosión y deben estar también rellenos.

5º Los espacios muertos deben ser subdivididos en espacios más pequeños con Rasching rings y otro relleno.

Además el equipo debe ser diseñado para resistir una presión mayor que la que va a soportar en condiciones normales.

HIDRATACION DEL ACETILENO PARA PRODUCIR ACETALDEHIDO

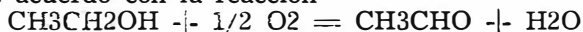
Esta parte de la producción la subdividiremos en las siguientes secciones para tratar cada una por separado:

- a) Sección de reacción.
- b) Sección de destilación.
- c) Sección de recuperación del acetileno.
- d) Sección de regeneración del catalizador.
- e) Sección de recuperación del óxido nitroso, y
- f) Sección de recuperación del mercurio.

El acetaldehido, aldehído acético o etanal es un líquido incoloro, de peso molecular 44.05, peso específico a 18°C. 0.7834, punto de fusión -123.5°C., punto de ebullición 20.8°C., miscible en agua en todas proporciones lo mismo que en alcohol y éter, calor de combustión 279 Kg-cal./g-mole.

Fué descubierto en 1821 por Doebereiner; existe en los productos de cabeza de la destilación de los alcoholes industriales.

Hasta 1916 se preparaba por oxidación parcial del alcohol etílico de acuerdo con la reacción



El alcohol se calentaba en presencia de la mezcla crómica: bicromato de potasio y ácido sulfúrico (método Staedeler), o con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico. Cuando se deseaba prepararlo puro, se recibían los vapores en una solución etérea de amoníaco, formándose el aldehydrato de amonio $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{OH}$, que cristaliza; luego por destilación de estos cristales con ácido sulfúrico se producía el aldehído.

Este método de preparación está en desuso desde 1916, siendo ahora preparado en grandes cantidades casi exclusivamente hidratando el acetileno con catalizadores especiales de mercurio y ácido sulfúrico, de acuerdo con la siguiente reacción



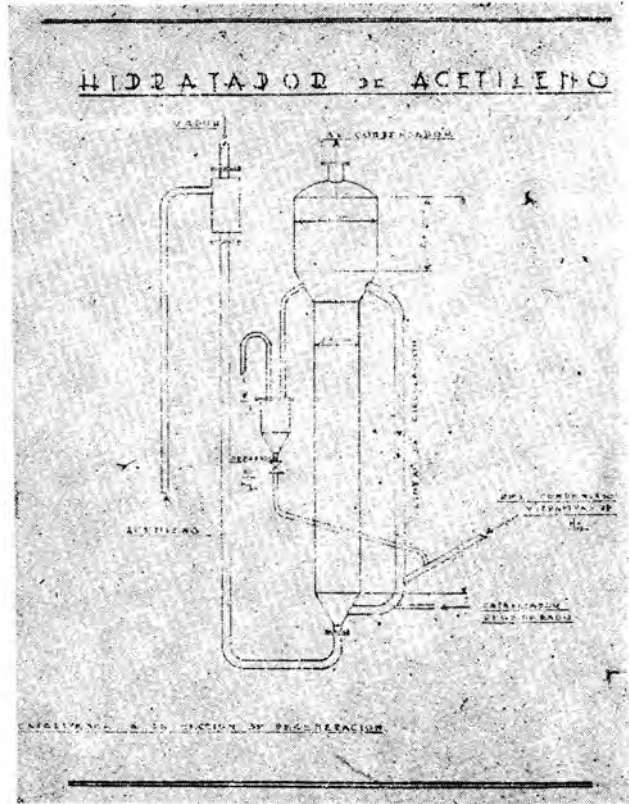
La 1ª publicación que se conoció sobre las posibilidades de esta síntesis fué hecha en 1898 por H. Erdman y P. Kotner, pero sólo 18 años después pudo ser aplicado el proceso comercialmente. El acetileno forma primero un compuesto de adición con la sal de mercurio y éste se descompone inmediatamente con el ácido sulfúrico, formando acetaldehído y regenerando la sal. Esta acción principal del catalizador es acompañada por la reducción lenta del mercurio, reducción que no se ha podido evitar. El mercurio va formando una especie de barro que debe ser extraído para regenerar el catalizador. Entremos a detallar ahora cada sección de su producción:

Sección de reacción

El acetileno contenido en el gasómetro puede tener las siguientes impurezas:

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

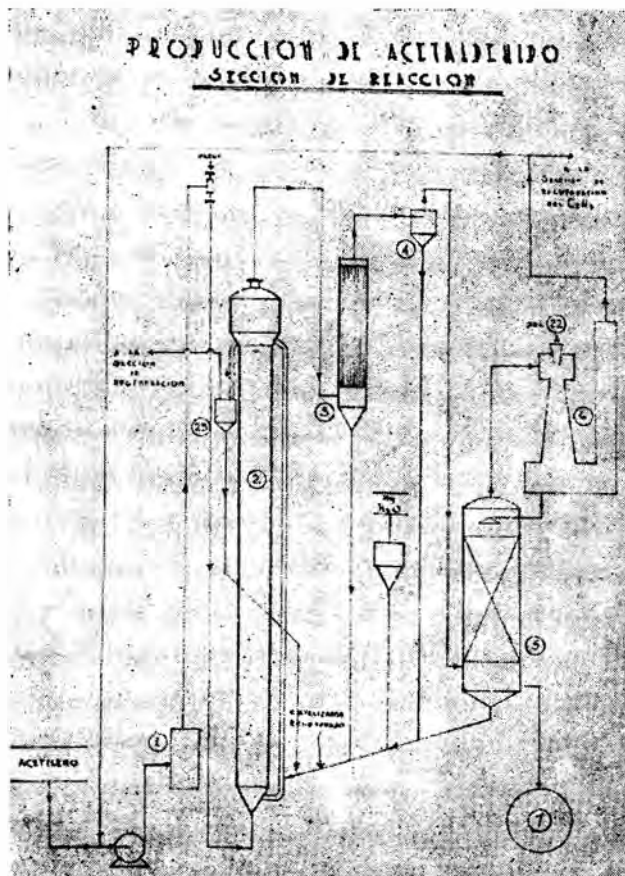
Fósforo	20 mgms./metro cúbico
Azufre	60 a 120 mgms./metro cúbico
Amoníaco	1 mgms./metro cúbico
Cloro activo	0 a 20 mgms./metro cúbico
Cloro combinado	50 a 80 mgms./metro cúbico
Trazas de N ² , CH ⁴ , C ² H ⁴	
Tiene cerca del 97% de acetileno y el resto CO ₂ y H ₂	



Es mezclado con el acetileno que viene de la sección de recuperación de éste (96% C₂H₂). Luego esta mezcla es saturada con agua que no contenga aire y se bombea a baja velocidad a través de un separador (1), que es simplemente un tanque de expansión de un metro de diámetro por dos de altura, donde las gotas de agua que llevaba el gas son separadas. Los números entre paréntesis indicarán el ítem en el diagrama correspondiente.

Luego el gas sube a una altura igual a la del convertidor y allí, solamente al empezar la operación, se le agrega vapor hasta obtener en el convertidor una temperatura de 70°C.; entonces se suspende la entrada del vapor. Los gases, mezclados con éste, entran por la parte inferior del convertidor (2). Este consiste en una torre de 10

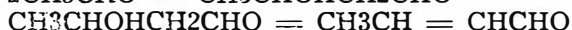
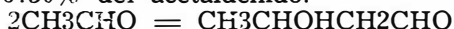
a 17 metros de altura, las primeras cuatro quintas partes con un diámetro entre 1 a 1.30 metros, y en la última parte tiene un diámetro dos veces mayor; desde donde empieza esta sección de diámetro mayor hasta la parte inferior, existe un tubo de circulación exterior como puede observarse en la figura: también tiene una tubería que va a un separador de mercurio y por la cual se saca el catalizador que se va a regenerar; el convertidor debe estar provisto de un sistema de refrigeración apropiado para mantener en su parte interior una temperatura constante.



Para su operación el convertidor se llena de la solución catalítica hasta las 4/5 partes de su altura, es decir donde empieza la sección de diámetro mayor. El catalizador puede tener las siguientes composiciones típicas: (1) 40 gramos por litro de hierro, de los cuales 10% están en estado férrico y 90% ferroso, 180 gramos por litro de SO_4 ((total, incluyendo H_2SO_4) y 0.6 gr. por litro de mercurio como $HgSO_4$; (2) 90 gramos de hierro por litro, 60% en forma ferrosa y el resto férrica, 1 o 2 gramos de mercurio por litro y 300 gr./litro

de SO₄. Estas soluciones deben hacerse con agua deaireada que contenga menos de 0.005 cc. de oxígeno por litro. La temperatura se debe mantener entre 60° y 95°C. y la presión a unas 15 lbs./pulgada². Durante el proceso, el sulfato mercúrico se reduce a mercurioso que es inmediatamente oxidado por el sulfato férrico que a su vez se reduce a ferroso. Continuamente se está extrayendo cierta cantidad de solución catalizadora para ser regenerada, y por la parte inferior entra catalizador fresco de modo que se conserva siempre la concentración óptima dentro del convertidor. Fuera de la solución catalizadora indicada arriba, se mantiene cierta cantidad de mercurio metálico que está continuamente suspendido dentro de la solución en pequeñas partículas debido al gas que está entrando por el fondo del convertidor. De la parte inferior de la línea de circulación externa se toman muestras del catalizador periódicamente para analizarlo y mantener constante la concentración de 0.6 gr. por litro de mercurio soluble en la forma de HgSO₄.

El gas entra al reactor y burbujea hacia arriba a través de la masa catalítica; al rededor del 55% del acetileno es hidratado a acetaldehído según la reacción que ya hemos visto; reacciones secundarias producen crotonaldehído a través de la condensación aldol de 0.15 a 0.30% del acetaldehído:



También se producen pequeñas cantidades de acetona y 1% del acetaldehído es oxidado a ácido acético en relación estequiométrica a la reducción del catalizador. El movimiento hacia arriba de los gases y vapores en el convertidor junto con la diferencia de temperatura que existe entre la parte inferior y la superior, inducen la circulación del catalizador a través del tubo exterior del convertidor; este tubo no es absolutamente necesario, pero ayuda a mantener la concentración del catalizador uniforme a través de toda la masa. En la parte superior del convertidor, que permanece vacía, se separa mucha parte del líquido que es arrastrado por los vapores y gases, haciendo así el papel de deflegmador.

Para dar una vista más general de la operación, veamos el siguiente ejemplo numérico: para producir 2,500 Kgr. por hora de acetaldehído, es necesario tener un convertidor de 17 metros de altura total, la sección superior con 2.6 metros de diámetro y 2.6 metros de altura; la sección inferior con un diámetro de 1.3 metros. La masa catalítica ocupa 29 metros cúbicos y está compuesta de una solución de agua desaireada, con: 2840 Kgr. de FeSO₄, 445 Kg. de Fe₂(SO₄)₃, 26 Kg. de HgSO₄ y 3150 Kgr. de H₂SO₄, además de 350 Kgr. de mercurio metálico en suspensión. Se bombean a través de esta masa 2,800 m³/hora de acetileno al 90% y se regeneran 2.5 metros cúbicos de catalizador. En la operación se producen, además de los 2,500 Kgr. de aldehído acético, unos 34.3 Kgr. de ácido acético y pequeñas cantidades de acetona y crotonaldehído. Esto en cuanto se refiere a la hidratación en un proceso continuo.

Quando la operación es intermitente, como sucede en plantas de pequeña producción, el convertidor se llena hasta sus 3/4 con la

masa catalítica que tiene la misma composición que la del proceso continuo exceptuando el Hg metálico. La reacción de hidratación necesita al rededor de 50 horas para obtener una conversión de 90%. El convertidor debe tener agitadores con paletas colocadas perpendicularmente a sus ejes, y serpentines de enfriamiento para conservar la temperatura al rededor de 70°C. que es la óptima para este tipo de operación. Al pasar el acetileno a través del catalizador, la reacción, que es exotérmica, eleva la temperatura siendo necesario entonces empezar el enfriamiento por medio de controles automáticos que admiten la cantidad adecuada de agua a los serpentines. El fondo del convertidor es cónico con el fin de poder extraer el sedimento formado por el catalizador reducido. El tubo de entrada del acetileno se extiende hasta el centro del fondo cónico y termina en una cruceta de unos 6 a 10 tubos tapados en la punta y provistos de agujeros por los que sale el gas, obteniéndose así una distribución uniforme de él. Cada 15 minutos deben añadirse unos 500 gramos de catalizador por cada 735 Kgr. de acetaldehído que se han de producir en las 50 horas de operación. Cada ocho horas es necesario cambiar completamente el catalizador; para ésto se suspende la entrada de los gases, se paran los agitadores y se le quita la presión. Cuando el barro, formado por el mercurio reducido, se ha asentado, se le saca por la parte inferior cónica del convertidor; en seguida se le añaden unos 4.3 Kgr. de catalizador y preparado y se sigue la operación como al principio introduciendo nuevas porciones de 500 gramos de catalizador cada 15 minutos; para extraer las gotas de líquido que puedan arrastrar los vapores al salir son devueltas por un deflegmador.

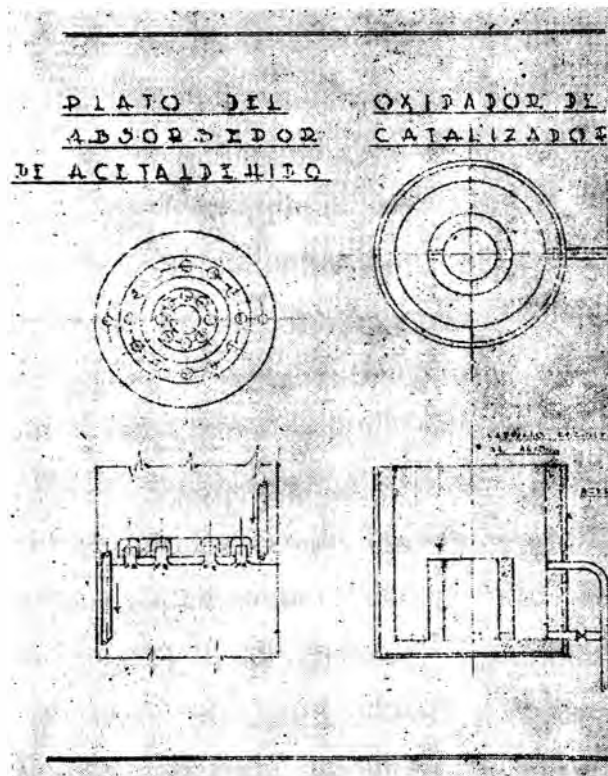
Después de cincuenta horas el convertidor debe ser completamente vaciado y se limpia con vapor y con chorros de agua antes de que pueda iniciarse una nueva operación.

En el proceso no continuo para la producción de 735 kilogramos de aldehído acético en cincuenta horas (que producirán por oxidación una tonelada de ácido acético) se necesitan 232 Kgr. de ácido sulfúrico de 66° Baumé (98%) que formen una solución de 25%, o sea un peso total de 928 Kgr., que con la gravedad específica de 1.17 nos da un volumen de 800 litros. A esta solución se le añade unos 4 litros de óxido de mercurio o la cantidad equivalente de sulfato a sulfato ácido de mercurio. Se ventean a través de la masa catalítica unos 10 metros cúbicos por hora de acetileno del 96%.

Sea en el proceso continuo o en el intermitente, los gases que salen del convertidor pasan a un condensador (3) que los enfría a 60°C.; el condensado es una solución acuosa débil de acetaldehído que vuelve al hidratador. Los gases y vapores que no se condensan en este primer condensador pasan por un separador de ciclón (4) para remover las gotas de mercurio que hayan sido arrastradas, y luego por un scrubber (5) donde son lavados en contracorriente con agua o con una solución tomada del absorbedor de acetaldehído que veremos más adelante. Existen dos opiniones sobre la temperatura a la cual debe trabajar el scrubber: unos abogan por una temperatura de 60°C. en la entrada del agua y otros por una de sólo 5°C. Parece que ésta produce una mejor absorción, pero en cambio hay que agregarle

el costo de la refrigeración. El absorberlo a mayor temperatura tiene la desventaja de producir una solución más diluida y por lo tanto tiene un mayor costo de concentración. Este scrubber es una torre de unos 5 metros de altura, empacada con "Berl Saddles" o con "Ras-ching rings" de porcelana (materiales que veremos más adelante); en su parte superior tiene un cono fijo para rociar el relleno con el agua o, solución lavadora. Por su parte inferior se extrae una solución de aldehído que varía del 30%, para la operación verificada a baja temperatura, al 10% para el obtenido a 60°C.; esta solución se lleva a tanques de almacenamiento cubiertos, de la parte superior de los cuales se desprende una tubería para recuperar los vapores que puedan salir de la solución, ya sean de acetaldehído o de acetileno.

Los gases que salen del scrubber contienen todavía bastantes vapores de aldehído que deben ser recuperados. Esta operación puede efectuarse en absorbedores de distinto tipo.



El primer tipo consiste en una torre de absorción (6) que puede ser empacada o como una columna de rectificación de platos de unos 10 metros de altura y unos 20 platos de "tunnel" colocados a una distancia de 30 centímetros unos de otros y dejando en la parte inferior un espacio vacío. La corriente gaseosa es puesta en contacto en

el absorbedor con agua que contiene acetileno disuelto y que proviene de la sección de recuperación de éste. El acetileno es ordinariamente liberado de la solución cuando ésta entra al absorbedor y se mezcla con los gases que salen de él; una parte de esta mezcla se lleva nuevamente al convertidor, mientras otra va a la sección de recuperación del acetileno, donde éste es absorbido antes de que los demás gases sean botados a la atmósfera, operación que es necesaria especialmente en el proceso continuo para que no se acumulen los gases inertes. Al desprenderse el acetileno queda el agua que es la que va a servir para absorber el aldehído. La solución agua-acetileno que llega por la parte superior está a unos 30°C., pero se enfría ligeramente por la evaporación de una pequeña cantidad de agua cuando el acetileno sale de la solución. El calor de absorción (calor de solución del acetaldehído en agua), causa un incremento en la temperatura del líquido lavador que pasa hacia abajo en la columna, y alcanza a 40°C. en el fondo de ella; la solución obtenida se pasa como solución lavadora por el primer scrubber tratado anteriormente; si no es necesario utilizar toda esa cantidad de líquido, parte se envía directamente a los tanques de almacenamiento (7) del aldehído crudo.

El otro tipo de absorción consiste en la utilización de un "jet scrubber"; la figura correspondiente indica por sí misma su funcionamiento. El agua entra por la parte superior a través de un tubo venturi produciendo una disminución de presión que ocasiona el flujo de los gases hacia su interior; allí las dos fases, gaseosa y líquida, están en íntimo contacto produciéndose entonces la absorción. Los gases, y también el agua, se pueden hacer recircular por el aparato el tiempo que sea necesario para una completa absorción (usualmente una media hora) y los gases resultantes reciben el mismo tratamiento que los que ya hemos visto. El agua que entra al "jet scrubber" se mantiene a unos 5°C. y la solución resultante se lleva, como en el caso anterior, al primer scrubber.

Sección de destilación

El acetaldehído crudo contenido en el tanque de almacenamiento es bombeado continuamente a través de filtros de coque (8) con el fin de extraer el mercurio que todavía hayan arrastrado hasta allí los vapores de acetaldehído. El objeto de los distintos aparatos para recoger el mercurio es impedir en cuanto sea posible el paso de éste al producto final, lo que causaría muchos inconvenientes. Por ejemplo, las manchas y descomposición de hojas y películas hechas de ésteres de celulosa que contengan grupos acetyl, han sido atribuidas a impurezas de mercurio contenidas en el ácido acético utilizado. Además el desperdicio de mercurio eleva considerablemente el costo de operación en la fabricación del aldehído.

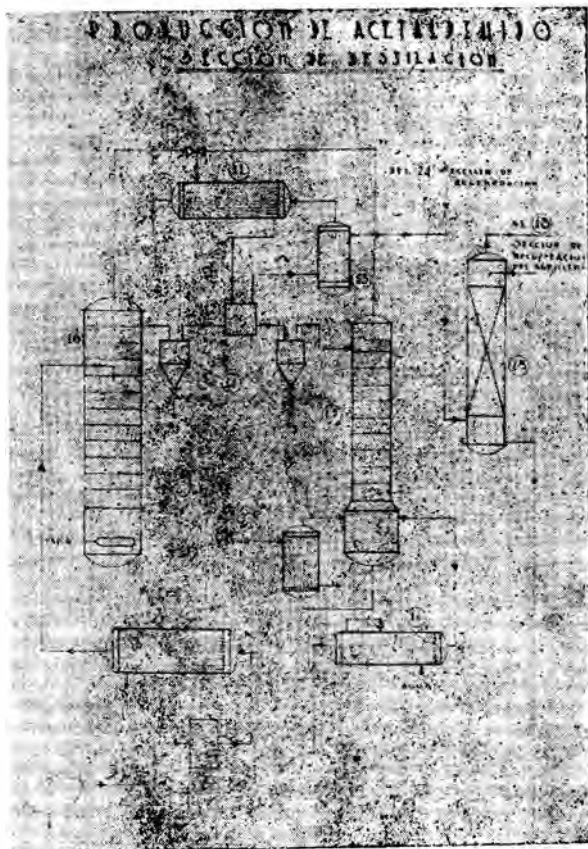
Después de un paso por los filtros de coque, el acetaldehído pasa por un intercambiador (9) de calor donde es calentado por los residuos que salen por la parte inferior de la columna de fraccionamiento, y, luego pasa al interior de ésta. Debido a la gran diferencia que hay entre la composición de una solución de acetaldehído y su

correspondiente vapor, es fácil y económica su separación, obteniéndolo prácticamente en estado anhidro. La columna rectificadora (10) puede ser empacada o de platos y se opera a una presión de 1 a 2 atmósferas; cuando se trabaja a dos atmósferas, la solución antes de entrar a la columna, se calienta como ya hemos visto hasta 100°C. Continuamente se le está inyectando al rectificador la cantidad de vapor suficiente para mantener una temperatura de 135°C. en el fondo y de 50°C. en su parte superior. El vapor entra por un anillo tubular colocado cerca a la base y provisto de agujeros para obtener una buena distribución. El líquido del fondo tiene sólo 0.1% de ácido acético y trazas de crotonaldehído y antes de ser botado se pasa por el precalentador de la alimentación. En la operación a una atmósfera de presión, la alimentación entra a unos 65°C. y se inyecta el vapor suficiente para que en la parte superior la temperatura sea de 20.8°C. La columna debe estar provista de los controles necesarios en la entrada del vapor y del líquido, de modo que se mantengan constantes la temperatura y el nivel de la solución en la parte inferior. Otro control mide la cantidad de reflujo y lo regula. Cualquiera que sea la presión utilizada, la relación del reflujo debe estar entre 1:2 y 1:4. La columna rectificadora, cuando es de platos, tiene unos 28 de éstos distanciados uno de otro unos 25 centímetros; la alimentación está situada encima del dieciseisavo plato. Cuando es empacada debe tener una altura de unos 22 pies, de los cuales se empacan 18.

Los vapores que salen por la parte superior de la columna se pasan a través de un condensador tubular (11) y el condensado cae a un tanque (12) dividido en dos partes que, al mismo tiempo que proporciona una rata de reflujo uniforme, sirve para liberar y separar los gases de acetileno disueltos en el aldehído durante la condensación de éste. Estos gases, que tienen también otras sustancias inertes como nitrógeno, son forzados a través de un enfriador, pasan en seguida a una torre de recuperación del acetaldehído (13) y siguen a la sección de recuperación del acetileno que veremos más adelante. La torre de recuperación del acetaldehído es un depurador de unos 80 cm. de diámetro y 6 metros de altura, cuatro de ellos empacados con "rasching rings" de porcelana; allí los gases son lavados en contracorriente con la cantidad suficiente de agua fresca para absorber todos los vapores de aldehído. La solución de éste va a los tanques de almacenamiento del acetaldehído crudo. El agua utilizada en el enfriador de los gases es la misma que va al condensador del rectificador.

Como vimos, la solución que cae al tanque separador de gases se divide en dos corrientes, una que va otra vez a la columna como reflujo y la otra a una torre de separación del acetileno que aún lleve en solución. Ambas corrientes pasan a través de sendas trampas de mercurio (14) para remover las últimas partículas de éste. La torre de separación del acetileno (15) consiste en una columna de unos ocho metros de altura con 18 platos colocados a 30 centímetros uno de otro; se calienta con vapor por circulación natural a través de una calandria y la temperatura debe ser, en la parte superior de la columna, la misma que la de la salida del condensador del rectificador (40°C. cuando se trabaja a 2 atmósferas y 15-16°C. cuando está a una

atm.). Los gases que salen de la columna van a este condensador (11) para volver a ser recirculados. Por la parte inferior se va extrayendo el aldehído acético que se enfría (16) a unos 5°C. antes de ser expandido a la presión atmosférica y enviado a los tanques de almacenamiento (17). El producto final contiene 99.9% de acetaldehído, ligeras trazas de crotonaldehído y el resto de agua.



Otro sistema de concentración consiste en introducir la solución acuosa del aldehído en una torre de unos dos metros de diámetro y 10 de altura, empacada con anillos de dos pulgadas de diámetro. Por la parte de la columna se inyecta vapor que libera todo el aldehído de los líquidos que descienden por el relleno; el agua y el ácido acético se extraen por la base mientras los vapores de aldehído y agua salen por encima sin ser condensados. A esta columna no se le provee de reflujo.

Los vapores que salen de ésta, pasan a otra columna de platos que tiene 22 de ellos y entra por encima del 7º. Es calentada por el sistema de calandria y por su base se extrae una solución acuosa

que contiene 7% de aldehído acético y 7% de crotonaldehído, mientras por encima salen vapores de aldehído mezclados con acetileno que van a la misma torre de recuperación del acetaldehído que vimos anteriormente. La solución acuosa extraída se lleva a otra torre de 33 pies de altura y 5 pies de diámetro empacada como las que hemos visto anteriormente. La alimentación se hace a 22 pies de altura mientras se deja entrar vapor por la base; se obtiene acetaldehído concentrado como producto (parte de él se vuelve como reflujo) y como residuo una solución de 4% de crotonaldehído en agua. Esta solución entra a la parte media de otra columna similar a la que acabamos de ver, pero calentada con vapor por el sistema de calandria; se obtiene en ella un producto de 85% de crotonaldehído. Estas últimas columnas deben ser construídas totalmente de cobre o aluminio.

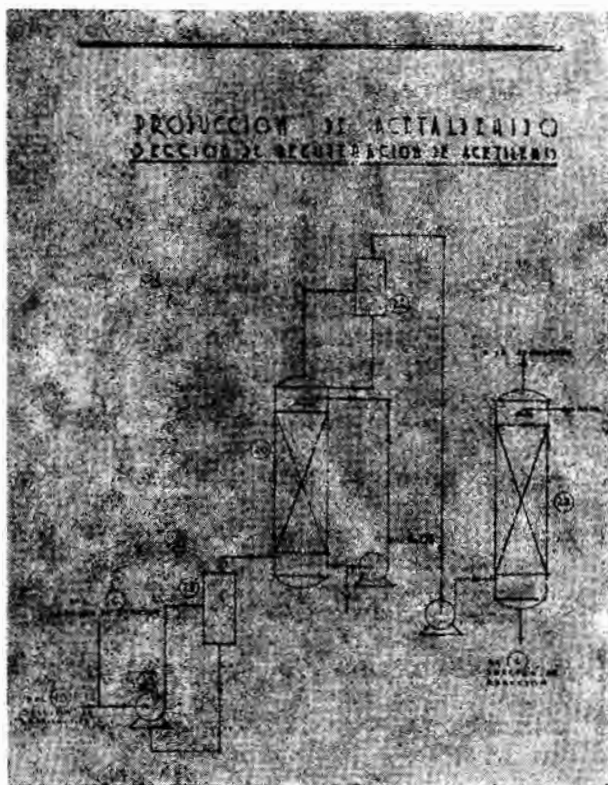
Sección de recuperación del acetileno

Todos los gases que resultan de las distintas operaciones y que contengan acetileno, parte de los que salen de la torre de recuperación del acetaldehído (6) y todos los que salen de la torre (13) se envían a esta sección donde el acetileno es absorbido antes de que los gases sobrantes sean botados a la atmósfera. Los gases son comprimidos a 1.5-2 atmósferas (18) y luego pasados a un tanque separador (19) que consiste en un tanque de expansión de un metro de diámetro por dos de altura donde el agua que haya sido arrastrada, es separada.

Luego los gases entran por la base de una columna (20) empacada con "raschig rings" y lavada con una solución de 3% de NaOH. Esta columna tiene 0.8 a 1.0 metros de diámetro y una altura de 10 metros de los cuales están ocupados unos 8 por el relleno. El objeto de esta torre es absorber el CO₂ que se haya formado durante los distintos procesos. La solución que sale de la base se divide en dos corrientes, una de ellas se bota con un contenido relativamente alto de carbonato de sodio mientras que a la otra se le añade hidróxido de sodio fresco para obtener nuevamente la concentración apropiada y se recircula a la parte superior de la torre para volver a caer en contracorriente con los nuevos gases. La mezcla de gases que sale por la parte superior entra a un separador (21) similar al que vimos a la entrada de la torre y que tiene por objeto separar las gotas de agua que hayan sido arrastradas por ellos; esta agua, junto con otra que entra al mismo separador, vuelve a la columna como reflujo y sirve para mantener la temperatura a unos 30°C.

Es bien conocido el efecto por el cual la solubilidad de un gas en un líquido aumenta al aumentar la presión parcial de aquél, y éste es el efecto utilizado en la torre que vamos a ver para recuperar el acetileno. Existe un buen número de solventes, el más común de ellos el agua, que con un aumento de presión absorbe considerables cantidades de este gas y luego, al disminuir ésta, es liberado nuevamente; para el almacenamiento del acetileno en tanques a presión, el solvente más comunmente utilizado es la acetona. Para absorverlo en este caso se utiliza agua.

Los gases que salen de la torre de absorción del bióxido de carbono entran a la parte inferior de otra columna (12) de 0.8 metros de diámetro y 6 de altura, con un relleno que ocupa las dos terceras partes de ella, lavada en contracorriente con agua fresca y operada a 2 atmósferas de sobrepresión. Aquí el C_2H_2 es absorbido por ella mientras el nitrógeno y el hidrógeno, junto con las pequeñas porciones de CO_2 que aún hayan llegado hasta allí, que son muy poco solubles en agua, pasan por la torre sin ser absorbidos y son botados a la atmósfera. Estos gases residuales solo contienen al rededor de 3% de acetileno.



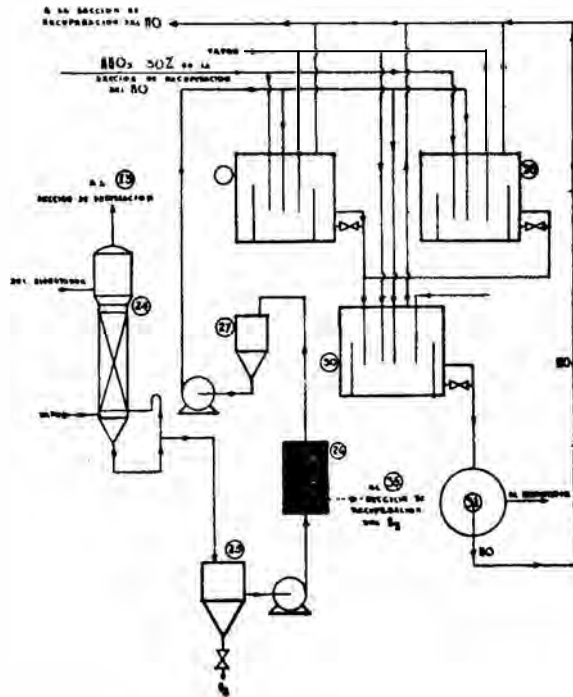
La solución que se acumula en el fondo se envía a la torre de recuperación del acetaldehído, donde es utilizada como solvente y el acetileno se libera de la solución por la disminución de presión.

Sección de regeneración del catalizador

Como vimos anteriormente, durante la conversión del acetileno a acetaldehído, hay reacciones secundarias que aún no han sido completamente explicadas y, que producen la precipitación de un barro gris inactivo mezclado con compuestos orgánicos de mercurio y

algunas veces con productos de condensación. Muchos intentos se han hecho para prevenir esta reducción o regenerar la sal original de mercurio añadiendo agentes oxidantes a la solución catalítica. Entre las sugerencias dadas están el uso de sales férricas, crómicas, vanádicas, mangánicas, céricas y cúpricas, peróxido de hidrógeno, oxígeno y oxígeno ozonificado. Otra serie de patentes dicen que la formación de productos indeseables de condensación se disminuye con la adición de sales ferrosas. La oxidación electrolytica del mercurio directamente en la solución catalítica ha sido objeto de varias patentes; sin embargo el método utilizado generalmente para la regeneración de los barros que siempre se forman, es su extracción del convertidor y luego la recuperación del mercurio por diferentes métodos entre los cuales están la carbonización, electrólisis en soluciones alcalinas, clorinación, etc.; más adelante veremos la sección de recuperación del mercurio; ahora trataremos únicamente de la regeneración de las sales ferrosas para pasarlas a férricas.

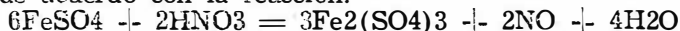
PRODUCCION DE ACETALDEHIDO
SECCION DE REGENERACION DEL CATALIZADOR



En la sección primera vimos que del convertidor se saca una solución de catalizador ya utilizado y se pasa por un separador (23)

donde se queda el mercurio y los barros formados, mientras la solución de FeSO_4 con algo de acetaldehído y acetileno disuelto, sigue a una columna degasificadora (24) donde estas dos últimas substancias son extraídas. La columna tiene una altura total de unos 5 metros y 60 centímetros de diámetro; su parte superior tiene un metro de diámetro por uno de altura y sirve como sección de expansión. Los primeros cuatro metros de altura (toda la sección de 60 cm. de diámetro) están empacados con "raschig rings" o cualquier otro material apropiado. Por encima de esta sección entra la corriente del catalizador y cae sobre el relleno. En el fondo se mantiene una temperatura de 100°C . inyectando vapor. Los gases que salen de la parte superior de la sección de expansión y que contienen acetileno y aldehído acético van a la torre de recuperación de éste (13), de que ya hemos tratado. La sección de expansión tiene por objeto separar todas las partículas líquidas que hayan podido ser arrastradas por los vapores. La solución que se saca por la base va a un tanque de sedimentación (25) donde el mercurio metálico se separa en el fondo cónico, y de allí se extrae periódicamente para ser recirculado al convertidor. El líquido que sobrenada se bombea a un filtro prensa de plato y marco (26) que utiliza como medio filtrante tela de vidrio; allí los barros de mercurio son separados y se llevan a la sección de recuperación de éste. Como los barros que llegan a este punto son tan escasos, sólo es necesario limpiar el filtro cada tres meses y aún en algunas partes se ha abolido completamente sin perjudicar el proceso de regeneración. El líquido que sale de los filtros se lleva a tanques de almacenamiento (27).

De estos tanques, la solución se envía a dos tanques de oxidación primaria (28) que operan en paralelo; estos tanques tienen unos tres metros cúbicos de capacidad y están hechos de acero cubierto con ladrillos resistentes al ácido nítrico; dentro de cada tanque existe otro tanque interior de menor altura y un diámetro aproximadamente igual a la mitad del exterior y hecho exclusivamente de ladrillo. La figura correspondiente indica más claramente la forma de estos tanques. La solución se lleva a la parte interior del tanque pequeño y se deja salir cerca del fondo. Al mismo tiempo se bombea ácido nítrico de 25-30% de concentración desde un tanque de almacenamiento (29) y se hace salir cerca de la solución de sulfato ferroso. Dentro de la misma cámara se está inyectando la cantidad suficiente de vapor para mantener una temperatura de 90°C . El sulfato ferroso es aquí oxidado por el ácido nítrico, que a su vez se reduce a óxido nítrico de acuerdo con la reacción:



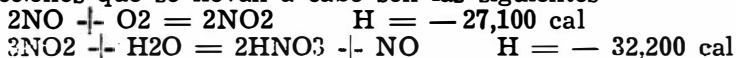
La rata de alimentación del ácido nítrico es regulada de acuerdo con las lecturas de un instrumento que mide el potencial de reducción de la solución que sale del tanque, ajustándola de tal modo que todo el sulfato ferroso sea convertido a férrico. Los óxidos nitrosos, saturados con vapor de agua, dejan el tanque por la parte superior y van a la sección de recuperación del óxido nítrico. La solución rebosa el tanque interior, cae al espacio anular y de allí sale a través de un tubo, pasando directamente al tanque de oxidación secundaria (30).

Este tanque es igual a los anteriores pero de doble capacidad pues debe recibir la solución de los dos tanques de oxidación primaria. Esta solución entra al cilindro interior junto con aire comprimido y vapor, el primero en la cantidad suficiente para liberar todo el óxido nitroso que todavía tenga la solución y el segundo para mantener una temperatura de 95°C. También se añade en este tanque una pequeña cantidad de la solución del catalizador que sale del convertidor, con el fin de que reaccione con cualquier pequeña porción de ácido nítrico que aún exista en la solución. La cantidad que se debe añadir se regula por lecturas de un aparato medidor del potencial reductor, similar al que nombramos al tratar de las oxidaciones primarias. El aire y los óxidos nitrosos, mezclados con vapor de agua, se juntan con los vapores que salen de los primeros tanques. La solución rebosa el tanque interior cayendo al espacio anular y de allí sale por un tubo lateral yendo a los tanques de almacenamiento (31) de los cuales se vuelve a recircular al convertidor. Antes de recircularlo se le añade suficiente sulfato férrico para suplir las pérdidas y mantener la concentración requerida. En la producción de una tonelada de acetaldehído se consumen al rededor de 6.5 libras de sulfato férrico octahidratado.

En algunas plantas, en vez de pasar la solución de los oxidadores primarios al oxidador secundario, se lleva a una columna empacada donde cae en contracorriente a una mezcla de aire comprimido y vapor que hacen salir todos los gases de NO que lleva disueltos la solución. Los vapores y la solución siguen luego los mismos pasos que vimos en el caso anterior.

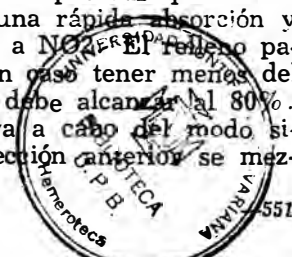
Sección de recuperación del óxido nitroso

Los gases producidos en la sección anterior deben ser oxidados para luego ser absorbidos en agua y regenerar el ácido nítrico. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes



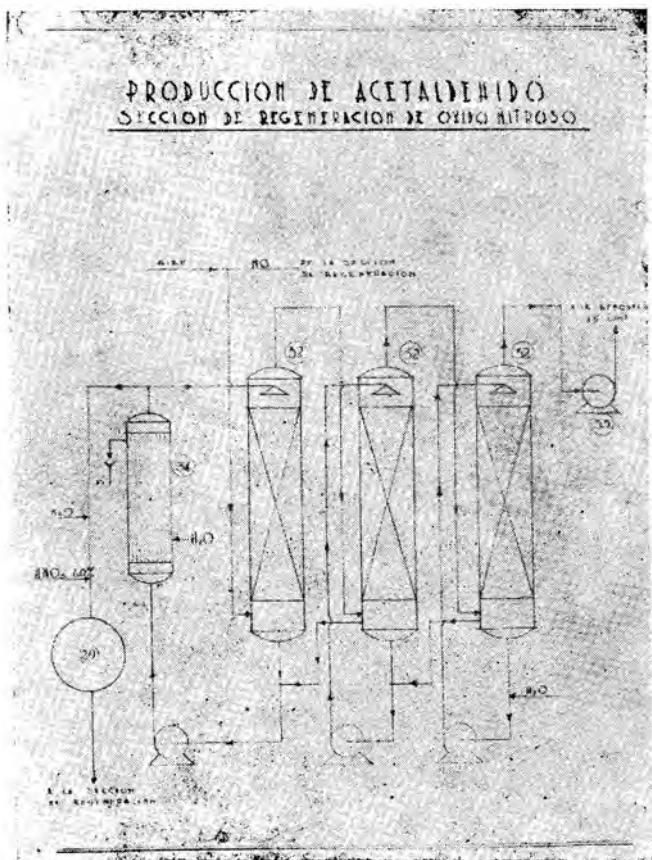
La 1ª reacción es lenta y el equilibrio se desplaza a la derecha por enfriamiento lo mismo que con un aumento de presión; el mismo fenómeno ocurre con la segunda reacción. En esta también se desplaza el equilibrio hacia la derecha añadiendo una mayor cantidad de agua que la que indica la reacción y esto es lo que se hace cuando no se requiere una concentración muy alta de ácido; la refrigeración se hace cuando se tiene agua de enfriamiento que sobre de otras operaciones, pues de lo contrario no daría ningún rendimiento económico. Las dos reacciones se llevan a cabo en torres empacadas que deben dejar un volumen grande libre para obtener una rápida absorción y permitir al mismo tiempo la oxidación del NO a NO₂. El volumen para las torres de absorción no deberá en ningún caso tener menos del 60% de volumen libre, y preferiblemente éste debe alcanzar al 80%.

La recuperación de los óxidos se lleva a cabo del modo siguiente: los gases de NO producidos en la sección anterior se mez-



Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

clan con aire, luego entran a una serie de torres empacadas (32) de unos 10 metros de altura y 1.6 metros de diámetro y en las cuales sólo se empacan unos 7 metros de su altura. Las torres funcionan en serie así: a la primera se le introduce agua fresca por la parte superior distribuyéndola uniformemente por todo el relleno. La solución que se recoge en el fondo se hace recircular por medio de una bomba, a una rata determinada, a través de la misma torre, mientras que el rebose que resulta pasa a una segunda torre donde se repite el proceso y así sucesivamente va pasando por todas las torres en serie; el número de éstas varía según el tamaño del relleno utilizado y de las condiciones de operación. Los vapores de NO entran por la parte inferior de la última torre y fluyen en contracorriente el agua; los que salen por la parte superior de esta torre pasan a la parte inferior de la que sigue y así sucesivamente hasta que los gases residuales, prácticamente sin monóxido de nitrógeno, son botados a la atmósfera por un ventilador (33). A un extremo de las torres en serie se está extrayendo la solución de ácido nítrico, mientras al otro extremo se le está introduciendo agua fresca. Las concentraciones de HNO₃ en las



soluciones que resultan de cada torre, varían según las condiciones y en la última se extrae un ácido de 20-25%.

El enfriamiento de la solución que se recircula en cada torre se hace por medio de un intercambiador de tubos (34) en la parte exterior de cada una de ellas. En algunas plantas este enfriamiento sólo se hace en la última torre (a la solución de ácido más concentrada), pero en otras se enfría la solución en cada torre. El ácido nítrico que resulta se lleva a un tanque de almacenamiento donde se le añaden HNO₃ al 60% y agua para obtener la cantidad y concentración necesaria para su utilización en la sección de oxidación del sulfato ferroso. El consumo de ácido nítrico es de unas 7 libras (100%) por tonelada de acetaldehído.

Sección de recuperación del mercurio

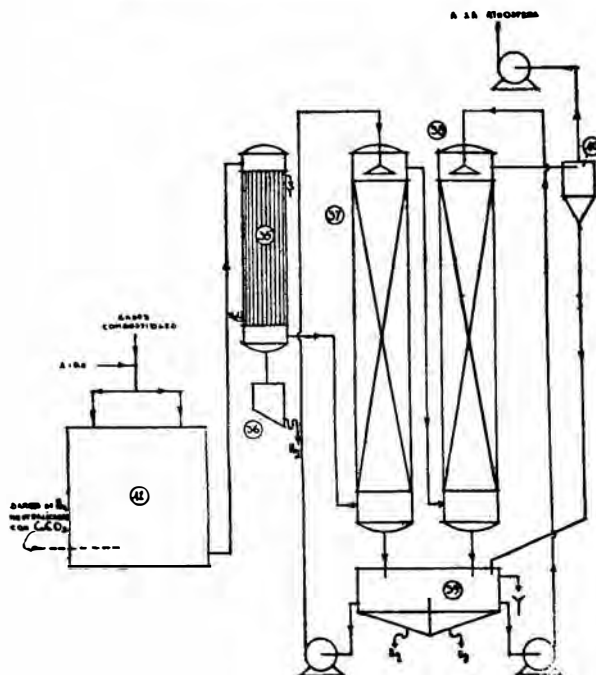
Debido al alto precio del mercurio, en todas las plantas se toma especial cuidado en la recuperación de él. En algunas de ellas, como en la de Hüls en Alemania, toda el área ocupada por las secciones de reacción y destilación, tiene un piso de baldosas curvado que recoge todo el barro que se produzca en estas secciones y que puede contener trazas de mercurio que hayan salido del equipo durante su limpieza, por fugas o por cualquier otra causa. Todo lo que se obtiene allí, junto con todos los líquidos que se van a botar, incluyendo el agua utilizada para enfriamiento, se lleva a una serie de sumideros donde se recupera algo de mercurio metálico y considerable cantidad de barros que también lo contienen.

Todos estos barros se mezclan con los que se extraen de la trampa de mercurio que hay a la salida del hidratador y se neutralizan con caliza. Luego se cargan a mano a un horno (41) que puede ser de reverbero, aislado con ladrillos refractarios y provisto de puertas que cierren herméticamente para evitar la salida de vapores de mercurio que son peligrosos para los trabajadores. El horno se calienta con gases combustibles por medio de mecheros que están precisamente sobre los barros de Hg; el horno opera con un ligero vacío producido por un ventilador que está al final del equipo. Los gases que salen del horno contienen vapores de Hg mezclados con los resultantes de la combustión. La masa es calentada hasta una temperatura final de 550°C. al final de cada ciclo que dura unas doce horas y, como la condensación del mercurio se verifica a temperaturas considerablemente inferiores (temperatura de ebullición 356.95°C.), se requieren grandes superficies de enfriamiento para ella. Los gases salen del horno y reciben un enfriamiento inicial en tubos de gres o cámaras especiales de ladrillos pegados con poco mortero. Luego entran por la parte superior de un intercambiador de calor tubular (35), donde se enfrían hasta 100°C. y el mercurio metálico condensado se recoge en un recipiente (36) del cual se extrae periódicamente para recircularlo al convertidor. Para el sistema de condensación se han utilizado

tubos de hierro o acero con muy buenos resultados, exepcto por el hecho de que los gases son, a algunas veces, corrosivos. En estos casos se emplean aleaciones especiales.

Antes de que los gases sean botados a la atmósfera, se pasan por dos torres depuradoras (37 y 38) empacadas, donde son lavados en contracorriente con agua. En la parte inferior hay un recipiente (39) que recibe el agua y el mercurio que se haya condensado en la columna; este recipiente tiene un fondo cónico donde se separa el mercurio. El agua se vuelve a recircular por la columna y sólo es necesario añadir la cantidad suficiente para suplir las pérdidas por evaporación de ésta. El agua debe mantenerse alcalina para evitar la corrosión del equipo de acero. Los gases pasan a la salida de la torre por un separador de ciclón (40) donde el mercurio arrastrado por ellos es separado y cae al tanque que queda debajo de la torre.

PRODUCCION DE ACETALDEHIDO SECCION DE RECUPERACION DEL Hg



Con este sistema se recupera al rededor del 95% del mercurio perdido durante el proceso.

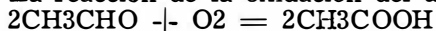
OXIDACION DEL ACETALDEHIDO A ACIDO ACETICO

Esta parte del proceso la dividiremos en dos secciones a saber:

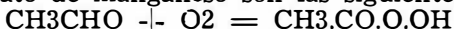
- 1º Oxidación del acetaldehído, y
- 2º Concentración del ácido acético

Oxidación del acetaldehído

La reacción de la oxidación del ácido es muy simple:

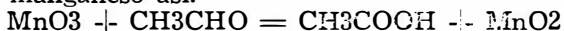


Sin embargo en el curso de esta reacción resulta como producto intermedio el ácido peracético que, cuando alcanza concentraciones un poco altas, se descompone violentamente ocasionando explosiones peligrosas. Para evitar la formación excesiva del peracético se han sugerido muchos catalizadores entre los que están el acetato de cobre, pentóxido de vanadio, óxido de cerio, musgo de platino, bióxido de plomo, sulfato de cobre, óxido de cromo, carbón de madera, etc. Sin embargo el que mejor resultado ha dado es el acetato de manganeso que es el más utilizado comercialmente en la actualidad. Las reacciones de la formación y descomposición del ácido peracético por medio del acetato de manganeso son las siguientes:



$\text{CH}_3\text{CO.O.OH} + \text{MnO}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{MnO}_3$ (u óxidos intermedios)

Estos óxidos reaccionan con acetaldehído regenerando el bióxido de manganeso así:



El ácido peracético también se descompone al elevar la temperatura por encima de 100°C., dando monóxido de carbono, dióxido de carbono y pequeñas cantidades de metano.

Otro método para su destrucción o descomposición consiste en hacerlo reaccionar con acetaldehído:



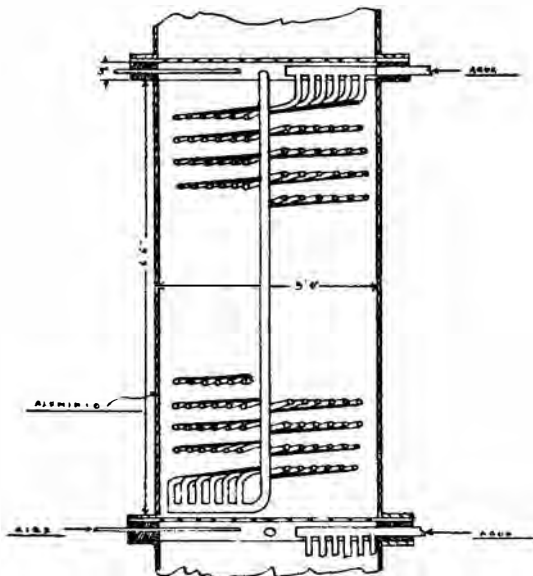
Durante la oxidación del aldehído acético existe también el peligro de que se produzcan mezclas de vapores de él y de oxígeno que reaccionan violentamente con explosión. Hay que tener cuidado de que la concentración del aldehído y del oxígeno que se ponen en contacto con el oxidador no sean demasiado altas pues entonces el calor desprendido sería imposible de absorber inmediatamente y ocasionaría evaporación del aldehído formando así las mezclas explosivas con el oxígeno. Todo esto nos indica que el proceso debe llevarse a cabo con sumo cuidado controlando exactamente las temperaturas en todo el equipo y la rata de oxidación.

En pequeñas plantas la oxidación se hace en proceso discontinuo que da mejores condiciones económicas. La cámara de oxidación consiste en un recipiente de aluminio de 1.60 metros de diámetro y una altura de cerca de 3.50 metros; debe estar provisto de dos serpentinas por las cuales se pasa al principio de la reacción vapor y luego agua refrigerante. Estos serpentines están colocados en forma de

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

espiral; el mayor está formado por un tubo de aluminio o acero inoxidable de 75 milímetros de diámetro interior y cerca de 5 mm. de espesor. La espiral que forma tiene un diámetro de 1.30 metros y tiene un paso de 15 centímetros. El serpentín pequeño tiene los mismos materiales de construcción que el mayor, forma una espiral de 76 centímetros con 16.5 cm. por paso; por este serpentín es por donde se introduce el vapor al principio, de modo que debe estar provisto de dos entradas: una para el vapor y otra para el agua refrigerante. La introducción de vapor al principio tiene como objeto calentar la mezcla e iniciar la reacción. Los dos serpentines deben estar provistos de los controles necesarios para regular exactamente la temperatura dentro del oxidador dejando entrar automáticamente la cantidad de agua refrigerante requerida.

Al fondo del oxidador está la entrada del oxígeno que consiste en una cruceta de tubos, similar a la que vimos en el convertidor para la hidratación del acetileno. Debe estar provisto también de una estrada para el acetaldehído y otra para introducir el catalizador, lo mismo que de un tubo de salida para el aldehído que no reaccionó, mezclado con el nitrógeno y el oxígeno.



SECCION DEL OXIDADOR
DE ACETALDEHIDO

En el proceso discontinuo el oxidador se llena de acetaldehído líquido hasta unas 2/3 partes de su capacidad y se le agrega ácido acético saturado con acetato de manganeso, hasta obtener una concen-

tración de éste que puede variar entre 0.5 a 1.5%. El acetato puede añadirse también en forma de polvo fino que pase por un cedazo de malla 200. El aldehído se lleva al oxidador a una temperatura de 5°C. y durante la carga se hace circular por los serpentines agua a unos 2°C. para impedir el aumento de temperatura y así impedir la oxidación mientras se prepara la mezcla. La oxidación del acetaldehído prácticamente está interrumpida a bajas temperaturas. Cuando se ha cargado el oxidador se cierra herméticamente y se empieza a introducir aire por la parte inferior. Se puede utilizar también cualquier otro gas que contenga oxígeno, pero por ser el aire el más barato es el más comúnmente utilizado. A pesar de que la reacción es exotérmica, cuando la solución está a 4 o 5°C. no se alcanza a iniciar por sí misma sino que hay que añadir vapor por el serpentín pequeño para elevar la temperatura; la cantidad de vapor debe ser la suficiente para iniciar la reacción y luego se interrumpe para empezar a circular refrigerante. Este debe ser cuidadosamente regulado para obtener en la primera hora de la operación una temperatura de 25-26° al mismo tiempo que se hace subir la presión a unas tres atmósferas; durante la segunda hora se deja subir la temperatura a 28-30°C. y después poco a poco hasta 60 o 65°C. que es la óptima para este proceso y se alcanza a las cuatro horas de iniciado; al mismo tiempo la presión se ha dejado subir hasta 5 kgr. por cm.2 regulando la válvula de salida de los gases y la entrada de los mismos.

La oxidación completa de toda la mezcla necesita de 12 a 14 horas y es controlada por tomas periódicas obtenidas del oxidador. Cuando se obtiene una concentración de 92 a 94% de ácido acético se suspende la operación.

Se deberían obtener teóricamente 136.4 Kgs. de ácido por cada 100 Kgr. de acetaldehído introducido en el oxidador, pero sólo se obtiene unos 102 Kgr. o sea un rendimiento de 75%. Sin embargo hay que tener en cuenta que el 15% del aldehído utilizado en cada operación es arrastrado fuera del recipiente por los gases de nitrógeno, y es recuperado. Solamente 10% del aldehído se pierde en reacciones secundarias, de modo que el rendimiento neto viene a ser 90%.

Los vapores que salen del oxidador pasan por un tubo vertical de unos 5-10 centímetros de diámetro y 1.50 a 2 metros de altura, refrigerado exteriormente. Este tubo hace el papel de un pequeño deflegmador y devuelve parte del aldehído como reflujo. Los demás vapores van a un scrubber donde son lavados en contracorriente con agua refrigerada a unos 5°C. que absorbe el aldehído, resultando una solución débil de éste que va a los tanques de almacenamiento para volver a ser concentrado. Los gases que salen del scrubber contienen cerca de 98% de nitrógeno (sobre todo al principio de la reacción) que puede ser utilizado. Cuando la oxidación se ha terminado, la solución de ácido acético que contiene algo de acetato de manganeso, aldehído que no reaccionó y agua, se lleva a un tanque de almacenamiento del cual se bombea a la sección de destilación.

El proceso continuo de oxidación consiste en introducir en el oxidador, donde hay una solución de ácido acético y acetaldehído, u-

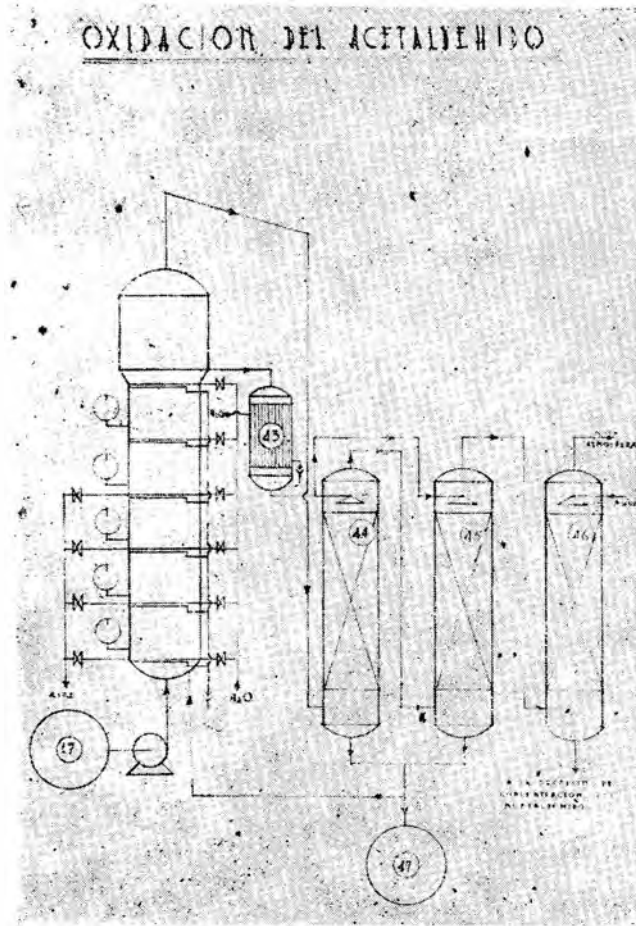
na corriente de oxígeno y otra de aldehído, mientras se extrae la solución de acético y aldehído.

El proceso se podría conducir de tal modo que se obtuviera ácido acético prácticamente sin aldehído, por ejemplo, haciendo pasar una corriente de aire en contracorriente con una solución de ácido y aldehído y manteniendo en la base del reactor una temperatura suficientemente alta para obtener la total evaporación del aldehído que todavía llegue allí sin reaccionar con el oxígeno. Otro método sería permitir un contacto suficientemente prolongado entre el oxígeno y la solución de ácido y aldehído para obtener la total oxidación de éste y extraer continuamente una solución de acético y agua; para obtener esto habría que añadir muy poco a poco el aldehído. Sin embargo estos métodos adolecen de grandes inconvenientes. Si calentamos en la parte inferior para obtener la evaporación del último 5% del aldehído contenido en la solución, la cantidad de subproductos tales como CO₂ y agua, lo mismo que la formación de metano, formaldehído y ácido fórmico como productos de polimerización del aldehído, sería demasiado considerable; por otra parte, si se introduce el oxígeno suficiente para oxidar completamente el aldehído, la reacción vendría a ser demasiado lenta al final y hay una tendencia hacia la oxidación total del aldehído formando bióxido de carbono y agua. Otro peligro sería que pasaría mucho oxígeno sin reaccionar hasta regiones donde existen vapores de aldehído, formando allí mezclas explosivas.

En el oxidador tampoco deben usarse concentraciones demasiado altas de aldehído pues entonces, en las regiones donde entra el oxígeno, se haría demasiado violenta la reacción produciéndose temperaturas elevadas que ocasionarían evaporación de aldehído con el peligro de mezclas explosivas y al mismo tiempo mayor cantidad de subproductos. Con el objeto de obviar estas dificultades y poder utilizar concentraciones altas de aldehído, se han propuesto varias soluciones entre las que está la dilución del oxígeno en una mayor cantidad de gases inertes, pero esto incrementa grandemente la potencia requerida para comprimir los gases; estos a su vez ocasionan un mayor arrastre de aldehído que debe ser recuperado, aumentando por consiguiente los costos de operación. Otra solución que fue propuesta fue la del enfriamiento de los gases que contienen oxígeno para obtener así una refrigeración mayor en la zona donde el oxígeno está más concentrado y por lo tanto la reacción es más violenta. Sin embargo ninguno de estos métodos ha dado buenos resultados económicos.

Actualmente la oxidación continua se lleva a cabo en columnas de unos 35 a 40 pies de altura y 3 pies de diámetro, dividida en seis secciones iguales separadas por medio de platos perforados. La superior es una sección de expansión de un diámetro mayor que el resto de la columna (unos tres y medio pies) y tiene por objeto separar todas las gotas de solución que puedan arrastrar los gases y vapores. Cada una de las otras secciones está provista de un sistema de enfriamiento que consiste en 6 serpentines, construídos generalmente de aluminio, en forma de espiral, con unas 4 pulgadas por paso y la más pequeña de ellas con un diámetro de 9 pulgadas. En la base de cada una de las primeras cuatro secciones se encuentran tubos de en-

trada para el oxígeno dispuestos de manera que se obtenga una buena distribución a través de toda la mezcla. Cada una de las secciones tiene controles separados para regular la entrada del oxígeno y del agua de enfriamiento y mantener así la temperatura y rata de oxidación deseadas. Los platos perforados que sirven como separación de las secciones tienen por objeto quebrar y distribuir bien la corriente gaseosa que va subiendo.



Las investigaciones han mostrado que la mejor concentración de aldehído en ácido acético que se debe utilizar en el oxidador está entre 5 y 15% por peso del primero; con ella se encuentra una rata aceptable de reacción sin necesidad de utilizar temperaturas muy altas, éstas se pueden controlar fácilmente; en los gases que salen del oxidador se encuentran cantidades moderadas de aldehído y con muy poca dificultad se pueden recuperar.

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

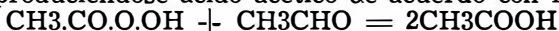
La temperatura debe mantenerse por debajo de 90°C., pues de lo contrario habría demasiada formación de subproductos como ya vimos, y por encima de 40°C. pues debajo de ésta la rata de oxidación es demasiado lenta y se aumenta mucho el costo de refrigeración por la menor diferencia entre la temperatura del agua refrigerante y la de la solución. La más comunmente utilizada varía entre los 65 y 70°C.

Durante la operación se prefiere una presión relativamente alta, pues ella incrementa la rata de dilución del oxígeno y de este modo aumenta la velocidad de la reacción, al mismo tiempo que reduce la cantidad de acético y aldehído que se evaporan.

El proceso se lleva a cabo del modo siguiente: las primeras cinco secciones del oxidador (42) se llenan con la solución de ácido acético y aldehído añadiendo luego el acetato de manganeso hasta obtener una concentración de 0.05% a 0.1%. Siendo el aire el material más barato que contiene oxígeno libre, es el más comunmente utilizado, pero cualquier otro gas que lo contenga puede ser utilizado desde que la concentración de oxígeno no sea demasiado alta. Primeramente el aire o gas se comprime hasta la presión requerida que puede variar entre 100 y 150 libras por pulgada cuadrada, y se enfría para condensar toda la humedad que pueda contener. Luego se introduce en el oxidador, regulándolo de tal modo que en los vapores que salen de él, sólo alcance una concentración inferior al 1%. Por la base de la columna se introduce continuamente acetaldehído líquido en la cantidad necesaria para conservar una concentración de 10 a 15% en la base del oxidador. Se regula la entrada de oxígeno y de agua refrigerante en cada sección para obtener una temperatura de 65°C. La cantidad de oxígeno necesaria es al rededor de dos por ciento más que la requerida teóricamente por el acetaldehído. Por la parte superior de la quinta sección se saca continuamente ácido acético de 92-94%, con 2-3% de acetaldehído, algo de acetato de manganeso y de ácido paracético, y el resto agua. Por la base se introduce parte de ácido acético crudo que viene de unas columnas que veremos en seguida. Por encima de la sección de expansión salen vapores de aldehído y ácido mezclados con gases inertes (principalmente nitrógeno) y un pequeño porcentaje de oxígeno.

Para mantener la concentración del ácido paracético en niveles suficientemente bajos y abolir todo peligro de explosión, el ácido crudo que se está sacando continuamente del oxidador se lleva a través de un enfriador (43) donde se le baja la temperatura a unos 15°C. y luego se bombea a dos torres rellenas con "raschig rings" y provistas de cualquier medio refrigerante para regular la temperatura. Esta solución se riega por encima del relleno mientras que los vapores que salen del oxidador, y contienen bastante cantidad de aldehído no oxidado, entran por la base de la primera columna (44); allí existe entonces una superficie grande de contacto entre la solución que baja y los vapores que suben. Las temperaturas de las columnas deben mantenerse entre 20 y 40°C. pues si se dejan subir más, podría ocurrir una reacción demasiado violenta entre los vapores de aldehído y el oxígeno que aún, llevan los gases produciéndose una explosión; aún en el caso de que no llegara a ser tan violenta la reacción, por

lo menos se producirían cantidades de ácido peracético obteniéndose un efecto contrario al buscado. La solución de ácido que entra a la columna tiene una concentración aproximada de 0.15% de peracético; durante su paso por ella, éste se pone en contacto con el acetaldehído produciéndose ácido acético de acuerdo con la reacción:



La solución que sale de la torre sólo tiene unos centésimos de uno por ciento de ácido peracético.

Los gases y vapores que salen de la primera torre entran en seguida a la parte inferior de la segunda (45) que es similar a la anterior y también está lavada por el ácido acético crudo sacado del oxidador. Esta segunda columna, al mismo tiempo que proporciona una superficie grande para la interreacción del ácido peracético y el aldehído, hace el papel de absorbedor para parte de éste. Luego los gases se llevan a un scrubber (46) donde son lavados en contracorriente con agua fresca para absorber los vapores de aldehído que todavía hayan podido llegar allí; se obtiene una solución débil de él que se envía a los tanques de almacenamiento para que vuelva a ser concentrado. Los gases que salen de allí se botan a la atmósfera.

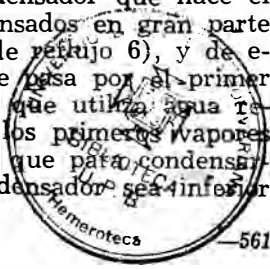
El ácido acético que se extrae de las dos columnas se divide en dos corrientes: una de ellas vuelve al oxidador para diluir el aldehído manteniendo así baja la concentración de peracético; la otra se lleva a un tanque de almacenamiento (47) y de allí sigue a la sección de concentración donde se separa el ácido del aldehído que lleva disuelto lo mismo que del agua y del acetato de manganeso.

Concentración de ácido acético

La solución que viene de los tanques de almacenamiento tiene una concentración aproximada de 92-94% de ácido, 2-3% de acetaldehído y el balance de agua. Como ya hemos visto tantas veces, no se puede hacer una rectificación común de esta solución ni de ninguna otra que contenga ácido acético y agua solamente.

Para concentrarla se han ideado varios métodos de los cuales trataré aquí (además del método Othmer visto anteriormente) dos continuos y uno discontinuo para fábricas de pequeña producción.

El método discontinuo consiste en lo siguiente: la solución se lleva a un alambique (especie de caldera) provisto de serpentines por los cuales circula vapor sobrecalentado. La temperatura de este alambique va aumentando a medida que procede la destilación. Los vapores producidos aquí, pasan a una columna de fraccionamiento de 44 pies de altura total, de los cuales están empacados 35 pies. En la parte superior de esta columna está colocado un condensador que hace el papel de deflegmador donde los gases son condensados en gran parte y vuelven a la columna como reflujo (relación de reflujo 6), y de ella caen nuevamente al alambique. El vapor que pasa por el primer condensador sin condensarse llega a un segundo que utiliza agua refrigerante a 20-30°C. Al empezar la destilación los primeros vapores que llegan allí son los de acetaldehído, de modo que para condensarlos se necesita que la temperatura en este condensador sea inferior



a los 20°C. De suerte que al principio debe utilizarse agua de refrigeración a unos 5°C. solamente. El acetaldehído condensado se recibe en un recipiente refrigerado también o se envía directamente al oxidador; cuando un análisis del condensado que se está produciendo demuestra que el contenido de acetaldehído ya es muy bajo, se empieza a circular por el segundo condensador agua de refrigeración a 20-30°C. y el condensado se recoge en otro recipiente. Esta fracción intermedia consiste en una solución relativamente débil de ácido con agua; posteriormente vuelve al alambique si merece la pena de ser redestilada.

Quando la temperatura de los gases en el deflegmador llega a 118°C., el condensado se recibe en un tercer recipiente donde se recoge ácido acético de 99.7-99.8%. Cuando el alambique está casi vacío, se suspende la circulación de vapor y se saca el residuo, que consiste en una mezcla de ácido y acetato de manganeso. Este residuo se lleva al oxidador y necesita muy poco acetato fresco para mantener la concentración deseada. Si se requiere una concentración mayor a 99.8% de ácido acético, es necesario volver a redestilar la solución recogida, operación que puede verificarse en el mismo equipo.

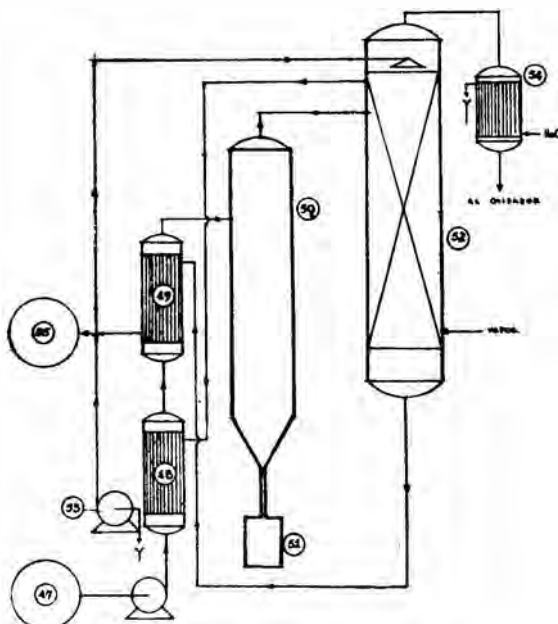
En el primer método de destilación continua, el líquido que sale del tanque de almacenamiento entra a las 2/3 partes de la altura de una torre empacada de unos 33 pies y operada a la presión atmosférica; en la parte superior de ella hay un deflegmador que condensa y enfría los vapores de acetaldehído, devolviendo parte de ellos como reflujo mientras la otra parte va al oxidador. Por encima de la alimentación, hay una salida por la que se saca vapor de agua. En la base hay una calandria calentada con vapor sobrecalentado; de ella se saca una solución de acetato de manganeso y ácido acético que se lleva a un alambique calentado por vapor indirecto por medio de serpentines. El vapor de ácido producido aquí, entra a la base de una columna empacada de unos 30 pies de altura y que opera a 0.7 atmósferas absolutas y sin reflujo. Por la parte superior de ella salen vapores que al ser condensados producen una solución de 98.5-99.0%. Del alambique se extrae periódicamente un barro de acetato de manganeso.

En el segundo sistema de rectificación continua, la solución que sale del tanque de almacenamiento se pasa por dos intercambiadores de calor (48 y 49) donde es calentada hasta unos 130°C. y luego entra tangencialmente a un recipiente (50) que sirve a la vez como aparato para una destilación "flash" (el mecanismo de la cual ya lo hemos visto) y como separador de ciclón. Los gases producidos salen por la parte superior a una temperatura de unos 123°C., mientras por la base cae el acetato de manganeso mezclado con algo de agua y se recoge en un recipiente inferior (51).

Los gases entran a una columna de rectificación (52) empacada, de unos 40 pies de altura. La alimentación se hace por la mitad: a 8 pies de la base está la entrada de vapor sobrecalentado y por encima y a unos 30 está colocada la salida de los vapores de agua mezclados con algo de acético; estos vapores se pasan por un intercambiador (48) donde son condensados y enfriados hasta unos 50°C.

y por medio de la bomba (53) una parte de ellos vuelve a la parte superior de la columna como reflujo, mientras otra parte se bota. Los vapores que salen por encima de la columna rectificadora son de acetaldehído; pasan por un condensador (54) donde se enfrían a unos 5°C. y van al oxidador.

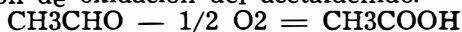
CONCENTRACION DEL ACIDO ACETICO



Por la base se saca ácido acético de 99.8-99.9% a unos 118°C. que se pasa por un intercambiador (43) y va al tanque de almacenamiento (55).

CALCULO DEL EQUIPO PARA UNA FABRICA DE 10 TONELADAS DIARIAS DE CAPACIDAD, O SEA 22,000 lb./día (917 lb./hr.)

Primero demos un vistazo general hacia atrás, empezando con la sección de oxidación del acetaldehído:



Si en esta sección tuviéramos un rendimiento 100%, la cantidad de acetaldehído que necesitaríamos sería

$$917 \times 44$$

$$\frac{\quad}{60} = 673 \text{ lb./hr.}$$

$$15.3 \text{ lb.-mol.}$$

Pero como por paso sólo obtenemos una conversión de 75%, necesitamos:

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

$$\frac{673}{0.75} = 900 \text{ lb./hr.}$$

El 15% de este aldehído se recupera y va a la sección de concentración, esto es

$$900 \times 0.15 = 135 \text{ lb.}$$

De modo que sólo necesitamos producir

$$900 - 135 = 765 \text{ lb./hr.} \quad 17.3 \text{ lb.-mol.}$$

de acetaldehído fresco, por la hidratación del acetileno. Si esta hidratación se llevara a cabo con la eficiencia 100%, la cantidad de acetileno que necesitaríamos sería

$$\frac{765 \times 26}{44} = 453 \text{ lb./hr.}$$

Pero como sólo obtenemos una conversión de 55% por paso, tenemos que pasar por el hidratador

$$\frac{453}{0.55} = 823 \text{ lb./hr. de acetileno}$$

Cerca del 75% del acetileno que pasa sin reaccionar es recuperado, o sean

$$(823 - 453) \times 0.75 = 278 \text{ lb./hr.}$$

De manera que sólo tenemos que producir

$$823 - 278 = 545 \text{ lb./hr.} \quad 21.0 \text{ lb.-mol}$$

Si la producción de acetileno partiendo de CaC₂ tuviera una eficiencia 100%, la cantidad de carburo que necesitaríamos sería

$$\frac{545 \times 64.1}{26} = 1,340 \text{ lb./hr.}$$

Pero como la eficiencia es sólo 97%

$$\frac{1,340}{0.97} = 1,385 \text{ lb./hr. de carburo puro}$$

Utilizando un carburo comercial de 83%, necesitamos:

$$\frac{1,385}{0.83} = 1,665 \text{ lb./hr.} \quad (40,000 \text{ libras por día})$$

En las reacciones vemos que una mole de carburo produce teóricamente una de ácido acético, o sea que para producir 10 toneladas de éste se necesitarían

$$\frac{64.1 \times 22,000}{60} = 23,500 \text{ lb.}$$

o sea que en la planta tenemos una eficiencia total de

$$\frac{23,500}{1,385 \times 24} = 0.71$$

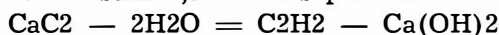
71%

PRODUCCION DE ACETILENO

Acabamos de ver en los cálculos preliminares que necesitamos 40,000 libras diarias de carburo de calcio comercial, que tienen la siguiente composición:

CaC ₂	83%
CaO	14%
C	1%
CaSi ₂)	
CaS)	2%
Ca ₃ P ₂	

De carburo puro tenemos entonces $40,000 \times 0.83 = 33,200$ libras por día o sean 1,385 libras por hora 21.6 lb.-mol.



$$\Delta H = - 55,800 \text{ Btu./lb.-mol.}$$

El desprendimiento de calor será $55,800 \times 21.6 = 1,200,000$ Btu./hora y el volumen del acetileno en condiciones normales de temperatura y presión es $21.6 \times 359 = 7,750$ pies cúbicos por hora.

Podemos utilizar el sistema "carburo en agua", ya que el acetileno que necesitamos no es seco.

Cantidad de agua necesaria (tres veces más que la indicada por la reacción): $3 \times 21.6 \times 2 \times 18 = 778 \times 3 = 2,334$ lb./hr.

Como el sistema es continuo nos basta con dos generadores automáticos, cada uno con una capacidad de 4,000 ft.³/hora, y provistos de los dispositivos necesarios para la disipación de la considerable cantidad de calor producido. Además se debe tener otro generador de igual capacidad como reserva. Por seguridad los generadores deben estar localizados en una construcción separada.

Después de que el acetileno se ha depurado pasándolo por filtros, se lleva a un gasómetro para almacenarlo; los tubos de conexión de los generadores al gasómetro deben ser de 3" y entonces así tenemos una velocidad lineal de

$$\frac{7,750 \times 144}{7.39 \times 3,600} = 42 \text{ ft./segundo}$$

Como el papel del recipiente de almacenamiento es sólo el de regular la rata de entrada del acetileno al hidratador, no es necesario que sea muy grande. Se puede utilizar un gasómetro del tipo llamado telescópico, que consiste en un número de anillos o cilindros colocados concéntricamente; el del fondo tiene un diámetro mayor y el de encima el más pequeño, teniendo el primero su base herméticamente cerrada y el último su parte superior. Donde los cilindros ajustan unos en otros existe un sello de agua que impide el escape del gas pero dejándolos libres para que ellos suban o bajen impelidos por la presión interior de éste. El gasómetro debe tener una capacidad aproximada de unos 1000 pies cúbicos.

HIDRATACION DEL ACETILENO

Según los datos obtenidos, la velocidad del acetileno a través de la masa catalítica contenida en el hidratador debe ser de 100 a 120 pies por minuto. Como ya vimos, necesitamos producir 765 libras de acetaldehído por hora, para lo cual tenemos que hacer pasar por el hidratador 823 lb./hr. (31.6 lb.-mol.) de acetileno, tamadas así:

del gasógeno	545 lb.
de la torre de absorción del acetaldehído	278 lb.
	823 lb.

que tienen un volumen de $31.6 \times 359 = 11,380$ ft.3/hr.

Este acetileno viene mezclado con otros gases en la proporción del 90%, o sea que el volumen total de la mezcla es

$$\frac{11,380}{0.9} = 12,620 \text{ ft.3/hr.}$$

Para obtener una velocidad lineal en el hidratador de 100 pies por minuto, el área transversal de éste debe ser

$$\frac{12,620}{100 \times 60} =$$

$= 2.1$ pies cuadrados, o sea que con un diámetro de 20 pulgadas obtenemos las condiciones requeridas.

La altura total del convertidor debe ser de 50 pies, los cuatro últimos con un diámetro de 3' 4", y los 46 restantes con uno de 20" como acabamos de ver. Estos 46 pies deben estar llenos con la masa catalítica o sea que ésta ocupa un volumen de $2.18 \times 46 = 100.5$ ft.3. El tubo exterior de recirculación del catalizador tiene un diámetro de 5" y una longitud de unos 47' o sea un volumen interior de

$$\frac{7.39 \times 47}{144} = 2.38 \text{ pies cúbicos}$$

Hasta aquí tenemos un volumen total de catalizador de 102.88 pies cúbicos. Fuera de esto se está recirculando continuamente un 9% o sean 9.25 pies cúbicos. Como en los tanques de almacenamiento y en el proceso de regeneración se tiene cerca de 4 veces este volumen (37 ft.3) el volumen total de catalizador que necesitamos es de 140 pies cúbicos.

La composición de este catalizador debe ser:

Fe ₂ (SO ₄) ₃	14.3 gr./litro	0.89 lb./ft.3
FeSO ₄	97.8 gr./litro	6.10 lb./ft.3
HgSO ₄	0.9 gr./litro	0.055 lb./ft.3
H ₂ SO ₄	110.00 gr./litro	6.86 lb./ft.3
Hg	12.0 gr./litro	0.75 lb./ft.3

Para los 140 pies cúbicos necesitamos:

Fe ₂ (SO ₄) ₃	140 x 0.89 =	125.0 lb.
FeSO ₄	140 x 6.1 =	855.0 lb.
HgSO ₄	140 x 0.055 =	7.7 lb.
H ₂ SO ₄	140 x 6.86 =	960.0 lb.
Hg	140 x 0.75 =	105.0 lb.

Esto en cuanto se refiere a las cantidades necesarias para empezar la operación; el consumo debe ser: 3.2 libras de mercurio metálico, 21 libras de sulfato de hierro octahidratado y cerca de 23 libras de ácido nítrico (100%) para su regeneración por día. El agua necesaria para disolver el catalizador al empezar la operación es de unos 125 pies cúbicos.

Ya vimos que tenemos que pasar por el hidratador un volumen total de 12,620 pies cúbicos por hora, de gases que provienen del gasómetro, con un volumen neto de 11,380 pies cúbicos de acetileno. Como obtenemos una conversión de 55%, veamos la composición de los gases a la salida del hidratador:

La reacción es $C_2H_2 + H_2O = CH_3CHO$

Cantidad de acetaldehído producido:

$$\frac{823 \times 0.55}{26} = 17.4 \text{ lb.-mol./hr.} \qquad 765 \text{ lb./hr.}$$

Cantidad de acetileno:

$$\frac{823 \times 0.45}{26} = 14.3 \text{ lb.-mol./hr.} \qquad 370 \text{ lb./hr.}$$

La cantidad de agua que reacciona es:

$$17.4 \times 18 = 313 \text{ lb./hr.} \qquad 37.6 \text{ galones}$$

que es la cantidad de agua fresca que hay que añadir por hora al hidratador. Fuera de ésta, la que es arrastrada por los gases a la salida y la que se evapora es alrededor de 100.0 libras por hora (5.55 lb.-mol.).

CALCULO DE LA BOMBA DE ENTRADA AL HIDRATADOR

Para los cálculos podemos considerar que todo el gas que pasa por ella es acetileno. Los datos que tenemos para su cálculo son:

Presión en el gasómetro P₁ = 1 atmósfera

Presión en el hidratador P₂ = 2 atmósferas

L (longitud de la tubería más el equivalente de los accesorios) = 100 pies.

Diámetro interno de la tubería, D = 4" (área seccional = 0.0884 ft.²).

Aplicamos la fórmula

$$W = f v(dp) + \frac{V^2_2 - V^2_1}{2g} + H_f$$

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

Como el área en el gosómetro es muy grande en relación al área transversal de la tubería, podemos considerar a $V1 = 0$; la temperatura promedio del gas es de unos 100°F . (560°R).

Ahora veamos cada término de la ecuación por separado: Considerando que el acetileno a dos atmósferas de presión se comporta como un gas perfecto, tenemos que

$$V = \frac{RT}{P}$$

luego

$$\int_1^2 v.dp = \int_1^2 \frac{RT.dp}{P} = 2.3RT \log. \frac{P2}{P1}$$

R lo debemos tener en pies de agua por $^{\circ}\text{R}$, luego
 $\frac{\text{ft.3} \times \text{atm.}}{^{\circ}\text{R} \times \text{lb.-mol.}} \times \frac{33.93 \times 62.4}{26}$

$$0.729 \frac{\text{ft.3} \times \text{atm.}}{^{\circ}\text{R} \times \text{lb.-mol.}} \times \frac{33.93 \times 62.4}{26} = 59.3 \text{ ft./}^{\circ}\text{R}$$

y reemplazando

$$\int v(dp) = 59.3 \times 550 \times 2.3(\log. 2) = 22,600 \text{ pies de agua}$$

ΔHf lo sacamos del nuevo Perry página 379

$$\Delta H_f = \frac{0.03}{2} \times 100 = 1.5 \text{ pies}$$

$$\frac{V2}{2g} = \frac{22.6^2}{64.3} = 8 \text{ pies}$$

luego

$$W = 22,600 \text{ } + 8 \text{ } + 1.5 = 22,609.5$$

Los últimos dos términos pueden ser despreciados por ser tan pequeños en comparación al primero.

$$\text{HP} = \frac{22,600 \times 915}{3,600 \times 550} = 10.5 \text{ caballos teóricos}$$

Con una eficiencia total en la bomba (o compresor) y en el motor de 70%, la potencia de este último debe ser

$$\frac{10.5}{0.7} = 15 \text{ HP.}$$

CALCULO DEL CONDENSADOR

Los vapores que salen del hidratador contienen bastante agua que debe ser condensada antes de llevarlos a la torre de absorción del acetaldehído. Para ello los gases se pasan por un condensador que les rebaja la temperatura a 140°F . El condensado es una solución débil de acetaldehído que vuelve al hidratador. Los gases que salen de éste por hora son:

CH ₃ CHO	17.4 lb.-moles	765 lb.
C ₂ H ₂	14.3 lb.-moles	370 lb.
H ₂ O	5.55 lb.-moles	100 lb.
	37.25 lb.-moles	1,235 lb.

El volumen de estos gases a 201°F. y dos atmósferas de presión (temperatura y presión a la salida del hidratador), es

$$37.25 \times 359 \times \frac{661}{492 \times 2} = 9,075$$

Podemos ponerle a los gases una velocidad superficial en el condensador de 80 pies por segundo con el objeto de tener un buen coeficiente de transmisión de calor. Utilizando tubos de cobre de 1/2" N° B. W. G. 20 que tienen una sección interior de 0.001009 pies cuadrados, el número de tubos que necesitamos es

$$\frac{9,075}{3,600 \times 0.001 \times 80} = 33 \text{ tubos}$$

El calor que debemos extraer es:

calor latente de condensación del agua $100 \times 946.5 = 94,650$ Btu.
calor sensible

agua	100 x	1 x 61 =	6,100 Btu.
aldehido	765 x 0.25 x	61 =	11,680 Btu.
acetileno	370 x 0.45 x	61 =	11,200 Btu.

$$\frac{\quad}{\quad} = 37,980 \text{ Btu.}$$

calor sensible más calor latente 132,630 Btu.

El agua de refrigeración la vamos a tomar a 75°F. y sale del condensador a 155°F. Entonces necesitamos

$$\frac{132,630}{155-75} = 1,660 \text{ libras} \quad (26.6 \text{ pies cúbicos})$$

Para el cálculo del coeficiente térmico podemos dividir el condensador en dos secciones: 1° Condensación propiamente y 2° Enfriamiento.

1° Condensación

La diferencia de temperatura del agua de refrigeración a la entrada y salida de esta sección es

$$\frac{94,650}{1,660} = 57.2^\circ$$

o sea que la temperatura de entrada será $155-57.2 = 97.8^\circ\text{F.}$

Entonces

$$\Delta t_1 = 201 - 155 = 46$$

$$\Delta t_2 = 201 - 97.8 = 103.2$$

$$\Delta t_m = \frac{103.2 - 46}{2.3 \times \log \frac{103.2}{46}} = \frac{57.2}{2.3 \times 0.352} = 70.6^\circ$$

Para el coeficiente filmico del vapor que se condensa usamos la fórmula

$$h = 0.0225 \times \frac{k}{D} \left(\frac{Dv}{u} \right)^{0.8} \left(\frac{C}{k} \right)^{0.3}$$

Donde

D = diámetro del tubo

k = conductividad térmica

v = velocidad lineal

ρ = densidad

u = viscosidad, y

C = calor específico

Los datos que tenemos son

D = 0.0367 pies

k del vapor = 0.0137

u = 0.012 centipoises o 0.028 lb./ft./hr.

C = 0.45 Btu./lb./°F.

$$v = \frac{1,235}{33 \times 0.001} = 37,200 \text{ lb./hr./ft.}^2$$

Reemplazando

$$\begin{aligned} h_1 &= 0.0225 \times \frac{0.0137}{0.0367} \left\{ \frac{0.0367 \times 37,200}{0.028} \right\}^{0.8} \left\{ \frac{0.45 \times 0.028}{0.0137} \right\}^{0.3} \\ &= 0.00834 \times (48,700)^{0.8} \times (0.97)^{0.3} \\ &= 0.00834 \times 252 \times 22.3 \times 0.9911 = 46.5 \end{aligned}$$

Para el coeficiente filmico del agua de enfriamiento se aplica la misma ecuación, cambiándole el último coeficiente por 0.4.

Si colocamos los tubos en el condensador a una distancia de 1" uno de otro, el área seccional total sería de 33 pulgadas cuadradas; el área neta ocupada por los tubos $0.196 \times 33 = 6.47$ pulgadas cuadradas; de modo que el área libre entre ellos es $33 - 6.47 = 26.53$ pulgadas cuadradas (0.184 ft.²).

La velocidad del agua sería entonces de

$$\frac{1,660}{0.184} = 9,000 \text{ lb./hr./ft.}^2$$

que nos da un coeficiente de transmisión de calor muy bajo. Por medio de tabiques podemos aumentar esta velocidad hasta 50,000.

Entonces los datos que tenemos para el cálculo del coeficiente filmico del agua son:

$$u = 0.56 \times 2.42 = 1.355$$

$$C = 1.00$$

$$v_f = 50,000$$

$$D = 0.0416 \text{ pies}$$

$$k = 0.371$$

Entonces

$$h_2 = 0.0225 \times \frac{0.371}{0.0416} \left\{ \frac{0.0416 \times 50,000}{1.355} \right\}^{0.8} \left\{ \frac{1.355}{0.371} \right\}^{0.4}$$

$$= 0.201 \times (1,538)^{0.8} (3.65)^{0.4}$$

$$= 0.201 \times 352 \times 1.68 = 119$$

Para encontrar el área que necesitamos, se aplica la ecuación

$$q = UA^{4tm}$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{D_1 L}{D_{pr} k} + \frac{D_1}{D_2 h_2}}$$

Los datos para esta ecuación son:

$$h_1 = 46.5$$

$$h_2 = 119$$

$$D_1 = 0.0391$$

$$D_2 = 0.0416$$

$$L = 0.035/12 = 0.00292 \text{ pies (espesor del tubo)}$$

$$k = 222 \text{ (para el cobre)}$$

Reemplazando

$$U = \frac{1}{\frac{1}{46.5} + \frac{0.0367 \times 0.00292}{0.0391 \times 222} + \frac{0.0367}{0.0416 \times 119}}$$

$$U = \frac{1}{0.02145 + 0.0000123 + 0.00744}$$

$$U = \frac{1}{0.0289} = 34.6$$

El área interior total de todos los tubos es de 94,650

$$\frac{94,650}{34.6 \times 70.6} = 38.7 \text{ pies cuadrados}$$

$$38.7$$

y a cada tubo le corresponde

$$38.7$$

$$\frac{38.7}{33} = 1.17 \text{ pies cuadrados}$$

$$33$$



Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

la longitud de c/u

$$\frac{1.17}{0.1125} = 10.4 \text{ pies}$$

2º Sección de enfriamiento

$$\Delta t_1 = 201 - 97.8 = 103.2$$

$$\Delta t_2 = 140 - 75 = 65.0$$

luego

$$\Delta t_m = \frac{103.2 - 65}{2.3 \left(\log. \frac{103.2}{65} \right)} = \frac{38.2}{2.3 \times 0.202} = 82.2$$

Cálculo de h1

Datos:

$$D = 0.0367 \text{ pies}$$

como la mayor parte de los gases que se enfrían son de acetaldehído y acetileno podemos poner un k promedio de 0.1

$$u \text{ (agua)} = 0.34$$

$$u \text{ (aldehy.)} = 0.14$$

$$u \text{ (promedio)} = 0.2 \text{ centipoises (0.485 unidades ingl.)}$$

$$v_f = \frac{1,235}{33 \times 0.001} = 37,500$$

C = 0.95 (teniendo en cuenta los vapores de acetaldehído y acetileno)

Reemplazando

$$h_1 = 0.0225 \times \frac{0.1}{0.0485} \left\{ \frac{(0.0485 \times 37,500)^{0.8}}{0.765} \right\} \left\{ \frac{(0.765 \times 0.95)^{0.3}}{0.1} \right\}$$

$$= 0.0603 \times (18,000)^{0.8} (2.26)^{0.3}$$

$$= 0.0613 \times 10.1 \times 250 \times 1278 = 20$$

Para h2

$$D = 0.0416 \text{ pies}$$

$$k = 0.35$$

$$u = 0.92 \times 2.42 = 2.22$$

$$v_f = 50,000$$

$$C = 1.00$$

Reemplazando

$$h_2 = 0.0225 \times \frac{0.35}{0.0416} \left\{ \frac{(0.0416 \times 50,000)^{0.8}}{2.22} \right\} \left\{ \frac{(2.22)^{0.4}}{0.35} \right\}$$

$$= 0.189 \times (935)^{0.8} (6.35)^{0.4}$$

$$= 0.189 \times 235 \times 2.09 = 93$$

Para buscar U
 D1 = 0.0367 pies
 D2 = 0.0426 pies
 Dpr. = 0.0391 pies
 L = 0.00292 pies
 h1 = 20
 h2 = 93
 k = 222
 Reemplazando

$$U = \frac{1}{\frac{1}{20} \cdot \frac{0.0367 \times 0.00292}{0.0391 \times 222} + \frac{0.0367}{0.0416 \times 93}}$$

$$U = \frac{1}{0.05 + 0.00012 + 0.0095}$$

$$U = \frac{1}{0.05962} = 16.8$$

El área total será
 37,980

$$A = \frac{37,980}{16.8 \times 82.2} = 27.4 \text{ pies cuadrados}$$

A cada tubo le corresponde
 27.4

$$\frac{27.4}{33} = 0.83 \text{ pies cuadrados}$$

Longitud de cada uno
 0.83

$$\frac{0.83}{0.1125} = 7.38 \text{ pies}$$

En las dos secciones la longitud total de cada tubo es
 7.38 + 10.4 = 17.78

Construyendo un condensador de cuatro pasos, su largo será
 17.78

$$\frac{17.78}{4} = 4.45 \text{ pies}$$

El área transversal $0.229 \times 4 = 0.915$ y el diámetro 1.08 pies

Después de que los gases salen del condensador van a una torre de absorción. Desafortunadamente no pude encontrar datos sobre la solubilidad del acetaldehído gaseoso en agua y por lo tanto no puedo calcular esta torre de absorción. Sin embargo el método de cálculo es el mismo para la torre de absorción de acetileno en la sección de recuperación de éste. Calcularé entonces dicha torre de absorción.

La solubilidad del acetileno en agua sigue la ley de Henry $p = Hc$; si trabajamos la torre a 25°C., H es igual a 1330 cuando p está dado en atmósferas y c en fracción molar de acetileno en agua.

CALCULO DE LA TORRE DE ABSORCION DEL ACETILENO

Basados en la ley de Henry debemos construir un gráfico que tenga en la ordenada libras de acetileno por libra de gas inerte, y en la absisa libras de acetileno por libra de agua. Para ello debemos primero buscar la fracción molecular que le corresponde a distintas presiones y en seguida convertir esa unidad en la que necesitamos (lbs. de C₂H₂/lb. de H₂O). Luego, aplicando la fórmula

$$y = \frac{M_a/M_{bp}}{P - p}$$

En "Elements of Chemical Engineering", página 398, encontramos el valor de la ordenada correspondiente. En la fórmula anterior

M_a = peso molecular del acetileno

M_b = peso molecular del gas inerte

P = presión total (en este caso en atmósferas)

p = presión parcial del acetileno (en at.)

Si tenemos que c es fracción molecular y x es lbs. de acetileno por libras de agua, la relación de estas dos es

$$x = \frac{1.445c}{1 - c}$$

Basados en esta fórmula y en que

$$c = \frac{p}{1,330}, \text{ tenemos que}$$

para

$$p = 0.1 \quad c = 0.000745 \quad y \quad x = \frac{0.00108}{0.999} = 0.00108 \quad (1)$$

$$p = 0.3 \quad c = 0.00226 \quad y \quad x = \frac{0.00326}{0.998} = 0.003262 \quad (2)$$

$$p = 0.5 \quad c = 0.00376 \quad y \quad x = \frac{0.00543}{0.996} = 0.00546 \quad (3)$$

$$p = 1.0 \quad c = 0.00752 \quad y \quad x = \frac{0.01088}{0.9924} = 0.01095 \quad (4)$$

$$p = 1.5 \quad c = 0.0113 \quad y \quad x = \frac{0.0163}{0.9887} = 0.0165 \quad (5)$$

$$p = 2.0 \quad c = 0.015 \quad y \quad x = \frac{0.0216}{0.985} = 0.2195 \quad (6)$$

$$p = 2.5 \quad c = 0.0188 \quad y \quad x = \frac{0.0272}{0.9812} = 0.0277 \quad (7)$$

$$p = 3.0 \quad c = 0.0226 \quad y \quad x = \frac{0.0326}{0.9774} = 0.0334 \quad (8)$$

$$p = 3.5 \quad c = 0.0263 \quad y \quad x = \frac{0.0380}{0.9737} = 0.0388 \quad (9)$$

$$p = 4.0 \quad c = 0.0301 \quad y \quad x = \frac{0.0435}{0.9699} = 0.0448 \quad (10)$$

$$p = 4.5 \quad c = 0.0338 \quad y \quad x = \frac{0.0488}{0.9662} = 0.0505 \quad (11)$$

$$p = 5.0 \quad c = 0.0376 \quad y \quad x = \frac{0.0543}{0.9624} = 0.0564 \quad (12)$$

El gas inerte que entra a la torre mezclado con el acetileno, está compuesto de 25% de CO₂ y 75% de N₂; entonces el peso molecular aparente de esta mezcla es

$$0.25 \times 44 \text{ -|} 0.75 \times 28 = 11 \text{ -|} 21 = 32$$

Utilizando una presión total en la torre de 7 atmósferas tenemos que

$$y = \frac{26}{32} \times \frac{p}{P - p} = 0.812 \frac{p}{7 - p}$$

$$y = \frac{0.812 \times 0.1}{6.9} = 0.01178 \quad (1)$$

$$y = \frac{0.812 \times 0.3}{6.7} = 0.0364 \quad (2)$$

$$y = \frac{0.812 \times 0.5}{6.5} = 0.0625 \quad (3)$$

$$y = \frac{0.812 \times 1.0}{6.0} = 0.135 \quad (4)$$

$$y = \frac{0.812 \times 1.5}{5.5} = 0.222 \quad (5)$$

$$y = \frac{0.812 \times 2.0}{5.0} = 0.324 \quad (6)$$

$$y = \frac{0.812 \times 2.5}{4.5} = 0.452 \quad (7)$$

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

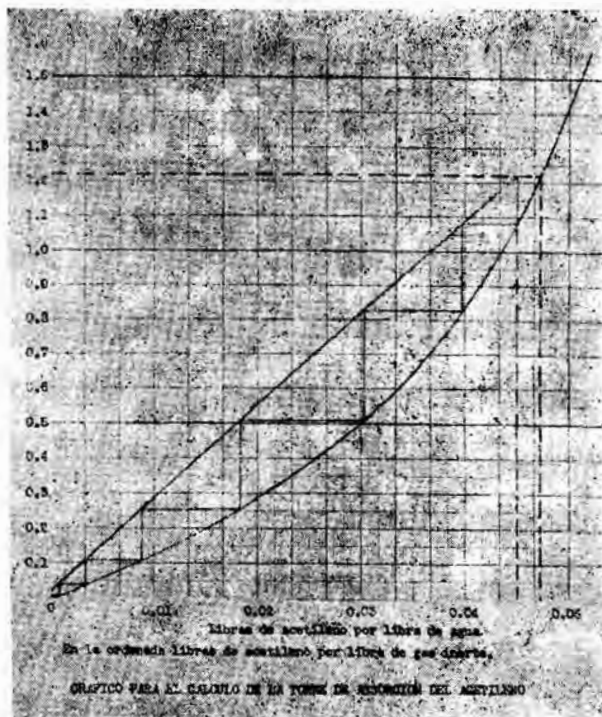
$$y = \frac{0.812 \times 3.0}{4.0} = 0.610 \quad (8)$$

$$y = \frac{0.812 \times 3.5}{3.5} = 0.812 \quad (9)$$

$$y = \frac{0.812 \times 4.0}{3.0} = 1.08 \quad (10)$$

$$y = \frac{0.812 \times 4.5}{2.5} = 1.46 \quad (11)$$

$$y = \frac{0.812 \times 5.0}{2.0} = 2.03 \quad (12)$$



Los gases entran a la torre con una composición de 60% por volumen de acetileno y 40% de gases inertes que, como vimos atrás, tienen un peso molecular aparente de 32; entonces tenemos que

$$y_1 = \frac{60 \times 26}{40 \times 32} = 1.22$$

A la salida de la torre los gases tienen un 3% de acetileno, o sea que

$$y_2 = \frac{3 \times 26}{97 \times 32} = 0.0251$$

El agua de absorción que entra a la torre no tiene nada de acetileno disuelto, de modo que $x_2 = 0.00$

Con estos datos podemos ya construir el gráfico. La curva de equilibrio se construye poniendo los valores de x vs. y correspondiente. La línea de operación debe pasar por el punto ($x = 0.0$, $y = 0.0251$).

El mínimo de agua teórico requerido para llevar a cabo la absorción sería si la línea de operación interceptara la curva de equilibrio en la ordenada $y = 1.22$ que corresponde a la abscisa $x = 0.0473$; sin embargo ésta requeriría una torre de altura infinita. Para la operación actual tomemos que el agua salga de la torre con una concentración de 0.045 libras de acetileno por libra de agua o sea que $x_1 = 0.045$; entonces trazamos la línea de operación que pase por los puntos ($x = 0.0$, $y = 0.0251$) y ($x = 0.045$, $y = 1.22$). Luego unimos la línea de operación con la curva de equilibrio como se ve en la figura por medio de verticales y horizontales. El número de horizontales (en este caso 7) nos da el número de "platos teóricos" que debe tener la columna. Si usamos una torre empacada con "Berl Saddles" de 1", la altura equivalente de relleno a un plato teórico es de 3 pies y la altura empacada total es de $7 \times 3 = 21$ pies. Debemos dejar un mínimo de dos pies por encima del empaque y otros 2 por debajo, de modo que la altura total de la columna es de 25 pies.

La cantidad de acetileno que llega por hora a la torre es de 278 libras (10.7 lb.-mol.). Las moles totales que entran entonces son

$$\frac{10.7}{0.6} = 17.85$$

Y las libras de gas inerte son

$$7.15 \times 32 = 228 \text{ lb.}$$

Tenemos la ecuación

$$G(y_1 - y_2) = L(x_1 - x_2)$$

donde

G = libras de gas inerte por unidad de tiempo

L = libras de líquido absorbente por unidad de tiempo;

Las condiciones que tenemos en la columna son

$$228(1.22 - 0.0251) = L(0.045 - 0.0)$$

de donde

$$L = \frac{228 \times 1.1949}{0.045} = 6,070 \text{ libras de agua}$$

La velocidad del agua en la columna debe ser aproximadamente 40 m.3/hr./m.2; entonces el área transversal de ella debe ser

$$\frac{6.070 \times 0.02832}{62.3 \times 40} = 0.069 \text{ m.2} \quad (0.74 \text{ ft.2})$$

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

Pero estando rellena con "Berl Saddles", el porcentaje de área transversal es de 69 y el área de la columna debe ser

$$0.069$$

$$\frac{\quad}{0.69} = 0.1 \text{ m.}^2$$

$$0.69$$

o sea un diámetro interno de 36 centímetros que cumple el requerimiento de que la relación del diámetro de la columna al diámetro del empaque no debe ser menor de 10.

La velocidad de los gases es

$$17.85 \times 359 \times 303 \times 0.02832$$

$$W = \frac{\quad}{7 \times 273 \times 0.069 \times 3,600} = 0.116 \text{ metros/segundo}$$

La viscosidad del agua es de 1° Engler.

El peso específico de los gases es

$$506 \times 7 \times 273$$

$$\frac{\quad}{2.2 \times 17.85 \times 359 \times 303 \times 0.0283} = 8 \text{ Kgr./m.}^3$$

$$2.2 \times 17.85 \times 359 \times 303 \times 0.0283$$

Con estos datos podemos encontrar la caída de presión en la torre. En la parte superior izquierda de él tomamos el punto indicado para "Berl Saddles" de 25 mm. y trazamos una horizontal. En el punto de intersección de ésta con la curva que nos indica un peso específico de 8, trazamos una vertical hasta interceptar a $E = 1^\circ$, y de allí una horizontal hasta B (velocidad del agua) = 40. Luego una vertical hasta $W = 0.116$ y la ordenada de este punto nos señala 6.2 mm. de agua como caída de presión por metro de altura del relleno; como éste tiene 6.40 metros de altura, la caída de presión total es de 40 mm. de agua, que puede ser despreciada para los cálculos del compresor; tampoco existe el peligro de que esta diferencia de presión empuje el agua hacia arriba.

La superficie de contacto que proporciona el relleno es de

$$21 \times 0.74 \times 141 = 2,195 \text{ pies cuadrados}$$

y el número de unidades de "Berl Saddles" que se requieren para llenar la columna

$$21 \times 1.074 \times 15,000 = 338.000$$

Peso del relleno

$$21 \times 1.074 \times 45 = 1,110 \text{ libras}$$

Hasta aquí he calculado la torre de absorción del acetileno por falta de información acerca de la solubilidad del acetaldehído en agua. Ahora podemos seguir el proceso como viene. La solución que resulta de la torre de absorción del acetaldehído tiene 10% de él. De la columna va a un tanque de almacenamiento del cual se lleva a la torre de rectificación.

CALCULO DE LA TORRE DE RECTIFICACION DEL ACETALDEHIDO

Debemos producir 900 libras de CH_3CHO por hora o sea que por la columna debemos introducir

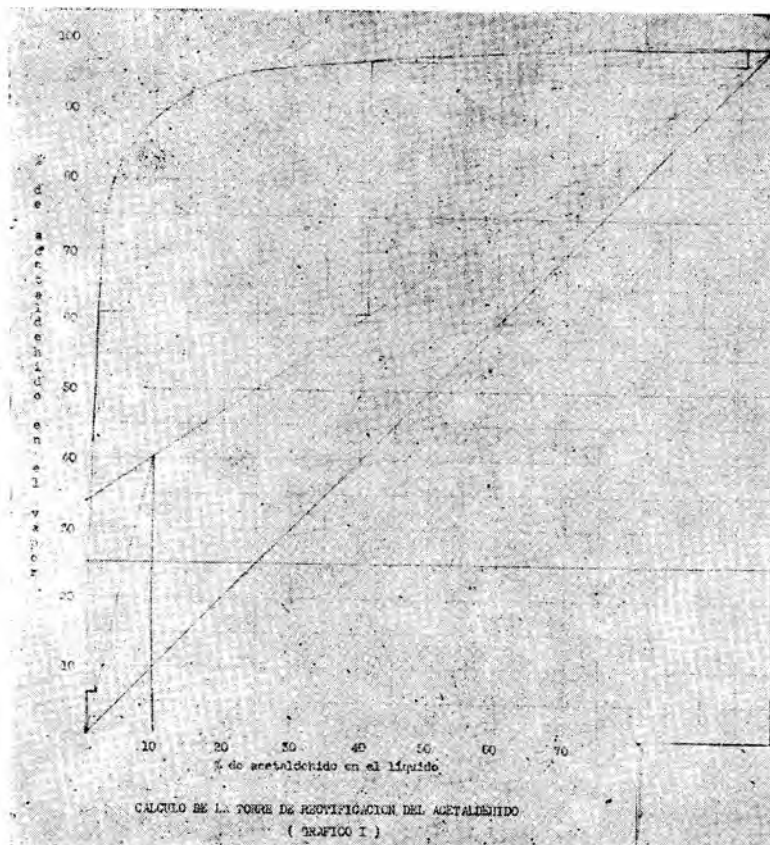
$$\frac{900}{0.1} = 9,000$$

libras por hora de solución tomada del tanque de almacenamiento. La relación de reflujo debe ser 2; como necesitamos 900 libras de producto y tenemos que volver como reflujo 1,800, por la parte superior de la torre deben salir 2,700 libras (61.5 lb.-mol.) de acetaldehído al 99,9%, que a una temperatura de 21°C. y a la presión atmosférica ocupan un volumen de

$$\frac{23,800}{3,600 \times 1} = 6.60 \text{ pies cuadrados}$$

Lo que corresponde a un diámetro interior de 2.9 pies (35")

Balance calórico de la columna:



Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

La solución puede ser calentada por el residuo que sale de la base de la columna hasta su temperatura de ebullición (140°F). Para el balance tomamos como base esta temperatura. Las cifras indicarán libras y x serán libras de vapor que entran por la base y por hora. Este vapor lo tomamos a 40 libras absolutas.

Entonces

Calor que entra:

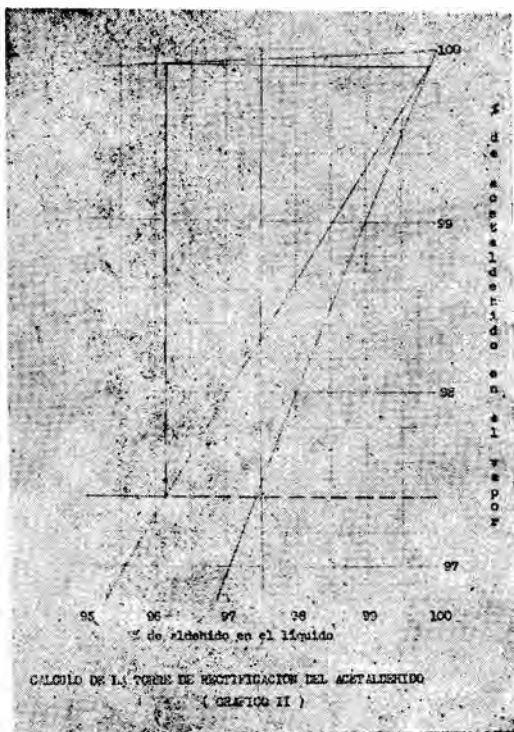
$$\begin{array}{rcl} \text{vapor} & (1,169.7 - 108) = & 1,061x \\ \text{reflujo} & - 1,800 \times 70 \times 0.5 = & - 63,000 \text{ Btu.} \end{array}$$

Calor que sale:

$$\text{residuo} \quad (x - 8,100) \times 72 = \quad 72x - 584,000 \text{ Btu.}$$

Deflagmador:

$$\begin{array}{rcl} \text{latente} & 2,700 \times 136.2 \times 1.8 = & 663,000 \text{ Btu.} \\ \text{sensible} & - 2,700 \times 70 \times 0.5 = & -94,000 \text{ Btu.} \end{array}$$



Carlos A. Restrepo

Balance:

$$1,061x - 63.000 = 1,247,000 - 72x - 94,000$$

$$989x = 1,216,000$$

$$x = \frac{1,216,000}{989} = 1,230 \text{ lb./hr.}$$

Balance de materiales en la columna (en libras):

Entran:

Alimentación 9,000 lb.

Reflujo 1,800 lb.

Vapor 1,230 lb.

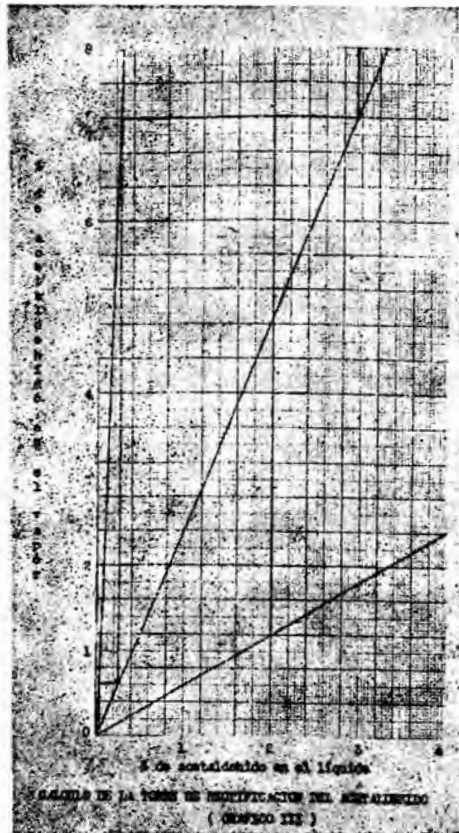
12,030 lb.

Salen:

Al deflagmador 2,700 lb.

Residuo 9,330 lb.

12,030 lb.



CALCULO DEL NUMERO DE PLATOS TEORICOS

En el gráfico las unidades en la ordenada y en la abscisa están dadas en porcentaje por peso. Los datos que tenemos son los siguientes: alimentación 10% de acetaldehído; producto 99.9% de acetaldehído. El residuo lo podemos considerar prácticamente sin acetaldehído debido a la facilidad de separación de éste del agua.

Las líneas de operación se encuentran del modo siguiente: el intercepto de la línea de enriquecimiento con el eje y está dado por

$$\frac{99.9}{1 - 0.2} = 33.3$$

Entonces esta línea debe pasar por este punto y por las coordenadas ($x = 99.9$, $y = 99.9$). Como la alimentación entra a su temperatura de ebullición, la "línea q" es vertical y debe pasar por el punto ($x = 10.0$, $y = 0.0$). Luego se une el punto de intercepto de esta línea con la de enriquecimiento y con las coordenadas ($x = 0.0$, $y = 0.0$) y tenemos así la línea de operación de agotamiento.

Como en los extremos del gráfico necesitamos una escala mucho mayor, se han hecho dos gráficos separados para ellos; ahora empezamos en el punto de intersección de la línea de enriquecimiento con la diagonal a trazar horizontales y verticales consecutivamente, uniendo la curva de equilibrio con las líneas de operación como se ve en los gráficos. El número de horizontales nos da el número de "platos teóricos" que en este caso son cinco únicamente debido a la gran diferencia que hay entre la composición del líquido y del vapor correspondiente. Si utilizamos una torre empacada, la altura equivalente a un plato teórico es de unos 2.5 pies, de modo que la altura total del empaque es $2.5 \times 5 = 12.5$ pies. Con el espacio vacío que necesitamos en la base y en la parte superior (2.5 pies cada uno), el largo total de la columna es de 17.5 pies.

La velocidad de los vapores en las tuberías debe ser de unos 75 pies por segundo.

El vapor a 40 libras de presión absoluta ocupa un volumen de 10.50 ft.³/lb., o sea que el volumen total por hora son

$$10.50 \times 1,230 = 12,900 \text{ ft.}^3/\text{hr.}$$

El área interior del tubo de entrada del vapor es

$$\frac{12,900}{75 \times 3,600} = 0.048 \text{ ft.}^2 \quad (6.90 \text{ pulgadas cuadradas})$$

que corresponde a un diámetro interior de 3".

Vimos que el volumen de los gases que salen por la parte superior de la columna es de 23,800 ft.³/hr. El área transversal interior del tubo de salida debe tener entonces

$$\frac{23,800 \times 144}{3,600 \times 75} = 12.8 \text{ pulgadas cuadradas}$$

que corresponde a un diámetro interno de 4".

Para 9,000 libras por hora de alimentación y una densidad aproximada de ella de 62.0 lb./ft.³, encontramos en Perry (página 386) que el diámetro de la tubería debe ser de 2.5".

Los vapores que salen de la columna pasan por un deflagrador que proporciona el reflujo que ya hemos visto. Los que pasan sin condensarse siguen a un condensador que los condensa y enfría hasta unos 40°F. (5°C.). Otro sistema sería el de condensar todos los vapores que salen de la columna devolviendo parte de ellos como reflujo, mientras la otra parte pasa a un intercambiador donde se enfrían hasta los 40°F. y siguen al tanque de almacenamiento. Este último caso es el que voy a seguir para los cálculos.

CALCULO DEL CONDENSADOR

Como la temperatura de salida de los vapores es de 70°F., para obtener un condensador que no sea demasiado grande debemos utilizar como medio refrigerante salmuera que circula en contracorriente en el condensador y entra a 15°F. saliendo a 50°. El coeficiente U para este condensador es 24.

Tenemos

$$\Delta t_1 = 70 - 50 = 20^\circ$$

$$\Delta t_2 = 70 - 15 = 55^\circ$$

$$\Delta t_m = \frac{55 - 20}{2.3 \left(\log. \frac{55}{20} \right)} = \frac{35}{2.3 \times 0.44} = 34.6^\circ$$

Calor que se va a extraer

$$2,700 \times 136.2 \times 1.8 = 664,000 \text{ Btu./hr.}$$

Con estos datos encontramos el área superficial interior de los tubos

$$A = \frac{664,000}{24 \times 34.6} = 460 \text{ pies}$$

Utilizando tubos de 3/4" N° B. W. G., tenemos una longitud total de

$$\frac{460}{0.178} = 2,550 \text{ pies}$$

Número de tubos:

Con una velocidad lineal en ellos de 80 pies por segundo (el área seccional de cada uno es 0.00253 pies cuadrados), necesitamos:

$$\frac{23,800}{3,600 \times 80 \times 0.00253} = 33 \text{ tubos}$$

Largo de cada tubo

$$\frac{2,550}{33} = 77.2 \text{ pies}$$

Fabricación de Acido Acético a Partir de Carburo de Calcio

Construyendo el condensador de 10 pasos, el largo será de 7.72 ft. sin contar con las dos cabezas. El área transversal será $0.47 \times 10 = 4.7$ pies cuadrados que corresponden a un diámetro de 2.45 pies (30").

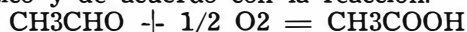
y la cantidad de salmuera que se necesita es

$$\frac{664,000}{50 - 15} = 19,000 \text{ libras por hora.}$$

De un modo similar se calcula el intercambiador de calor para el enfriamiento del condensado. Este va a un tanque de almacenamiento de donde se le saca para llevarlo al oxidador de acetaldehído.

CALCULO DEL OXIDADOR DE ACETALDEHIDO

Las 900 libras de acetaldehído obtenidas en el hidratador y concentradas en la columna de rectificación, deben ser pasadas por el oxidador. En él obtenemos un rendimiento de 75% o sea que de las 900, 673 libras (15.3 lb.-mol.) se oxidan. El calor de reacción lo podemos calcular con base en el calor de formación del acetaldehído y del acético y de acuerdo con la reacción.



Calores de formación a 25°C.:

$$\text{CH}_3\text{CHO} \text{ (gaseoso)} = 39,720 \text{ cal./gr.-mol.}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ (líquido)} = 116.200 \text{ cal./gr.-mol.}$$

No hay mucho error si asumimos la temperatura de condensación del acetaldehído 25° en vez de 20.8°. Entonces el calor de formación de este en estado líquido será

$$39,720 - 136.2 \times 44 = 33,720 \text{ cal./gr.-mol.}$$

El calor de la reacción será entonces

$$116,200 - 33,720 = 82.480 \text{ cal./gr.-mol.}$$

$$\text{o } 148,400 \text{ Btu./lb.-mol.}$$

El calor total desprendido en el oxidador durante la reacción será

$$15.3 \times 148,400 = 2,270,000 \text{ Btu./hr.}$$

La masa catalítica debe mantenerse a una temperatura de unos 70°C. (158°F.) por medio de serpentines por los cuales circula el agua refrigerante; si ésta la tomamos a 75°F. y la dejamos subir hasta 130°, la cantidad de agua que necesitamos es

$$\frac{2,270,000}{130 - 75} = 41,300 \text{ lb./hr.} \quad (4,950 \text{ galones/hr.})$$

$$130 - 75$$

La cantidad teórica de oxígeno que se necesita para la reacción es

$$15.3 \times 0.5 = 7.65 \text{ lb.-mol.} \quad (2,750 \text{ ft.}^3)$$

Pero como siempre se utiliza un dos por ciento más que el teórico, el total es

$$2,750 \times 1.02 = 2,800 \text{ pies cúbicos por hora.}$$

Si utilizamos aire como fuente de oxígeno, el volumen total es

$$\frac{2.800}{0.21} = 13,100 \text{ ft.}^3/\text{hora} \quad (218 \text{ ft.}^3/\text{minuto})$$

La altura del aparato debe ser de 39 pies, dividida en seis secciones iguales de 6.5 pies de altura cada una. Las cinco inferiores son las que se llenan de la solución de acetaldehído y ácido acético y son las que poseen los serpentines de enfriamiento.

$$\frac{218}{50} = 4.36 \text{ pies cuadrados}$$

que corresponden a un diámetro interno de 2.36 pies.

La altura del aparato debe ser de 39 pies dividida en seis secciones iguales de 6.5 pies de altura cada una. Las cinco inferiores son las que se llenan de la solución de acetaldehído y ácido acético y son las que poseen los serpentines de enfriamiento.