

Tesis de Posgrado

Preparación de para-nitrotolueno; estudio y montaje de una planta piloto

Cuper, Oscar

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cuper, Oscar. (1952). Preparación de para-nitrotolueno; estudio y montaje de una planta piloto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0708_Cuper.pdf

Cita tipo Chicago:

Cuper, Oscar. "Preparación de para-nitrotolueno; estudio y montaje de una planta piloto". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0708_Cuper.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

PREPARACION DE PARA-NITROTOLUENO
ESTUDIO Y MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN QUIMICA

por

OSCAR CUPER

Exis: 708

- 1952 -

708

Padrino de tesis:

Dr. HORACIO J. MARGHERITIS

PLAN DE TESIS
PREPARACION DE PARA-NITRO TOLUENO
ESTUDIO Y MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO

INTRODUCCION: 1°) Generalidades. El proceso.
2°) Nitración del tolueno.

PLANTA DE NITRACION: a) Equipo de nitración.
b) Separación de los nitrocompuestos del ácido extenuado.

SEPARACION DE LOS ISOMEROS: a) Destilación discontinua.
b) Destilación continua.
c) Detalles operatorios.
d) Descripción de la columna de fraccionamiento.

CONCLUSIONES.

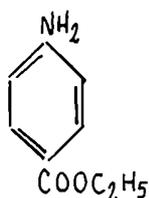
PREPARACION DE PARA-NITRO TOLUENO

ESTUDIO Y MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO

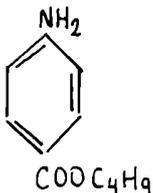
INTRODUCCION: 1°) GENERALIDADES:

Entre los compuestos químicos que actúan como agentes de síntesis o intermediarios, para la fabricación de diversos productos orgánicos sintéticos, se destacan los MONONITROTOLUENOS. Se obtienen como mezcla de los tres isómeros orto, meta y para, por la nitración del tolueno, siendo los isómeros orto y para los más importantes.

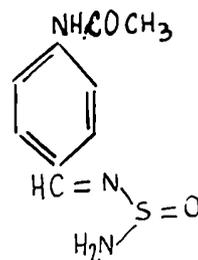
A partir del p-NT se pueden obtener valiosos compuestos medicinales como la Benzocaina, Butesina; el moderno producto TB1, utilizado en la lucha antituberculosa, etc.



Anestésina o Benzoc.



Butesina



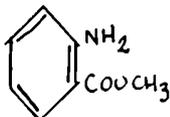
TB-1

Del O-NT se obtienen esencias sintéticas como el antranilato de metilo, el aldehído 2-6 diclorobenzóico con el cual se obtienen colorantes como el Indigo Brillante 4 G (1), y en general los de la serie de la Aurina.

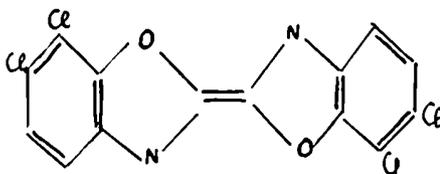
Además, los Mono-Nitrotoluenos constituyen el pri

FORMA

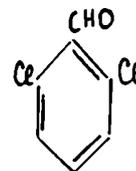
mer paso en la nitración del tolueno a TNT.



Antranilato de Metilo



Indigo Brillante 4G



Aldehido 2-6 diclorobenzico

Debido a su evidente importancia comercial, decidimos instalar una planta piloto cuyo proyecto, cálculo y puesta en marcha constituyen el objeto de la presente tesis. Dicha planta se calculará para una producción de aproximadamente 2 toneladas mensuales.

EL PROCESO:-

Consiste esencialmente en tratar tolueno con una mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico, separar los nitrocuerpos resultantes de los ácidos agotados (spent acids), lavar los nitrocuerpos y proceder por último a la separación de los isómeros mediante una serie de operaciones de destilación, cristalización y filtración.

El proceso descrito es apto para ser realizado en forma continua y es así como se lo realiza en los países, en que los requerimientos industriales son muy grandes (hay que tener en cuenta que los mononitro toluenos son el primer paso de la nitración hasta TNT). La preparación previa de los mononitro

cuerpos permite la fabricación continua y controlada del TNT, evitando por consiguiente el peligro que deriva de la presencia de grandes masas reaccionantes que pueden escapar de control y originar explosiones.

Cuando las necesidades no son tan grandes (la industria farmacéutica y la de los colorantes, no consumen ni la décima parte en relación a la de explosivos) resulta más conveniente la fabricación discontinua, o sea por tachadas. Esto es debido a que el sistema continuo requiere instalaciones especiales de materiales seleccionados, numerosos aparatos de control automático y en general la construcción de aparatos al efecto. En cambio el sistema discontinuo puede ponerse a punto utilizando aparatos que son de uso general en la planta química, siendo su instalación mucho más económica en comparación con el sistema anterior.

Véase por ejemplo el sistema de Brazzi (2) que utiliza una serie de pequeños aparatos de acero inoxidable, montados en un solo panel.

Es notable que aunque el nitrador no tenga en este caso una capacidad mayor de 40 litros, es capaz de producir más de 500 kgs. por hora (por ej. de nitroglicerina) (3).

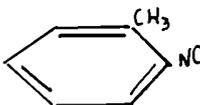
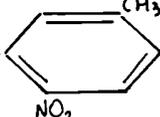
Conviene observar que no puede dividirse en forma neta el método a seguir ya que puede consistir hacer la nitración en forma discontinua, y la destilación continua, que es precisamente el método que aquí hemos adoptado.

2°) NITRACION DEL TOLUENO

La ecuación que describe la reacción es:



formándose los tres isómeros en la siguiente proporción:

		PE ₇₆₀	PE ₇₆₀	d
ortonitrotolueno		60% 222,3	{ 10,6 4,1	1,163 - 20°/4
meta nitrotolueno		4% 231	15,5	1,164 - 15°
para nitro tolueno		36% 238	51,3	1,157 - 20°/4

Aunque la mononitración puede efectuarse utilizando ácido nítrico solamente, en la práctica no se hace, utilizándose en cambio la mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico. De este modo, el ácido sulfúrico fija el agua que se produce en la reacción, que de otra forma diluiría al NO_2H disminuyendo la velocidad de la misma. Se podría en este caso aumentar las cantidades de NO_2H para contrarrestar el efecto de la dilución; pero existe el peligro de que entre en el núcleo más de un grupo NO_2 , formándose di- y polinitro derivados.

Otro problema que deriva de la dilución del NO_2H consiste en el aumento de sus propiedades oxidantes al diluirse. Esto produciría rendimientos inferiores. Se considera actualmente que la constitución del NO_2H varía entre la forma neutral o pseudoácida NO_2OH para soluciones acuosas concentradas y la

forma ácida verdadera $\text{NO}_3\cdot\text{H}$ para las soluciones diluidas (4). Se ha comprobado además que al aumentar la temperatura hay un aumento de la forma $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ sobre la forma $\text{NO}_3\cdot\text{H}$. Los vapores de $\text{NO}_3\cdot\text{H}$ por otra parte, tienen sólo la forma $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$, es decir que el vapor de $\text{NO}_3\cdot\text{H}$ es un agente nitrante muy efectivo.

La oxidación se realiza sobre el grupo $-\text{CH}_3$ y avanza hasta $-\text{COOH}$. Se ha encontrado así, ácido 2-4 dinitro benzoico (5) en el "spent acid" (ácido agotado) proveniente de una nitración realizada en condiciones favorables a la oxidación.

Influencia de la temperatura:

La nitración se efectúa a una temperatura no mayor de 50°C . Este es un factor importante que no debe descuidarse en ningún momento durante la reacción. Al aumentar la temperatura el grado de nitración aumenta y por ende la proporción de productos polinitrados, así como la actividad oxidante del $\text{NO}_3\cdot\text{H}$.

Veremos luego que la acción del $\text{NO}_3\cdot\text{H}$ sobre el tolueno produce también nitro metil cresol más peróxido de nitrógeno. Este, con el SO_4H_2 forma el ácido nitrosil sulfúrico (6), compuesto muy oxidante que también puede actuar sobre el tolueno, cuando la relación de SO_4H_2 sobre H_2O en la mezcla ácida es baja. De este modo, efectuándose la nitración a temperaturas mayores de 50°C , disminuye el rendimiento de mononitrotolueno por formación de derivados polinitrados y productos de oxidación, purificándose además los mononitro cuerpos.

Influencia de la agitación:(7)

Se supone que la nitración ocurre en las 2 fases acuosa y bencénica.

Cada fase puede mantenerse saturada respecto a la otra por emulsificación y en estas condiciones la velocidad de reacción en cada fase es constante, siendo la velocidad en la fase ácida varias veces mayor que aquella en la fase orgánica. Por lo tanto si se reduce la cantidad de hidrocarburo en la fase ácida, la velocidad de reacción cae rápidamente. Es necesario proveer una agitación eficiente; la difusión no alcanza a mantener cada fase saturada con el compuesto reactivo.

En lo que respecta a la misión del SO_4H_2 en la mezcla ácida, se cree que forma un anhídrido mixto con el NO_2H : $\text{HO SO}_2\text{ONO}_2$, llamado ácido nitro sulfúrico (el componente reactivo de la mezcla ácida) que con el hidrocarburo forma el nitro-cuerpo regenerando el SO_4H_2 que forma con el agua diversos hidratos.

La ventaja grande que representa la nitración con la mezcla ácida reside en el más fácil control de la reacción, y en la simplificación de los problemas de corrosión del nitrador; ya que la mezcla no ataca prácticamente al hierro a concentraciones mayores del 75%, que son las que se obtienen al final de la reacción, cuando se eligen las concentraciones iniciales de modo que así corresponda.

Si la composición inicial de la mezcla ácida es tal que a acidez total constante y manteniendo la relación en-

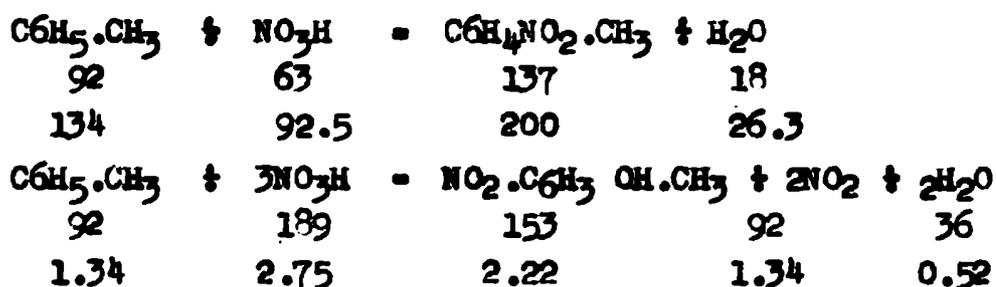
tre NO_3H e hidrocarburo fija, la concentración de SO_4H_2 es mayor, resultará entonces una cantidad mayor de "spent acid", reduciéndose la capacidad del nitrador. Si por otra parte se aumenta la cantidad de NO_3H en relación a la de SO_4H_2 , manteniendo la acidez total constante, resultará una mayor dilución de los ácidos, por una producción mayor de agua de reacción, con el peligro de que la nitración no sea completa.

Es por eso que conviene formular la mezcla ácida de modo tal que la relación entre SO_4H_2 y agua al final de la reacción sea óptima.

Esa relación se llama DVS (del inglés: dehydrating value of SO_4H_2) y su valor debe ser alrededor de 3, o sea la relación conveniente debe ser 75:25. Sobre esta base se puede calcular la cantidad de SO_4H_2 necesaria para una determinada relación NO_3H : Hidrocarburo.

Para el cálculo supondremos que 1% del tolueno y 1% del NO_3H permanecen sin reaccionar, además del 1% del tolueno que forma nitrocresol en una reacción secundaria.

Las reacciones son las siguientes:



Las cantidades escritas en el renglón inferior son las calculadas para obtener 200 kgs. de mononitro tolueno.

El NO_2H puro requerido para las 2 reacciones: 95.25 kgs. que corresponde a 144,5 kgs. de NO_3H al 66% que es la concentración corriente en el comercio.

La cantidad de SO_4H_2 98% que hay que agregar es tal que la relación final entre SO_4H_2 y H_2O sea de 75:25 para reducir la corrosión al mínimo. El total de agua que se tiene al final de la reacción corresponde: parte a la formada durante la reacción y el resto es la que se incorpora con los ácidos.

Con estos datos se puede formular una ecuación de donde se despeja el valor X, o sea la cantidad de SO_4H_2 98% a añadir:

$$\frac{75}{25} = \frac{0.98 X}{0.02 X + 0,34.144,5 + 26,82}$$

luego $X = 247,5$ kgs.

(El denominador de la igualdad se explica así: 26,82 es la suma del agua producida en las 2 reacciones, 0,34.144,5 es el agua que traen 144,5 kgs. de NO_3H 66 %, y 0,02 X el agua que trae X kgs. de SO_4H_2 98 %.

Las cantidades comprendidas en la reacción son en resumen:

<u>REACTIVOS</u>		<u>PRODUCTOS</u>	
Tolueno.....	134	Mononitro tolueno	200
Reac. sec.....	1,34	nitro cresol	2.23
(sin reac.)	1,34	tolueno.....	1.34
Parafinas.....	1.34	parafinas.....	1.34
NO_3H 66 %		NO_2	1.34
NO_3H	95.5	SO_4H_2	242.5
H_2O	49	H_2O	81.27
SO_4H_2 98%		Total:.....	530.02
SO_4H_2	242.5		
H_2O	5.		
Total: ...	530.02		

Una vez efectuada la nitración, se separa el mononitro tolueno de la mezcla ácida por decantación, ya que ambas capas tienen densidades muy diferentes: el mononitrocuerpo alrededor de 1,15 a 20°C, la capa de ácido agotado 1,66 a 20°C. La separación al decantar es casi total; en la fase ácida hay disuelto un 0,3% de MNT, y en la fase de MNT no hay más de 0,5% de SO_4H_2 . Una vez decantado, el MNT es sometido a una serie de lavados que tienen por objeto:

1°: eliminar el SO_4H_2

2°: eliminar el nitrocresol

3°: eliminar el álcali usado en los lavados.

El 1er. lavado se realiza con agua solamente. La cantidad a usar es de 1:2 (1 de agua por 2 de MNT en peso). No conviene excederse de esta relación, porque el MNT es algo soluble en agua. El lavado acuoso se lleva alrededor del 0,7% de MNT. La operación se realiza en forma discontinua.

El 2do. lavado se realiza con una solución diluida de CO_3Na_2 al 5% empleándose unos 100 kgs. de solución. Este lavado se realiza en caliente para disminuir la viscosidad y favorecer la separación de los productos.

El objeto de este lavado es eliminar el nitrocresol formado, y además asegurar la neutralización del SO_4H_2 que pudiera haber quedado después del lavado anterior. En este lavado también se pierde 0,7% de MNT.

Finalmente un 3er. lavado con agua nos elimina los restos de álcali.

El producto que se tiene ahora no consiste en realidad en MNT puro, sino que todavía hay tolueno sin reaccionar, parafinas, agua y trazas de polinitroderivados, principalmente dinitro-derivados.

Debe entonces eliminarse estas impurezas. Para ello, se efectúa una destilación, que eliminará por cabeza el tolueno, las parafinas y el agua (topping), pasa luego el MNT y en los residuos quedarán los polinitro derivados.

El MNT así purificado consiste en una mezcla de los tres isómeros o-, m-, y p-NT cuya separación se efectuará por una destilación continua al vacío basada en la diferencia de sus propiedades físicas:

<u>Isómero</u>	<u>PEB₇₆₀</u>	<u>PF.</u>	<u>Volat. Relativa</u> _{760 mm.}
o-nitro tolueno	222,3° C	-4.1° C	1.70
m- " "	231,9° C	16° C	1.16
p- " "	238,3° C	51,4° C	1.0

Separándose el o-NT, se obtiene una mezcla de m- y p-NT de la cual puede obtenerse el p-NT por cristalización. Los cristales de p-NT se centrifugan entonces, y luego son sometidos a una recristalización en alcohol con el objeto de quitarles todo el o-NT que los impregna. El p-NT se seca luego al aire. Las aguas madres pueden volverse a destilar para enriquecerlas en m- y p-NT.

PLANTA DE NITRACION

Resultará conveniente describir la planta por secciones, siguiendo el orden operacional:

- 1°: almacenado de materias primas
- 2°: preparación de la mezcla ácida para la nitración.
- 3°: equipo para la nitración
- 4°: separación del nitro cuerpo de los ácidos agotados
- 5°: lavado del nitrocuerpo con agua y álcali
- 6°: separación de la mezcla de isómeros
- 7°: equipo para la cristalización del p-NT
- 8°: acondicionamiento de los productos

1° - El tolueno se recibe en tambores de aproximadamente 200 litros. En las fábricas donde su consumo es elevado se provee para su estacionamiento un tanque de gran capacidad (generalmente subterráneo) situado a cierta distancia del lugar donde se hace la reacción. En nuestro caso resultó más conveniente acomodar los tambores en una edificación aislada.

Los ácidos nítrico y sulfúrico son despachados en damajuanas de 25 y 30 kgs. respectivamente, que se deben acondicionar aparte del depósito anterior.

Estos envases son muy frágiles. Su poca capacidad implica gran manipuleo; por lo tanto, sería más conveniente almacenar dichos ácidos en sendos tanques. En nuestro caso no fué posible.

En general se debe tener capacidad para almacenar unas diez veces la cantidad que se usa por operación, o sea en nuestro caso:

8 tambores de tolueno
60 damajuanas de NO_3H
85 " de SO_4H_2

2° - La mezcla ácida tiene la siguiente composición:

NO_3H : 24,3%, SO_4H_2 : 61,7 % y H_2O : 14 %.

Se prepara con SO_4H_2 98% y NO_3H 66 %.

Es usual utilizar además "spent acid" de otras nitraciones, que tiene aproximadamente esta composición:

SO_4H_2 : 80-83%; H_2O : 14-17% y NO_3H : 3-0%.

Esta práctica tiene la ventaja de encauzar suavemente la reacción poniendo el compuesto orgánico en contacto: 1° con SO_4H_2 diluido y luego gradualmente con el NO_3H concentrado que es enviado al nitrador.

El uso de este ácido diluido está basado en el hecho de que la mezcla ácida tiene un calor específico pequeño, un calor de dilución alto comparado con el ácido diluido. Esto hace que el ácido diluido absorba rápidamente el calor desarrollado en la reacción y lo transfiera fácilmente al sistema de enfriamiento. Pero el empleo de masas grandes de ácido diluido que en sí no tienen capacidad nitrante, obliga a proveer medios para retirarlo del nitrador periódicamente, o utilizar un gran nitrador. Esto último es poco práctico. Sin embargo, se puede

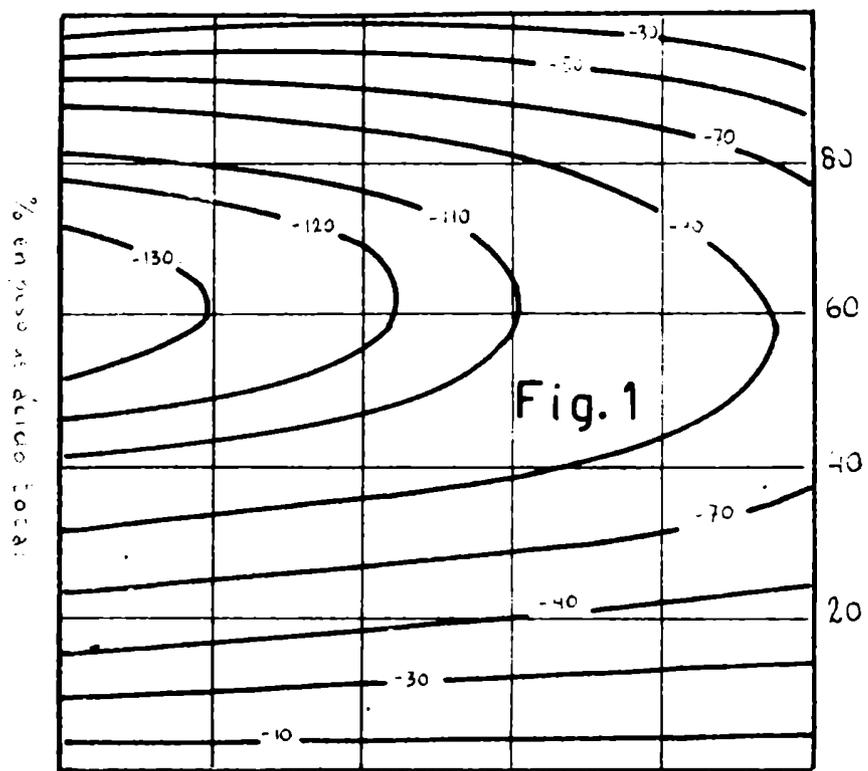
prescindir del ácido diluido, en caso de que se haya resuelto satisfactoriamente el problema del intercambio de calor. De esta forma se evita el problema del almacenamiento del ácido diluido y su retiro del nitrador.

El problema que se crea en este caso es el de la eliminación final del ácido agotado. En nuestro caso no usamos el ácido diluido.

La mezcla de los ácidos NO_3H y SO_4H_2 se realiza en un recipiente de fundición de hierro con camisa para circulación de agua, provisto de un agitador. Su capacidad es de 300 lts. La mezcla ácida enfriada a la temperatura necesaria se pasa a un tambor reforzado desde donde se la manda directamente al nitrador.

Utilizando el gráfico (fig. N° 1) desarrollado por McKinley y Mc Curdy (8) sobre propiedades térmicas de las mezclas ácidas de NO_3H y SO_4H_2 , se puede tener un método rápido para calcular el calor liberado en la mezcla. Las entalpías relativas de las mezclas de NO_3H , SO_4H_2 y H_2O figuran en dichas curvas siendo el eje de las X el porcentaje de NO_3H en ácido anhidro y el de las Y el porcentaje de ácido total.

Materiales que entran:	Ent.Rel.	Peso KGS.	Peso Lbs.	Calor BTU
SO_4H_2 98%	- 20	247,5	585	-11700
NO_3H 66%	- 85	144,5	342	<u>-29000</u>
				-40700
Salen:				
Mezcla ácida	- 86	392	927	-80000



% HNO_3 en ácido anhidro

Diagrama de Entalpías para mezclas acidas

En consecuencia el calor desarrollado al mezclar:

$$\frac{-80000 - (-40700)}{927} = 43,3 \text{ BTU/lb} = 24 \text{ Cal/kg}$$

De la misma tabla se saca el Calor Específico, con el cual se tiene el ascenso de temperatura de la mezcla:

$$\frac{43,3}{0,45} = 96^\circ \text{ F} \quad \Delta t = 96^\circ \text{ F}$$

que corresponde a 53° C , suponiendo que ambos ácidos se hallan a igual temperatura antes de la mezcla.

3° - Equipo de Nitración:

En el diseño del nitrador, hay que tomar en cuenta dos factores principales: 1°: liberación del calor desarrollado por la reacción; 2°: mezclado rápido de los reactantes, para evitar la alta concentración local de ácido nítrico, que podría conducir a la formación de polinitrocuerpos. O sea, hay que proveer buena refrigeración y agitación eficaz. La agitación se realiza en nuestro caso por un agitador que gira a 900 revoluciones por minuto accionado directamente por un motor de 2 HP con cojinete frontal. El nitrador (fig. N° 2 y 3) utilizado por nosotros es un recipiente de fundición de hierro de 460 lbs. de capacidad, de forma cónica, provisto de una tapa de acero abulada, con orificios para la vaina del termómetro, introducción de los reactantes, entrada y salida del serpentín de refrigeración y ventilación. El agitador es central, posee 2 juegos de paletas que actúan en la parte superior e inferior del nitrador, impulsando la masa en forma opuesta, es decir, las dos corrien-

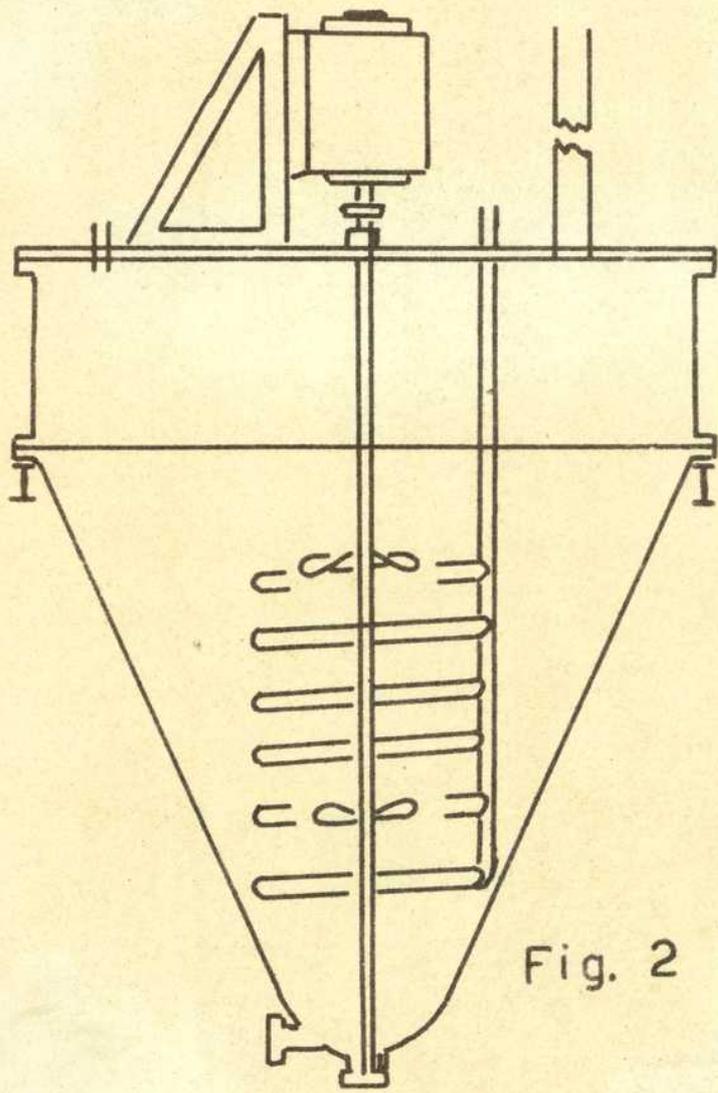
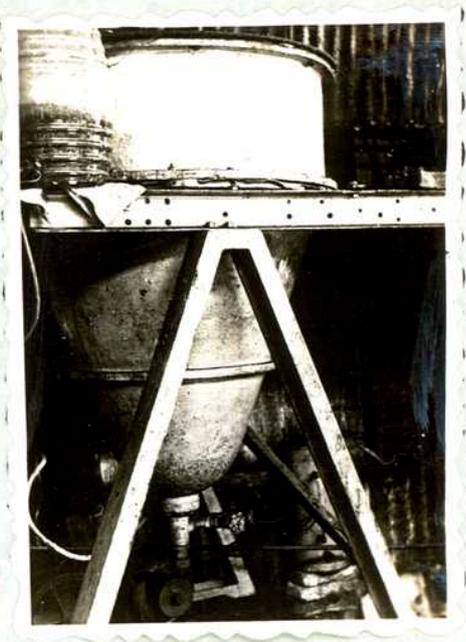


Fig. 2



tes de líquido chocan en el centro del nitrador, se desplazan hacia los costados y rebotan contra las paletas, todo lo cual hace que la agitación sea muy efectiva, siendo la diferencia de temperatura entre el punto donde entra la mezcla ácida y cualquier punto del líquido no mayor de 1° C. Es necesario tomar en cuenta la interferencia de la serpentina de enfriamiento en la agitación, dejando suficiente luz entre las espiras. La superficie total de la serpentina y el gasto de agua debe ser tal que la temperatura de la masa no pase en ningún caso de 50°C. A esta temperatura la reacción es prácticamente instantánea.

Asumiendo que el calor de nitración es independiente de la temperatura para el rango considerado se puede calcular la superficie de enfriamiento necesaria dadas la velocidad del agua circulante y su temperatura inicial. Es necesario determinar la cantidad de calor a quitar, y el coeficiente de transmisión de calor con el equipo propuesto.

El calor desprendido en el nitrador se debe a dos motivos: 1°) la acción del NO_2H sobre el tolueno es exotérmica; 2°) los cambios de concentración de la mezcla ácida.

El calor liberado en la formación de MNT considerando la formación de isómeros en la proporción ya dada es: tomamos Calor de nitración en KgCal/mol:

o-NT.....	25,3	
m-NT.....	29,4	
p-NT.....	33,7	(9)

Luego:

$$60/100 \times 25,3 = 15,4$$
$$4/100 \times 29,4 = 1,1$$
$$36/100 \times 33,7 = \underline{12,1}$$

28,6 Kcal/mol de tolueno

que equivale a 208 kcal/kg de tolueno tratado. Si se tratan 17 kg/hora se tiene: $208 \times 17 = \underline{3540}$ kcal/hora liberadas

Calor desarrollado por la dilución de la mezcla ácida a medida que progresa la reacción: Se puede calcular utilizando el gráfico de McKinley de las entalpías relativas de los ácidos mezcla.

Material que entra	Entalpía relativa	peso	Calor en BTU
ácido mezcla	- 86	110 lbs.	- 94,5
material que sale			
ácido extenuado	- 125	89 lbs.	- 111

luego: $111 - 94,5 = 16,5$ BTU que equivale a 4,15 Kcal/hora.

Como se ve, el efecto de dilución es muy pequeño en comparación con el calor de nitración.

Calor absorbido por el tolueno: se considerará todo el tolueno de la carga, ya que como hemos dicho, es el ácido el que se va agregando gradualmente. Tomando 20°C como temperatura del tolueno y 50°C la temperatura del ácido mezcla, siendo 0,44 el calor específico promedio del tolueno:

$$137000 \cdot 0,44 \cdot (50-20) = 1685/8 = 210 \text{ kcal/hora}$$

Calor absorbido por el ácido

$$50000 \cdot 0,46 \cdot (50-20) = 690 \text{ kcal/hora}$$

Calor perdido por radiación: Tomando un salto de temperatura entre la pared del nitrador y ambiente de 30°C, es según Stansel (10): 350 watt/m². Para el nitrador de sup. 2 m². es: 700 watts.

Luego la cantidad de calor que debe ser tomada por el serpentín de enfriamiento es:

$$3540 - (210 + 690 + 600) = 2.000 \text{ Kcal/hora}$$

700 watt equivale a 600 Kcal.

La temperatura del agua disponible para la refrigeración es de unos 15°C, como promedio de las registradas.

El serpentín mismo se recomienda construirlo de acero inoxidable aunque antes se prefería construirlos de plomo. Nosotros hemos utilizado el hierro directamente, que se comportó bien durante 10 operaciones, atacándose luego en una soldadura.

Constantes Físicas del Serpentín

Diámetro externo de la serpentina d_2	4,2 cm.
" interno " " " d_1	4,0 cm.
Area sec.interna.....	12,6 cm ² .
" superficial externa	13,2 cm ² /cm.
" " interna	12,5 cm ² /mm.
" " media	12,8 cm ² /cm.

Capacidad del tubo para una velocidad lineal

de 30 cm/seg (1 pie/seg).....1360 Kg/hora

Temperatura de entrada del agua 15° C

Kg. de agua utilizada por hora. $W = \frac{2000}{t-15}$ kg/hora

Velocidad lineal del agua..... V_n en cm/seg = 30 cm/seg.

$$\text{Número de Reynolds: } Re = \frac{V_n d_1 \rho}{\mu} = \frac{3.600 \times 0,13 \times 62,4}{2,61} = 11.000$$

Coefficiente de transmisión de calor de la mezcla ácida al agua.

Tenemos que considerar para ello que las resistencias térmicas para la transmisión del calor se deben al film de agua en el interior de la serpentina, a la pared del tubo y al film exterior al serpentín.

La relación que comprende a todos estos factores y al coeficiente general de transmisión es la siguiente:

$$\frac{1}{U \cdot A_m} = \frac{1}{h_i A_i} + \frac{X}{K_w A_w} + \frac{1}{h_e A_e}$$

donde U es el coeficiente general de transmisión de calor basado en el área media del tubo A_m .

A_i, A_e y A_w son el área interna, externa y media de transmisión de calor.

X es el espesor del tubo metálico

K_w es el coeficiente de conductividad térmica del metal.

h_i y h_e son los coeficientes de transmisión de los films interno y externo.

De estos términos, h_i y h_e son desconocidos y deben ser calculados.

Cálculo de h_i : (Coeficiente del film acuoso)

El valor de h_i puede obtenerse de la ecuación de Dittus-Boelter para la circulación de líquidos por caños rectos:

$$\frac{h_1 d_1}{k} = 0,0225 \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{0,4} \left(\frac{d_1 V_n P}{\mu} \right)^{0,8}$$

Como aquí tenemos un serpentín el coeficiente tendrá mayor valor, aplicándose según Mc Adams esta expresión:

$$h_1 (\text{serp.}) = h_1 (\text{caño recto}) \times \left(1 + 3,5 \frac{d_1}{d_h} \right)$$

En nuestro caso la serpentina actúa como refrigerante, luego el coeficiente de Prandtl debe ser 0,3 en vez de 0,4 (17).

Siendo:

k = conductividad térmica del agua: $0,340 \text{ Btu/h. ft.}^2 \text{ } ^\circ \text{F/ft.}$

d_h = diámetro mayor del serpentín = $40 \text{ cm.} = 1,3 \text{ ft.}$

V_n = velocidad del agua = $1 \text{ pie/seg} = 3600 \text{ ft/hora.}$

ρ = densidad = $62,4 \text{ lbs/ft}^3$

μ = viscosidad = $2,61 \text{ lbs/ft hora.}$

C = calor específico = $1,8 \text{ Btu/lb. } ^\circ \text{F}$

$$h_1 = \frac{0,340}{0,13} \times 0,0225 \left(\frac{1,8 \times 2,61}{0,34} \right)^{0,3} \left(\frac{0,13 \times 3600 \times 62,4}{2,61} \right)^{0,8} \left(1 + 3,5 \frac{0,13}{1,3} \right)$$

$$h_1 = 0,0589 \times 2,199 \times 1733 \times 1,35 = 302 \text{ Btu h.ft.}^2 \text{ } ^\circ \text{F}$$

Cálculo de h_2 :

Para el cálculo del coeficiente del film externo nos encontramos con la necesidad de asumir un valor, dado que la teoría sobre los factores que influyen sobre este coeficiente no ha recibido mayor atención. Podemos asumir para h_2 un valor de $\frac{h_1}{4}$, o sea $75 \text{ Btu/h.ft.}^2 \text{ } ^\circ \text{F}$.

Coefficiente total de transmisión:

Se calcula conociendo los dos coeficientes anteriores y la resistencia térmica de la pared

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + \frac{X_w}{k_w}$$

siendo X_w = espesor de la pared del tubo en ft y k_w = conductividad del material de que está construido el tubo en $\text{Btu/h.ft}^2\text{°F/ft}$
 k_w para acero común = 26

luego
$$\frac{1}{U} = \frac{1}{302} + \frac{1}{75} + \frac{0,0066}{26}$$

$$U = 180 \text{ Btu/h. ft}^2\text{° F} = 270 \text{ Cal/h.m}^2\text{°C.}$$

Cálculo de la longitud de tubo necesaria

La fórmula a aplicar para ello es la siguiente:

$A = \frac{Q}{U \cdot t_m}$, siendo Q como vimos anteriormente: aproximadamente 2000 KCal

tomando como valor de U uno más bajo, para englobar dentro del coeficiente los efectos de la corrosión que no habíamos tomado en cuenta. Será $U = 200$; t_m es la temperatura logarítmica media, igual a:

$$t_m = \frac{(50-15) - (50-t)}{2,3 \log \frac{(50-15)}{(50-t)}} = \frac{t - 15}{2,3 \log \frac{35}{(50-t)}} = 26,8\text{°C}$$

tomando 30° como la temperatura de salida del agua; luego:

$$A = \frac{2.000}{200 \times 26,8} = 0,374 \text{ m}^2 = 3740 \text{ cm}^2.$$

$$\frac{3740}{12,8} = 292 \text{ cm.} = 3 \text{ m.}$$

El largo de la serpentina debe ser entonces de 3 metros, y más las prolongaciones no efectivas, en total 5 metros.

4° - Separación de los nitrocompuestos del ácido extenuado.

Una vez terminada la nitración, es menester separar los nitrocompuestos del "spent acid"; para ello basta detener la agitación y dejar reposar 30 minutos. La mezcla se separa en dos capas en razón de su diferente densidad. El m-NT tiene densidad 1,15 g/cm³ y el ácido extenuado 1,65.

Pasados los 30 minutos, se abre la válvula de descarga del nitrador y se envía el ácido a un recipiente de gres capaz de recibir dos cargas. El ácido agotado se neutraliza con lechada de cal.

En las grandes instalaciones se recupera el ácido sulfúrico del ácido agotado.

Una vez descargado el ácido, se descarga el MNT a un tanque intermediario o se bombea al lavador, según la conveniencia.

5° - Lavado de los nitrocompuestos

El producto de la nitración obtenido después de la separación efectuada contiene aproximadamente un 96,6 % de MNT,

nitro cresol.....	1,1 %
parafinas.....	0,6 %
SO ₄ H ₂	0,8 %
tolueno	0,6 %
H ₂ O	0,3 %

Del análisis anterior surge la necesidad de eli-

minar la acidez proveniente del SO_4H_2 y del nitrocresol.

Se efectuará, primero un lavado con agua para eliminar la acidez proveniente del SO_4H_2 . Se efectúa luego un lavado con solución de CO_3Na_2 al 5% para eliminar el nitrocresol y el resto de SO_4H_2 .

Finalmente se realiza un lavado con agua para eliminar el álcali remanente del paso anterior.

Estas operaciones se efectúan en un recipiente cilíndrico de fondo cónico de 750 l. de capacidad.

Por el fondo del cono penetra un caño (a través de un prensa estopa) que nos permite sacar la capa superior.

Dicho caño está previsto de una llave de paso, utilizándose una pulgada como diámetro de trabajo. Se provee además un agitador de una sola paleta de 12 por 7 cms. que gira a unas 1400 rev. por min.

Dicho agitador va fijo al borde del recipiente.

La operación se realiza del siguiente modo:

Se bombea primero el agua en la cantidad necesaria: 100 litros en nuestro caso. Se pone en marcha el agitador y se bombea el MNT, se agita luego medio minuto más y se deja reposar diez minutos. Se separa el agua y se bombea la solución de CO_3Na_2 al 5% que se ha calentado previamente a 50°C .

Este lavado en caliente favorece la separación posterior del MNT que tiende a emulsionarse con el líquido alcalino.

Se deja reposar ahora unos veinte minutos, se separa el líquido de lavado y se bombea el agua para el lavado final. Finalizado éste se envía el MNT lavado a los tambores de almacenamiento de MNT lavado. Estos son 2 de 400 litros de capacidad cada uno.

En estos lavados se pierde 0,7 % de MNT, por lo cual restan por carga 198,5 kgs. de MNT.

6° - Separación de los isómeros.

Como ya hemos visto, los tres isómeros tienen puntos de ebullición y fusión suficientemente alejados entre sí como para intentar su separación por combinación de la destilación y cristalización.

La destilación como medio de separación se basa en la diferencia de las presiones de vapor de los componentes de la mezcla a una dada temperatura. Observando el gráfico de las presiones en función de las temperaturas se ve que las curvas del m-NT y p-NT están muy cercanas a cualquier temperatura, y bastante debajo de la curva del o-NT. Se ve que por destilación será posible separar el o-NT de la mezcla de los otros dos isómeros en gran proporción.

Este residuo compuesto de m y p-NT y algo de o-NT se puede enfriar separándose así cristales de p-NT.

Queda delineado así el procedimiento de separación: se destila el MNT lavado a presión reducida en un destilador discontinuo, donde se separa primero el agua, tolueno y

parafinas, pasa luego la fracción de o-NT hasta que enfriando la mezcla residual se depositan cristales de p-NT, que se filtran. Las aguas madres se acumulan y destilan hasta que la concentración de polinitro derivados aumente a más de 20%.

Consideramos de gran interés sin embargo, efectuar la destilación de los tres isómeros en forma continua. Se hace necesario eliminar las impurezas volátiles y separar el MNT de los polinitro derivados debido a que estos últimos podrían concentrarse peligrosamente en el rehervidor, en este caso de destilación continua.

Por lo tanto resultará conveniente hacer una destilación rápida de los MNT en un destilador discontinuo donde destilarían: 1° las impurezas volátiles; 2° los MNT, quedando el residuo de los polinitro derivados. Ahora es factible, con los MNT que ha pasado practicamente puro, alimentar una columna de destilación continua, con la cual podremos separar los tres isómeros entre sí.

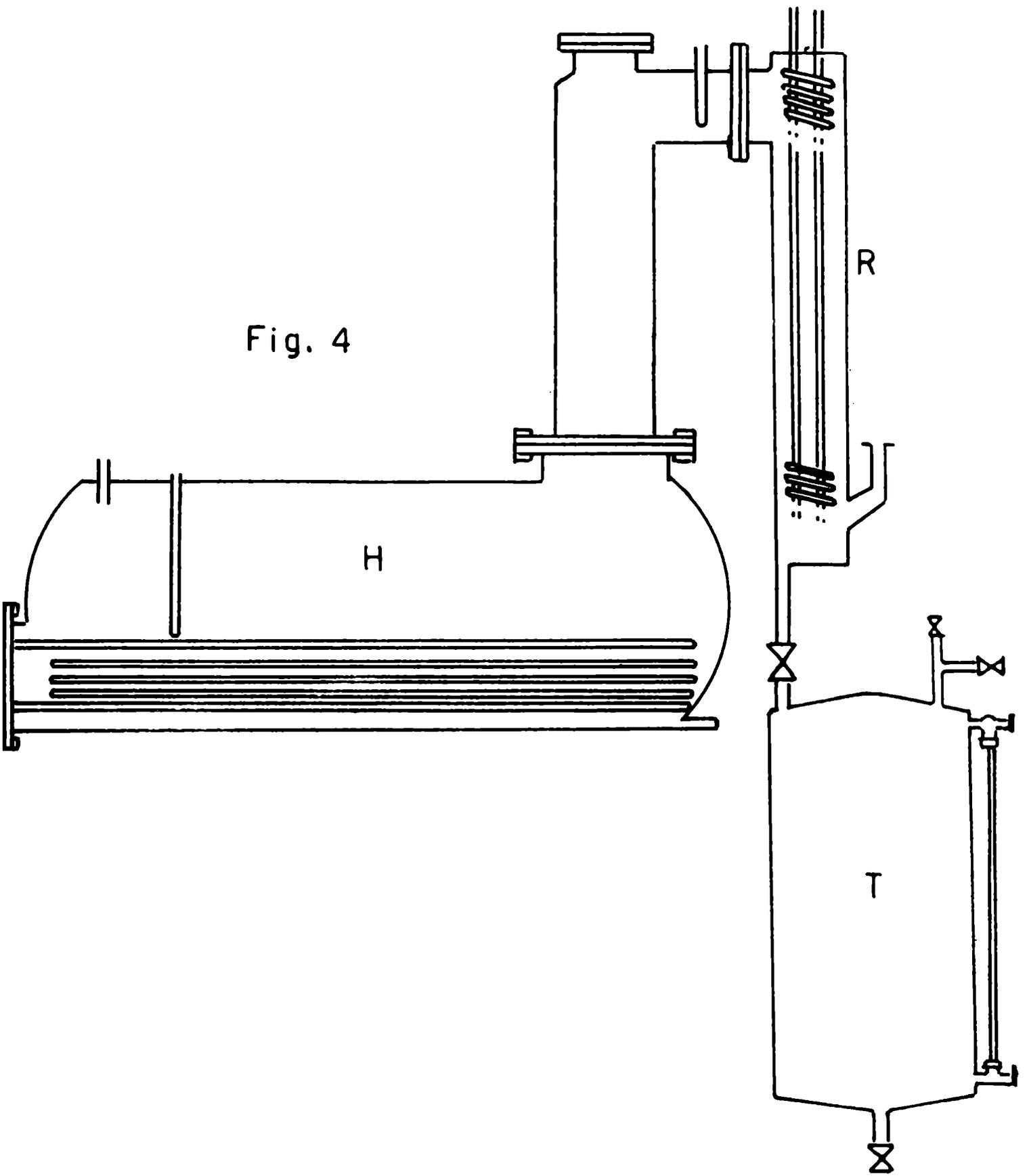
Destilador discontinuo (fig. N° 4)

El equipo para la destilación discontinua consiste en un evaporador cilíndrico horizontal con un haz de tubos interno, para efectuar el calentamiento, un condensador y los recipientes y accesorios necesarios para recoger las distintas fracciones y efectuar el vacío.

Sus dimensiones se calcularán a continuación.

Como la mezcla de isómeros contiene cierto por-

Fig. 4



centaje de polinitroderivados, no conviene llevarla a ebullición a la presión atmosférica, se operará a presión reducida tratando de conservar la temperatura debajo de los 120° . Primero, se destilarán las fracciones livianas, luego el MNT interrumpiéndose la destilación una vez destilados $4/5$ de la mezcla. El residuo se envía a un recipiente donde se juntará con los residuos provenientes de las demás destilaciones. Estos residuos se someten a una nueva destilación, recogiendo otra vez los primeros $4/5$, desechándose el $1/5$ restante. En realidad la cantidad de residuo que se desecha depende de la concentración de polinitroderivados. Por lo tanto esta operación debe ser controlada.

Observando el gráfico (p:t) (fig. 5) se ve que a 120°C , se puede estimar la presión de vapor para los 3 isómeros, en 32 mm. de Hg.

Pero para cualquier punto en el interior del líquido se suma a la presión de vapor, la presión hidrostática correspondiente a la altura entre dicho punto y la superficie. A una mayor presión corresponde una mayor temperatura de ebullición. Siendo el máximo permisible 120° , se tendrá en la superficie una presión menor de 32 mm. de Hg.

No es conveniente que la presión sea menor de 10 mm. Hg, debido a las dificultades prácticas para mantenerla estable en esa cifra. Una altura de 22 mm. de Hg corresponde aproximadamente a unos 25 cm. de MNT a 120°C .

Luego esta es la profundidad máxima de MNT per-

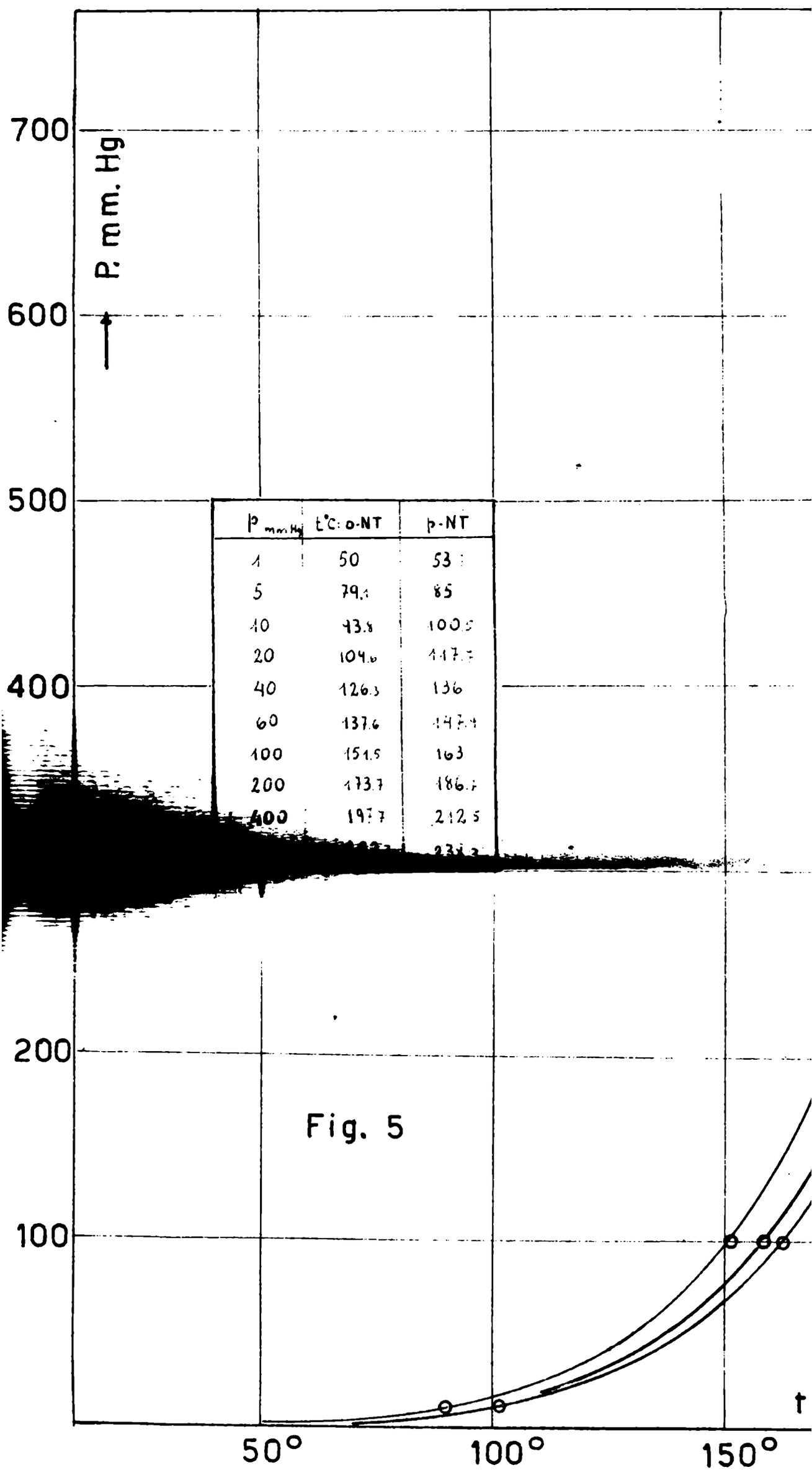
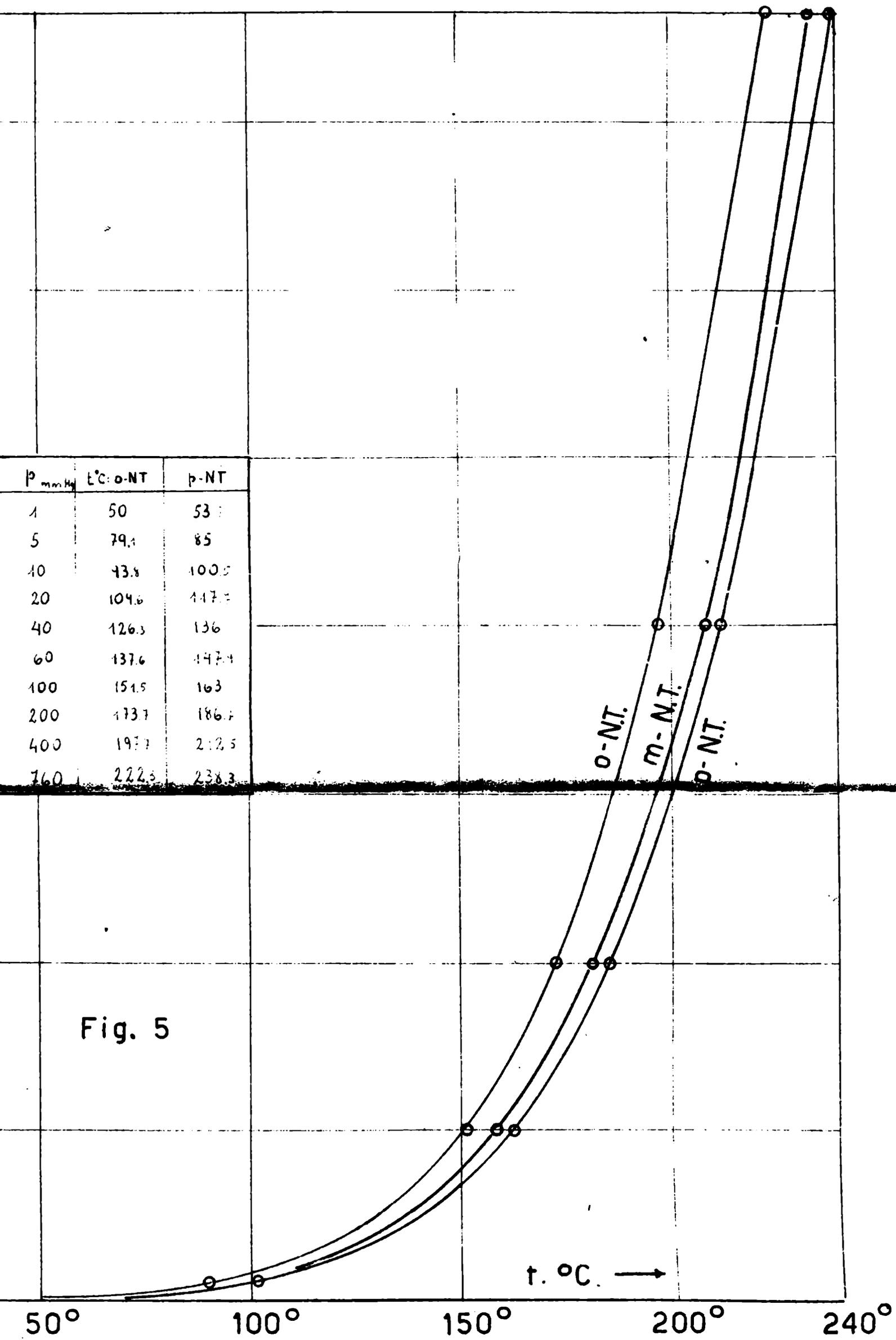


Fig. 5

p mm.Hg	$t^{\circ}\text{C}:$ o-NT	p-NT
1	50	53
5	79.4	85
40	113.8	100.5
20	104.6	117.5
40	126.3	136
60	137.6	147.4
100	151.5	163
200	173.7	186.7
400	197.7	212.5
760	222.3	238.3



misible, para tener en el interior del líquido una temperatura máxima de 120°C.

Si se destilan 250 Kg. diarios, se puede utilizar un recipiente con una capacidad útil de 150 kg. operando así: se cargan 150 kg. y una vez destilados 100 kg. se cargan los 100 kgs. restantes.

150 kgs. corresponden aproximadamente a 130 ls (densidad 1,13), si consideramos $2/3V$: 130 ls, es V : 200 ls. Un recipiente de 200 ls., cilíndrico tiene estas medidas: diámetro: 46 cms. longitud 120 cm. Cuando dicho hervidor está cargado con 150 kgs. de MNT su nivel alcanza a 25 cms. (11).

El calentamiento a vapor se efectúa por medio de un haz de tubos cuyo número calcularemos luego. La cantidad de calor requerida para esta destilación es la siguiente:

Para la destilación mayor: 250 kg. diarios corresponden a:

$$250 \text{ kgs.} \times 7,3 \text{ moles/kg: } 1825 \text{ moles}$$

Siendo calor latente de vaporización 11,9 Cal/mol

$$1825 \times 11,9: 21700 \text{ Cal}$$

Para 8 horas de destilación significa: $21700/8$: 2720 Cal/hora que equivalen a 3,15 Kw/h. Para la destilación menor se tendrá análogamente 2450 Cal/h.

Transmisión del calor. Superficie de calefacción necesaria.

Para líquidos que hierven a presión reducida los datos no son muy precisos, pero los coeficientes son mucho menores. Adoptaremos $\frac{1}{2}$ U calculado = 135 Cal/hr.m²°C.

luego:

$$\text{Area} = \frac{2700}{10 \times 135} = 2 \text{ m}^2. \quad \Delta t = 10^\circ\text{C}.$$

Siendo 10 la diferencia de temperatura entre la mezcla y el vapor de calefacción que en ningún momento se permite pasar de 130°C.

Utilizando tubos de 3/4" de diámetro exterior 2,35 cm. se tiene:

área exterior por metro de tubo: 0,0745 m²/m, luego para 2 m². de sup. de transmisión son necesarios 27 mts. de tubo.

Para calentar el líquido de 15 a 115°C se requiere inicialmente:

$$150 \times 100 \times 0,34 = 5100 \text{ Cal.}$$

Para calcular la cantidad de calor cedida, tomamos el coeficiente de transmisión 135 Cal/hr. m².°C; la diferencia de temperatura media de 60°C, siendo la temperatura del vapor 130°C.

Luego: $135 \times 2 \times 60 = 16.200 \text{ Cal./hora.}$

O sea, la cantidad de calor entregada por hora es tres veces la requerida, pudiendo calentarse el líquido, al iniciar la destilación, en media hora.

Cálculo del condensador para el destilador discontinuo:

Como hemos visto anteriormente la cantidad de calor a suministrar en el hervidor era 2700 Cal, para una producción diaria de 200 kgs. de MNT. Es necesario que el condensador tenga capacidad para absorber esa cantidad de calor. Tomemos la temperatura de entrada del agua: 15°C, la temperatura de sali-

da será: $15 + \frac{2720}{550} = 20^{\circ}\text{C}$

550 es la cantidad de agua circulante por hora en Kgs, aproximada.

Como el vapor de MNT está a una temp. de 92°C , y no considerando enfriamiento en el condensador, se tiene que:

$t = 92 - 17,5 = 74,5$; siendo 17,5 el promedio de temp. del agua. Luego el área de transmisión es:

$$\frac{2720}{135 \times 74,5} = 0,25 \text{ m}^2. \text{ que corresponde en tubo de } 3/8$$

a una longitud de 4,5 metros.

Enfriador: Pero ahora tenemos que enfriar el MNT de 92°C a 25°C , temperatura adecuada para su almacenaje. La cantidad de calor a quitar es:

$32 \text{ kgs/hora. } (92-25) \cdot 0,34 = 730 \text{ Cal/hora}$, que es más o menos la cuarta parte del calor a quitar en el condensador, para lo cual consideramos un 50 % más de superficie de transmisión lo que equivale a 2,5 metros de tubo adicional.

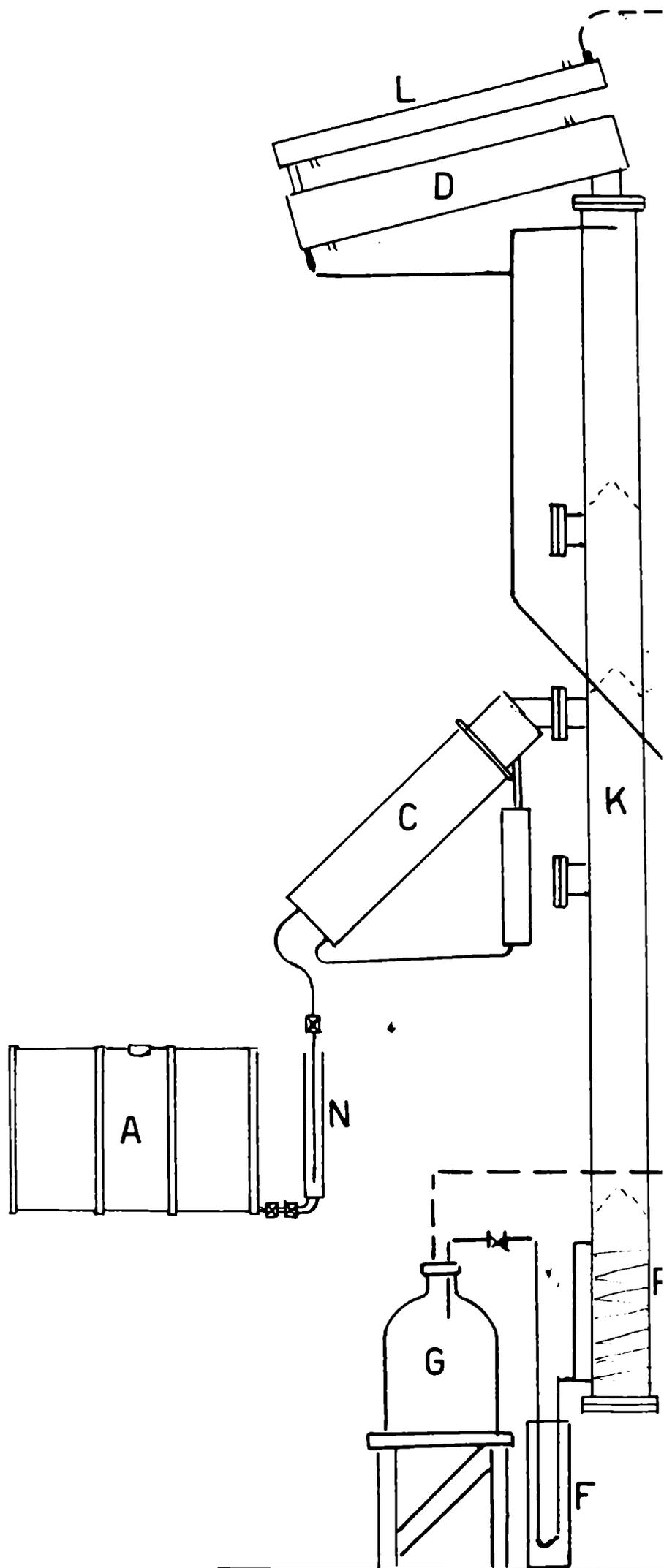
Equipo: El quipo para la destilación discontinua constará según lo dicho del hervidor horizontal cilíndrico de 46 por 120, con una serpentina interna de 2 m². de sup.aprox., una conexión al condensador de un solo pasaje, de 6 tubos de 3/8" (uno más que el cálculo). Las conexiones son amplias para evitar las caídas de presión.

FRACCIONAMIENTO DE LOS ISOMEROS

La separación de los tres isómeros entre sí se realiza por medio de una destilación continua. El equipo (figs.6) consiste de una columna rellena de anillos Raschig de altura equivalente a una de 22 platos de burbujeo. Dicho número de platos se obtiene aplicando el método de McCabe-Thiele. Para ello es necesario conocer las presiones de vapor de los componentes puros a varias temperaturas y asumir que la mezcla cumple las leyes de Raoult. En realidad el método gráfico de McCabe-Thiele se aplica a sistemas binarios y aquí tenemos un sistema ternario pero para los fines prácticos y en particular en este caso en que las curvas p.t. del m.y p. están prácticamente juntas y separadas a su vez del o para todo el rango de t. considerado, trataremos la mezcla como si fuera un sistema de dos componentes. Además Feuske (12) desarrolló una ecuación para calcular el número de platos necesarios, a reflujo total para condiciones en que la volatilidad relativa no se altera substancialmente a lo largo de la columna. Es decir es constante para un rango dado de temperaturas. La volatilidad relativa del o- al p- y del o- de m- es muy semejante, por lo cual se puede, para los fines prácticos, considerar la mezcla como binaria y utilizar el método gráfico de McCabe-Thiele.

Es necesario ante todo conocer las presiones de vapor en función de la temperatura. Stull publicó en el IEC (13) dichos datos.

Como esta curva que se obtiene no nos permite



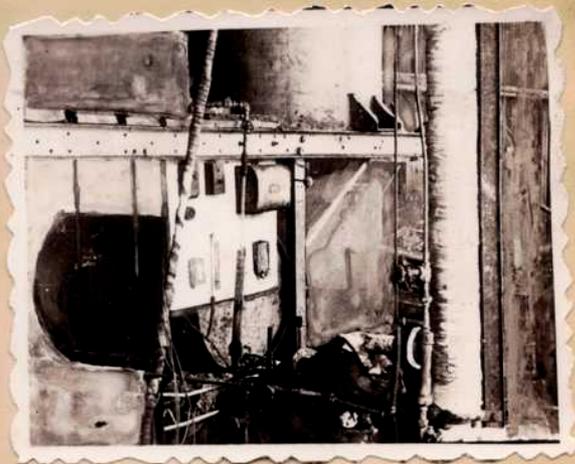
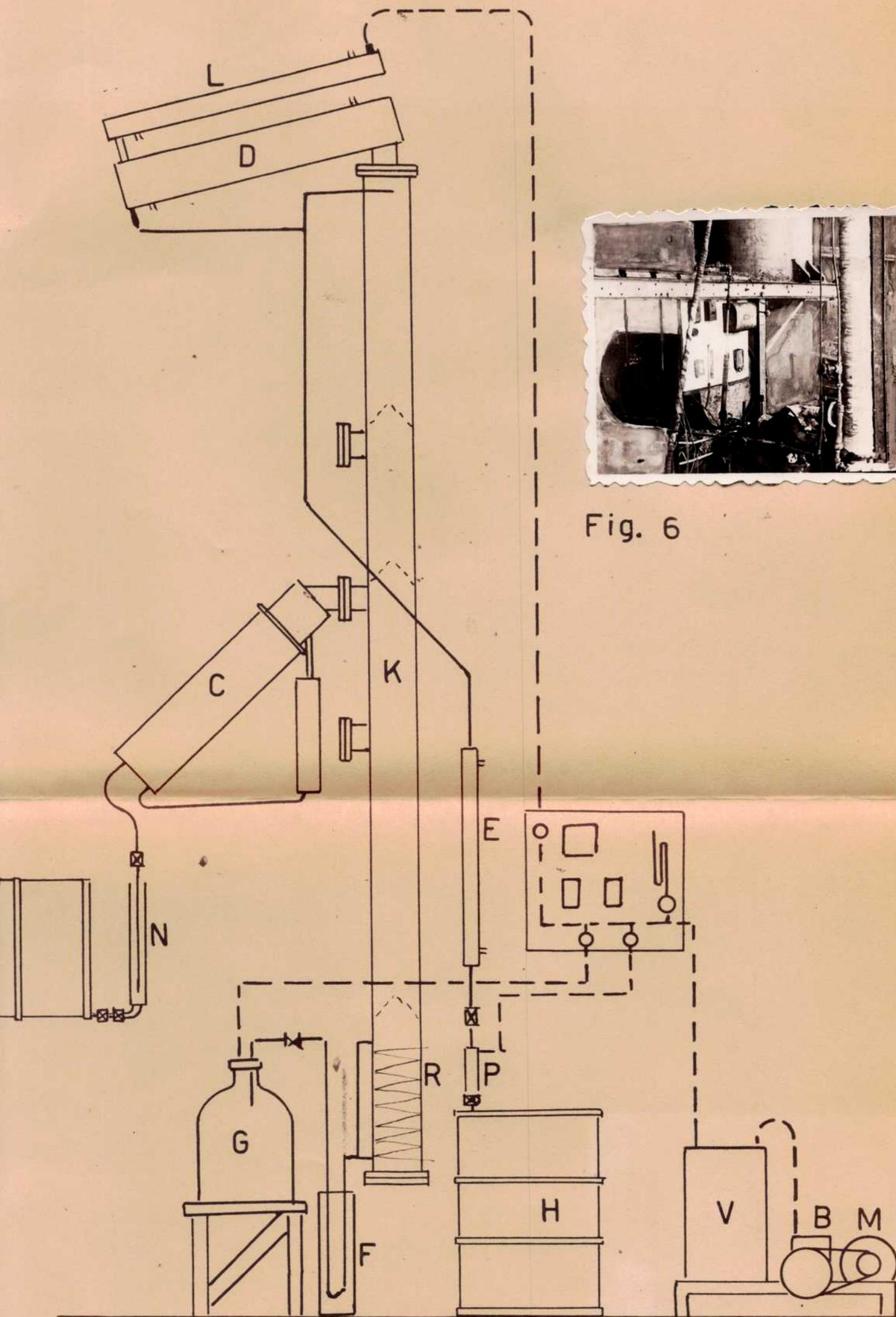


Fig. 6

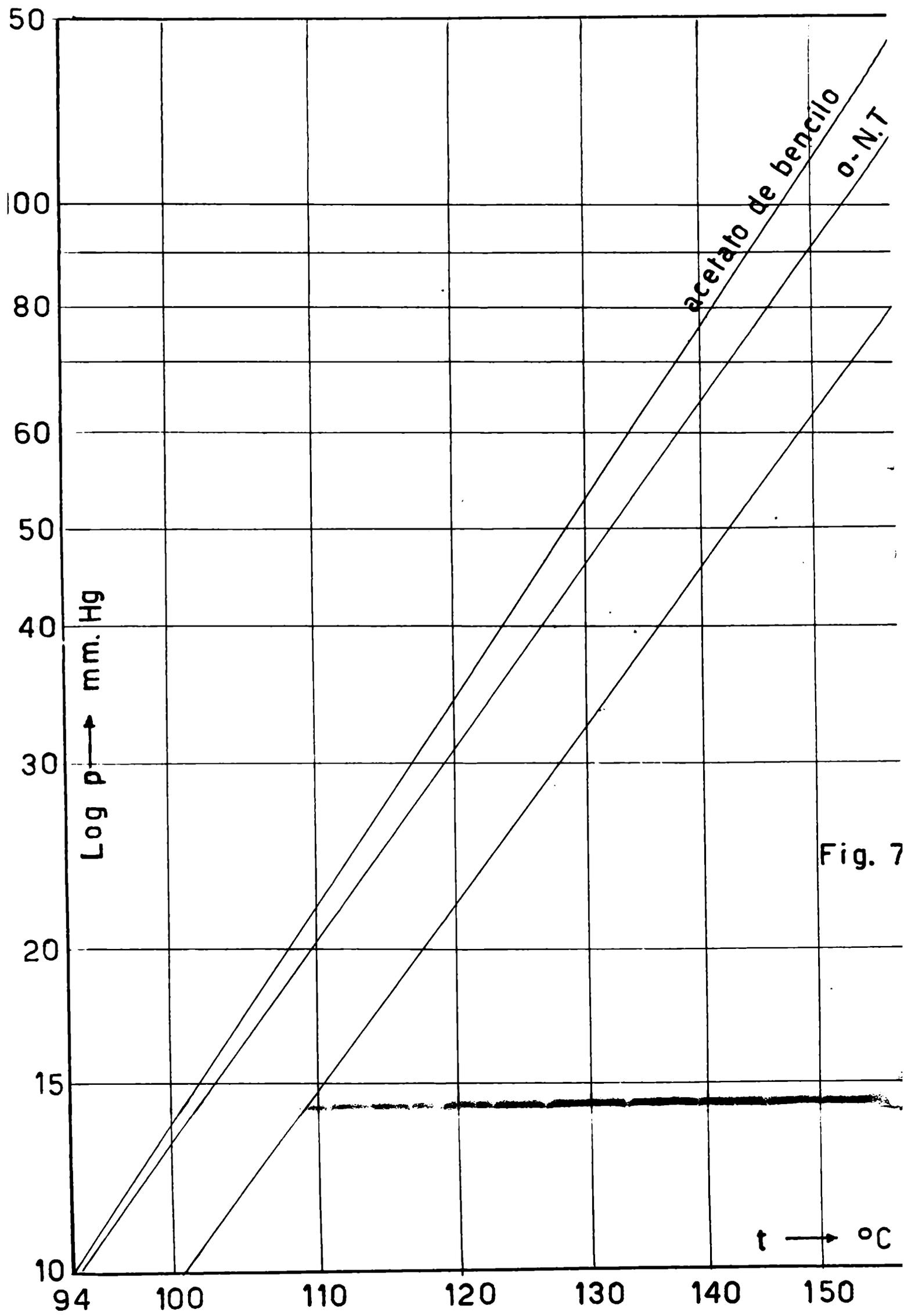


Fig. 7

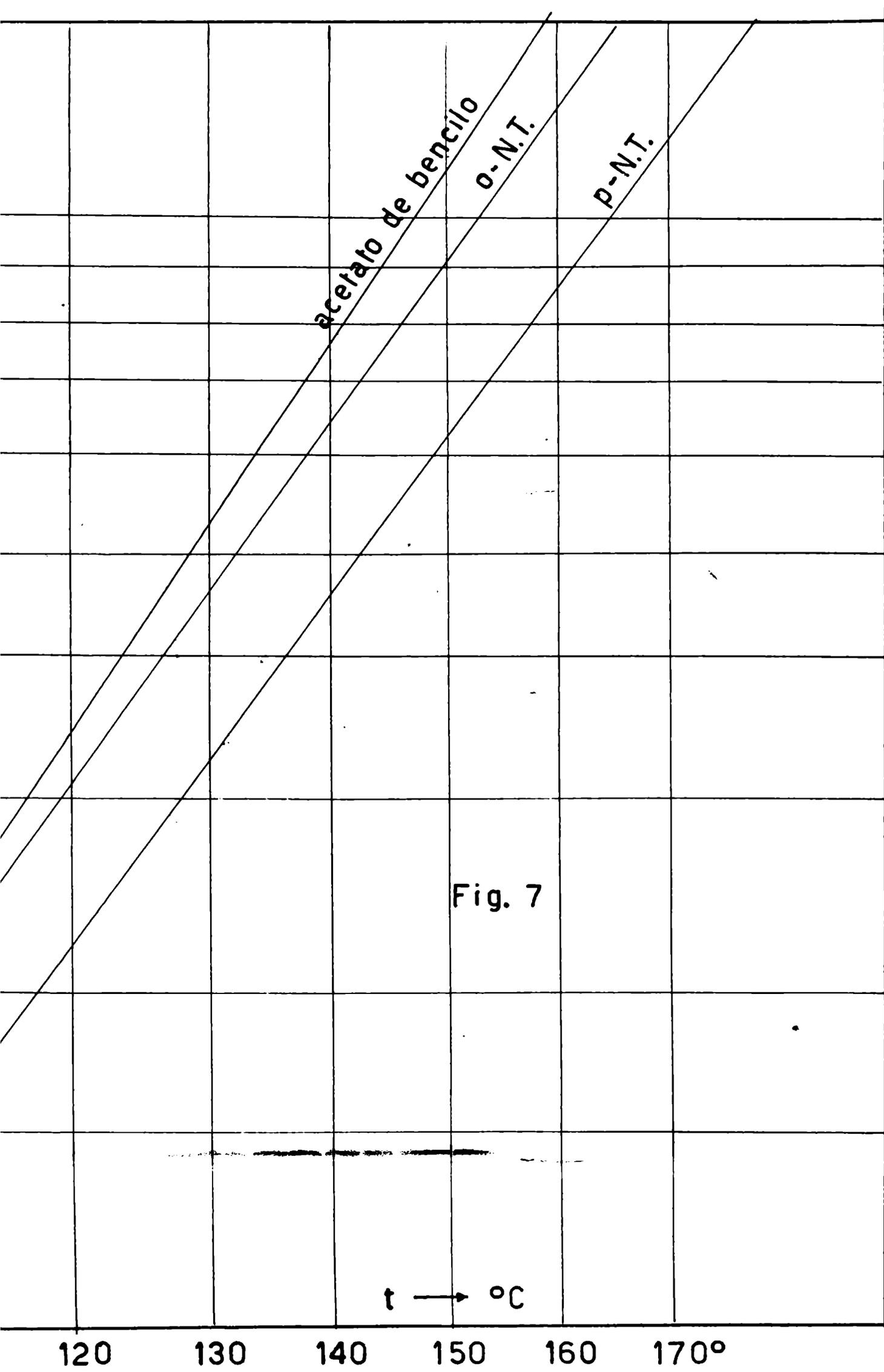


Fig. 7

construir la curva de ebullición o de equilibrio con exactitud por estar las curvas muy juntas, conviene utilizar el diagrama $\ln p: f(T)$ (fig. 7).

Con este gráfico se puede construir fácilmente la curva de equilibrio (fig. 8), aplicando la ley de Raoult para calcular los valores de x e y .

Calcularemos el número de platos en base a los datos que incluimos en el siguiente balance material.

	Aliment.		Destil.		Residuo	
	moles	%	moles	%	moles	%
orto	60	60	57,6	96	2,4	6
para	36	36	1,2	2	34,8	87
meta	4	4	1,2	2	2,8	7
	<hr/>		<hr/>		<hr/>	
	100	100	60	100	40	100

Determinaremos el peso del destilado y del residuo que se obtiene por hora para una alimentación de 10 Kg/h. Esto significa destilar los 960 Kg. de MNT en 96 horas.

Es D : peso del destilado en Kg/h.

w : peso del residuo en Kg/h.

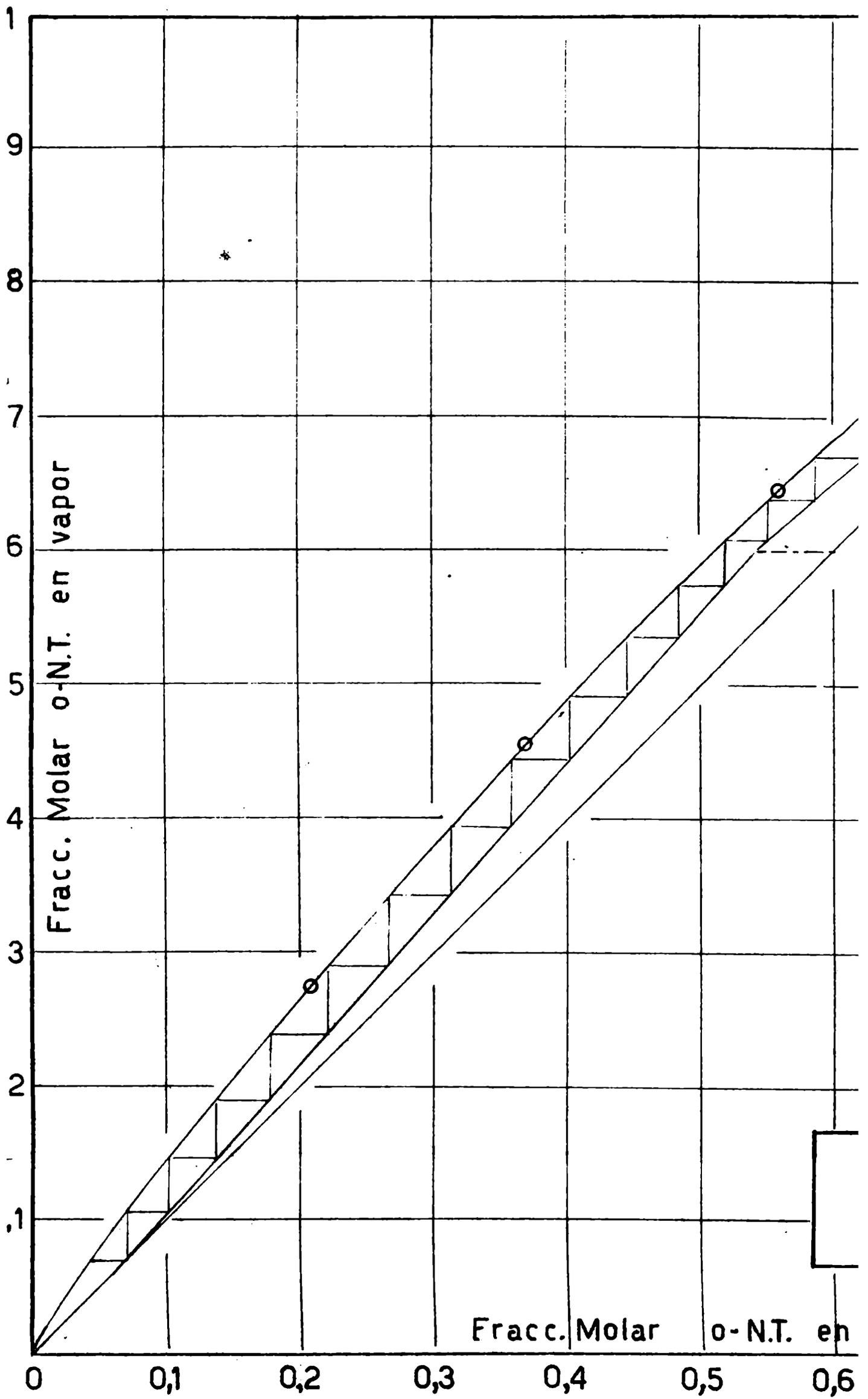
$$10 : D + W$$

$$10.0,6 : D.0,96 + W.0,06$$

$$\therefore W:4 \text{ y } D:6$$

siendo $x_f = 0.60$ $x_d = 0.96$ y $x_w = 0.06$

Como alimentamos la columna con vapor saturado la línea de operaciones es horizontal.



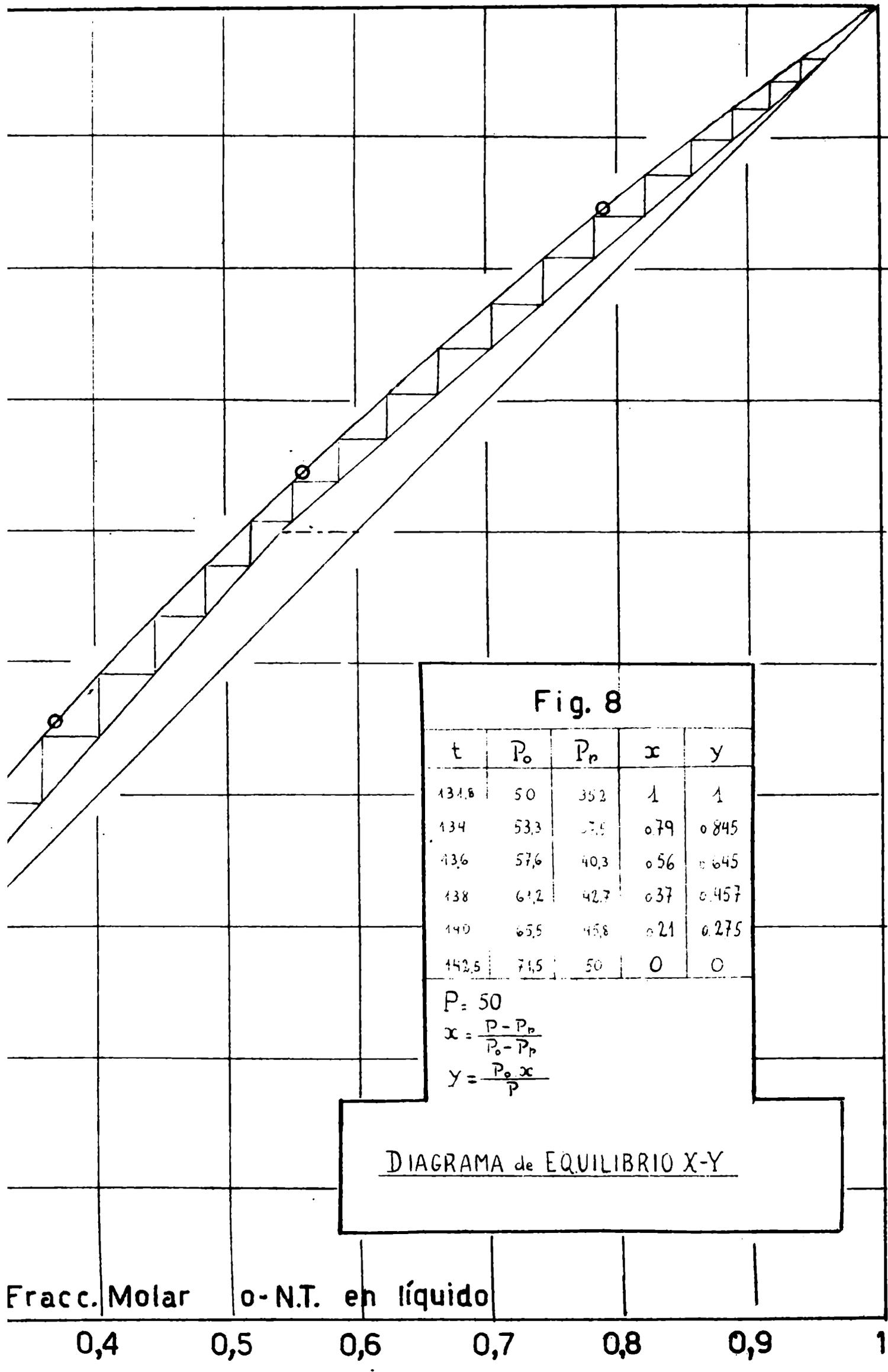


Fig. 8

t	P _o	P _p	x	y
131,8	50	35,2	1	1
134	53,3	37,5	0,79	0,845
136	57,6	40,3	0,56	0,645
138	61,2	42,7	0,37	0,457
140	65,5	45,8	0,21	0,275
142,5	71,5	50	0	0

$P = 50$
 $x = \frac{P - P_p}{P_o - P_p}$
 $y = \frac{P_o \cdot x}{P}$

DIAGRAMA de EQUILIBRIO X-Y

Fracc. Molar o-N.T. en líquido

0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1

Cálculo de la línea de operaciones superior $y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_d}{R+1}$

Como $\frac{x_d}{R+1}$ es la ordenada en el origen es $\frac{0.96}{6+1} = 0.14$ siendo R:6 relac. de refl.

Por cálculo la relación de reflujo mínima es:

$$R' = \frac{x_d - y'}{y' - x_f} = \frac{0.96 - 0.685}{0.685 - 0.6} = 3.24$$

Tomando un amplio margen de seguridad, adoptamos 6.

Conociendo la ordenada en el origen de la línea de operaciones superior, el trazado de la línea q y el valor de x_w podemos construir el gráfico que nos da 22 platos, para el valor dado de R. Si R fuera mayor el número de platos disminuiría, pero es evidente que el volumen de vapor en la columna aumentaría, lo cual implica aumentar el diámetro de la columna y además el consumo de energía.

El relleno de la columna consiste en anillos de Raschig, de 10 mm. de diámetro interno, 15 de diámetro externo y 15 de altura.

Para columnas rellenas es necesario calcular el HETP o altura equivalente a un plato teórico, según Morton (14).

$$\text{HETP} = \frac{CV}{S}$$

siendo V: volumen del espacio vapor, S: superficie del relleno y C: cte. de proporcionalidad; o sea la eficiencia de la columna está relacionada al espacio libre y a la superficie por la

cual refluye el líquido.

En nuestro caso da 10, lo cual implica una columna de 2,20m. de relleno y tomando un margen de seguridad tendríamos 3 m. de relleno.

Para el cálculo del HETP se tienen muy pocos datos para este tipo de columnas, ya que la mayoría de datos publicados se refieren a columnas comerciales o de laboratorio.

Cálculo del diámetro de la columna.

Siendo R:6, la temperatura en la parte superior de la columna: 118°, la presión: 35 mm.

En esas condiciones 1 mol de vapor ocupa:

$$V = \frac{V_0 P_0}{T_0} \cdot \frac{T}{P} = \frac{22400.760}{273} \cdot \frac{391}{35} = 695 \text{ l.}$$

Siendo la alimentación de 10 kg/h, o sea 73 moles/h, se producen 43,8 mol/h de destilado. La cantidad de líquido que refluye en la parte superior de la columna es:

$$L_n = 6 \cdot D = 6 \cdot 43,8 = 262,8 \text{ mol/h.}$$

La cantidad de vapor en la parte superior de la columna es:

$$V_n = 7 \cdot D = 7 \cdot 43,8 = 306,6 \text{ mol/h.}$$

El flujo de vapor es:

$$\frac{695 + 306,6}{3600} = 59,3 \text{ l/seg.}$$

Para una velocidad de los vapores de 1,2 m/seg., que es la velocidad adecuada para una columna que trabaje a unos 40 mm. de Hg, en promedio, se tiene el área requerida es de 495 cm². de:

$$\frac{59,300}{120} = 495 \text{ cm}^2.$$

que corresponde a un diámetro de 25 cms.

Requerimientos caloríficos:

Cantidad de calor a suministrar en la base de la columna o rehervidor:

$$306,6 \times 11,9 \times 1,16 \times 10^{-3} = 4,23 \text{ Kwh}$$

Cantidad de calor a suministrar en el hervidor o vaporizador:

$$73 \times 11,9 \times 1,16 \times 10^{-3} = 1 \text{ Kwh};$$

o sea 1 Kwh para vaporizar los 10 Kg/hora o 73 moles/h de alimentación.

Intercambiadores de calor en la unidad y dispositivos auxiliares necesarios.

Estos son: (ver figura N° 6)

- 1°: un calefactor para llevar el líquido a destilar a la temperatura de entrada a la columna. (C)
- 2°: un condensador total para los vapores de o-NT (d)
- 3°: un enfriador para el destilado o-NT (e)
- 4°: un enfriador para la cola o residuo (f)
- 5°: un rehervidor para vaporizar el reflujo en la base de la columna (R)

- - -

1° - El requerimiento calorífico del calefactor de entrada se calcula teniendo en cuenta la alimentación horaria y conociendo la temperatura de entrada a la columna, aprox. 130°.

$$\text{Es: } (130 - 20) \cdot 10 \text{ Kg/h. } 0,34 \text{ cal/g. } 1,16 \times 10^{-3} = 0,45 \text{ Kwh}$$

o sea, este calefactor debe suministrar:

$0,45 + 1 = 1,45 \text{ Kwh}$; más un 50 % adicional para compensar las pérdidas, se tiene $1,45 + 0,72 = 2,2 \text{ Kwh}$.

2° Cálculo del condensador:

La cantidad de vapor a condensar para R:6 es 306 moles/hora

$$306 \times 11,9 = 3600 \text{ Cal/hora a quitar}$$

El coeficiente de transmisión para el condensador debe considerarse a partir de los coeficientes de los 2 films, uno debido al agua y el otro al o-NT. Debido a los caudales muy pequeños en el condensador y enfriador, los coeficientes son muy bajos.

Para el cálculo tomaremos como vimos un coeficiente total de 135 C al/m²h°C lo que nos da un área de transmisión de:

$$\frac{3.600}{135 \cdot t} = \frac{3.600}{135 \cdot (117-18)} = 0,27 \text{ m}^2.$$

siendo 18 el promedio de temperatura del agua, sale de:

t ent: 15°

$$\text{Caudal hor: } 540 \text{ Kg} \quad \therefore \text{ t sal.} = 15 + \frac{3600}{540} = 21 \quad \therefore \text{ t prom.} =$$

$$\frac{15 + 21}{2} = 18$$

Este dato: 0,27 m²., equivale en tubo de 3/8" a 5,8 m, es decir que con 6 tubos de un metro de largo se tiene el condensador adecuado.

3° - Para el enfriador del destilado se debe considerar un salto de temperatura de 117 a 25°C antes de ir al recipiente del o-NT.

La cantidad de calor a quitar es:

$$q: 0,34 \cdot (117-25)6: 188 \text{ Cal/h.}$$

En este caso el coeficiente es mucho menor aún. Asumiremos un coef. tres veces menor o sea 50 Cal/m² h°C

T entrada del agua: 15°C

caudal agua horario: 150 kg.

T salida: $15 + \frac{188}{150} = 16,2$

t entrada del o-NT: 117

t salida: 25°C

$$\ln = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2,30 \log \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} = 39^\circ \quad \frac{t_1}{t_2}$$

$$\text{Area} = \frac{188}{50,39} \hat{=} 0,1 \text{ m}^2.$$

que corresponde en tubo de 3/8" a un trazo de 2 m. de largo.

4° - Las colas con el p-NT también deben enfriarse, pero manteniéndose sobre la temperatura de cristalización, más o menos 45°.

Este enfriamiento puede hacerse por el aire directamente.

5° - Hervidor para la base de la columna o rehervidor.

En este caso el rehervidor forma parte integral de la columna. Simplemente se ha envuelto la base de la columna en una resistencia eléctrica en una extensión de 30 cm. Esta resistencia debe suministrar 4.23 Kwh al rehervidor, más un 50% adicional para las pérdidas se tiene aproximadamente 6 Kwh.

PROCESO DE CRISTALIZACION

Como cola de la destilación continua se obtienen 4 Kgs/h de un líquido compuesto por 87% p-NT, 7% n. y 6% orto. Por enfriamiento se puede separar el p. cristalizado del n y o en una proporción dependiente de la temperatura a que se enfría. Ver diagrama ternario (fig. 9) tomado de los datos de Bell y Mc Euen (15).

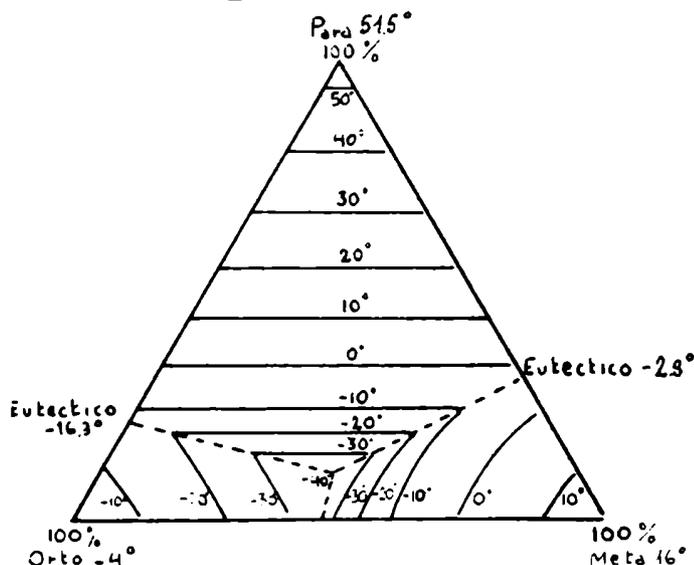


Fig. 9

Para una mezcla de esas proporciones se obtienen cristales cuando el líquido se enfría a 47°C . No conviene enfriar a -15 ya que a esta temperatura comienza a depositarse el isómero meta. La temperatura óptima de enfriamiento es 10°C ya que a esta temperatura se obtiene una cristalización de p-NT del 80%. Disminuyendo la temperatura hasta 0°C se obtiene solo un 2% más, pero enfriando de 10 a 0° , que es lento y costoso. Este aumento de rendimiento no es compensatorio.

Operaremos enfriando sólo hasta 10°C .

Semanalmente se tiene 384 Kg. de residuo que corresponden a los 960 Kg. de MNT que se destilan. Estos 385 Kg. producen 300 Kg. de p-NT que se trabajan 5 días o sea 60 kg.día rics, que se pueden cristalizar en 2 ollas esmaltadas de 50 l. cada una.

En estas ollas se recibe la cola proveniente de la columna, que se enfría al aire, terminándose de enfriar en una cámara congeladora. Una vez a 10° se pasa la masa por un filtro tipo Buchner de gres.

El p-NT se puede recristalizar en alcohol.

Obtención del vacío

Para este fin hemos utilizado una bomba rotatoria Welch capaz de evacuar 30 litros por minuto a presión atmosférica. Utilizamos además un manostato capaz de mantener las variaciones de presión dentro del milímetro de Hg. El efecto de presión hidrostática es muy importante. En nuestro caso este efecto es prácticamente ínfimo, ya que el hervidor se dispone inclinado regulándose la entrada de NT en él, de tal modo, que los tubos de calefacción no están enteramente llenos. De esta forma se tiene una ebullición rápida y violenta que favorece aún más el intercambio calórico.

La entrada de NT se regula comprobando simplemente la altura a que llega el líquido en el nivel indicador.

Caída de presión en la columna

Para calcular esta caída de presión utilizaremos

la curva dada por Kirschbaum (16) para relleno húmedo. La caída de presión es en este caso mayor que con el relleno seco. Otro factor a considerar es el diámetro de los anillos de Raschig. Cuanto menor es el diámetro mayor es la caída en condiciones dadas pero el factor principal es la velocidad del vapor.

El gráfico indica caída de presión contra velocidad del aire, para distintas velocidades de caída del líquido que moja el relleno.

La cantidad de líquido que refluye es: 36 Kg/h.

Se ve que es mucho menor la cantidad que fluye por hora que la mínima dada por el gráfico.

Corresponden 100 mm. $H_2O/m.hora$ o sea 300 H_2O :
22 Hg._(mm)

Si asumimos que la caída de presión llega a 30 mm, se tiene que el vacuómetro debe indicar en la línea principal de vacío entre 15 y 20 mm. Hg.

Caídas de presión en las líneas de vacío:

Estas han sido disminuidas al mínimo por la utilización de grandes diámetros en la línea; en nuestro caso la cañería era de una pulgada con un recorrido de la bomba a la columna de 12 m. Como la caída resultaba aún grande, llegaba a unos 5 mm., se la redujo llevando la bomba a la base de la columna de tal forma que casi toda la caída de presión se debe al pasaje por la columna.

Para la extracción de los productos del vacío hemos procedido así: el destilado se recoge en un tambor cuyo ca-

beza nos permitía evacuarlo independientemente del sistema; pero a pesar de ello, cuando una vez descargado el destilado y evacuado el tambor, se lo conectaba al sistema, se producía un desequilibrio momentáneo, que persistía hasta que la bomba restituía la presión de destilación. Esta es una desventaja que solo se puede suplir mediante el uso de otra bomba de vacío para este efecto. Como el tambor tarda unas 30 horas en llenarse, este efecto no es muy importante. Lo es más en la remoción de la cola, que se realiza cada 9 horas por utilizarse frascos Pyrex de 50 l. de capacidad. Estos fueron provistos de una llave en la línea de unión y una de entrada de aire para poder llevar el frasco a la presión atmosférica.

DESCRIPCION DE LA COLUMNA

El equipo de destilación consta de una columna rectificadora, un vaporizador o hervidor, un condensador y los accesorios y recipientes necesarios para completar la operación.

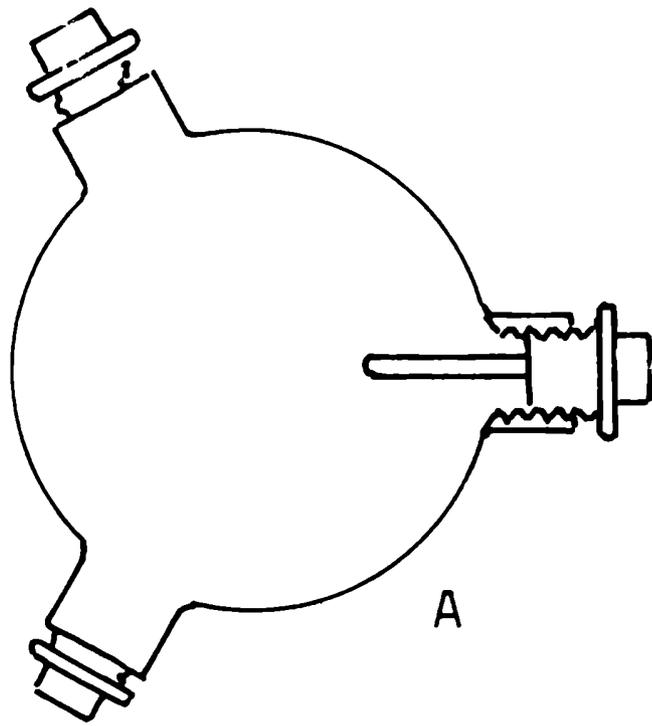
La columna es de acero de 25 cms. de diámetro y 4.40 m. de alto. En ambos extremos lleva soldadas bridas que permiten limpiar fácilmente la columna. Estas bridas se tornan con una talle. En esta forma, utilizando una guarnición, se puede hacer un cierre hermético. La guarnición utilizada es de plomo. La columna se aprisiona con unas abrazaderas, 3 en nuestro caso, y un perfil vertical que hace de soporte.

El relleno: Se utilizaron anillos de Raschig de porcelana sin vidriar de 15 x 15 (los únicos disponibles en el momento de armar la columna).

El inconveniente que presentan generalmente las columnas rellenas es la mala distribución del líquido descendente o sea el efecto de canalización.

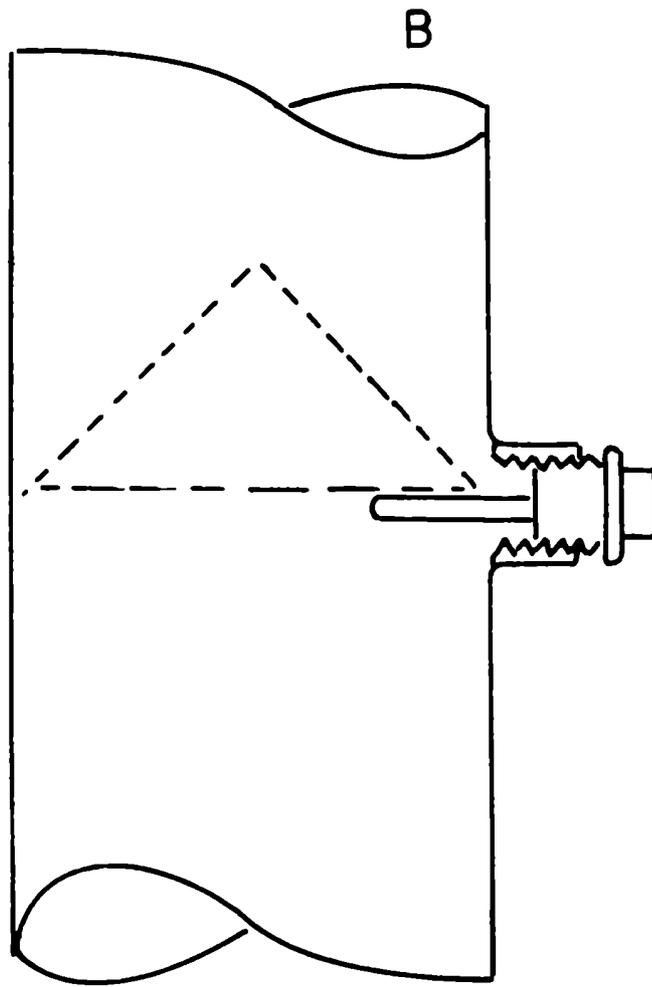
Para obviar este inconveniente es necesario utilizar unos distribuidores de líquidos. Generalmente consisten en una tela metálica a la que se le da forma de cono y que se soporta de esta forma. (Fig. 10)

Además se colocan sobre el redistribuidor unos anillos de mayor tamaño para facilitar el pasaje de líquidos y vapores. De estos redistribuidores se utilizan 2, uno sobre el espacio de entrada de los vapores a la columna y el otro en la mitad de la columna restante.



A

Fig. 10



B

Calentamiento: hervidor o vaporizador: éste consiste en un haz de tubos unidos a un colector común que se une por medio de bridas a la columna. El haz de tubos está sumergido en un baño de aceite que se calienta por medio de resistencias eléctricas. Estas resistencias se envuelven sobre unos cilindros delgados de material refractario que se disponen en el casco en la forma indicada en la figura. (ver figura N° 11-C)

Rehervidor o evaporizador: de acuerdo a los cálculos efectuados el rehervidor debe suministrar 4,23 Kwh. Se utiliza una resistencia de 5 Kwh que envuelve al hervidor en su base en la forma más pareja posible para que la temperatura de la pared sea homogénea. Debe tenerse cuidado que el nivel del líquido esté siempre a mayor altura que las resistencias, porque sino a cualquier variación brusca del nivel varía la velocidad de ebullición, la temperatura de cola y por consiguiente se desequilibra en general la columna.

El rehervidor debe hacerse lo más pequeño posible para disminuir la cantidad de líquido retenido. Para controlar el nivel se utiliza un tubo de vidrio Pyrex, cuyo extremo superior se conecta bastante más arriba del nivel del líquido.

Condensadores: Se utilizan dos condensadores. El primero actúa como condensador total y consta de 6 tubos de 1 m. en 3/8".

Como durante la operación se comprobó que en el tanque intermediario se juntaba condensado se reforzó el condensador con otro superpuesto. Además para asegurar que la bomba extrajera gases no condensables exclusivamente, se colocó o-

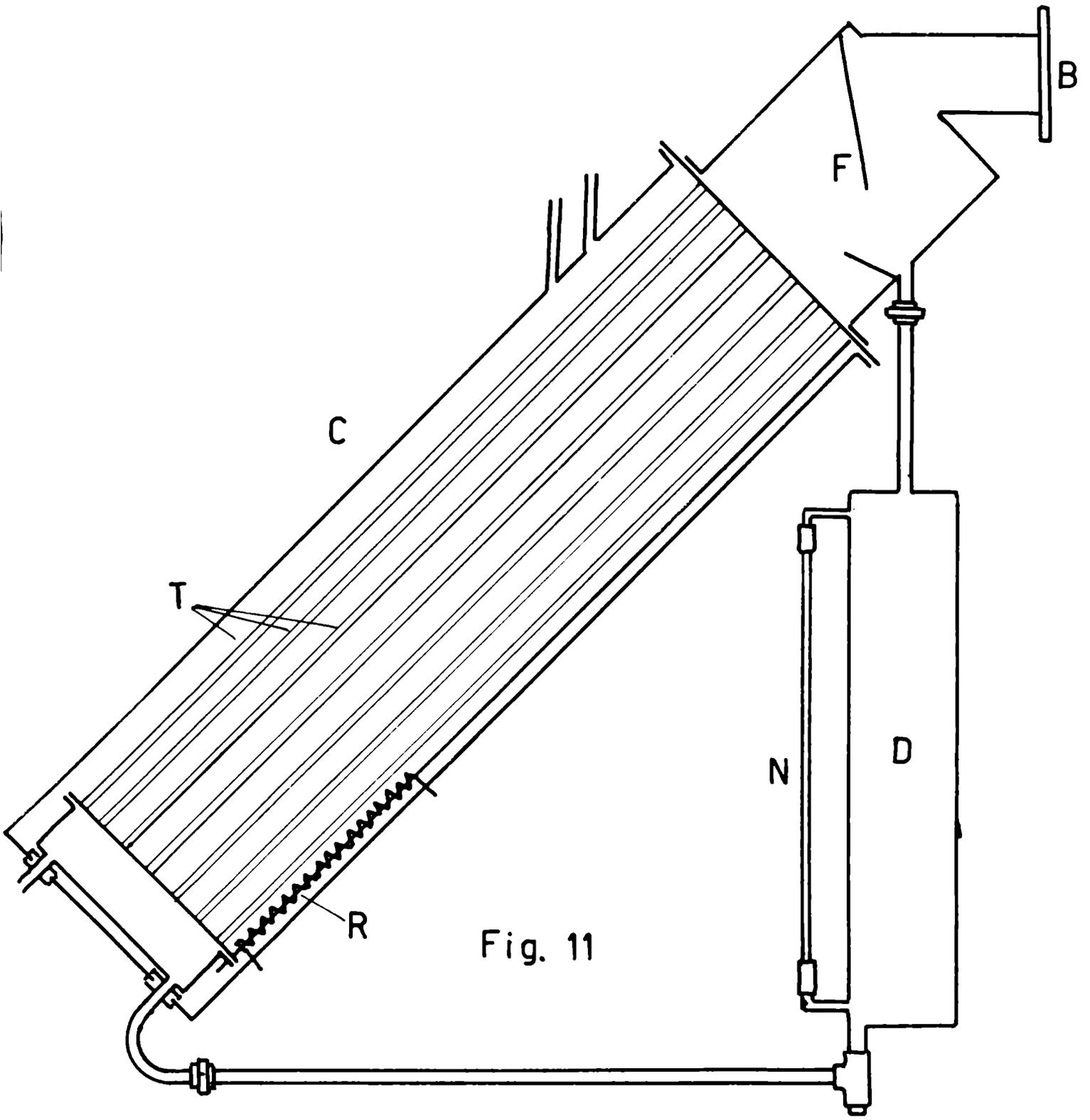


Fig. 11

tro condensador que trabajara independientemente con el agua más fría posible. En todos los condensadores se utilizó agua como líquido de enfriamiento.

Aislación: Para reducir al mínimo la pérdida de calor de la columna se la aisló con una capa de 3 cms. de lana de vidrio.

Puede considerarse la necesidad de asegurar la operación adiabática de la columna, envolviéndola toda en una resistencia eléctrica que podría tener, asimismo, el fin de ponerla en régimen en poco tiempo.

Hemos optado por aislar la columna solamente, dado que una pérdida de calor mayor, sólo tiene el efecto de aumentar un poco el reflujo en la parte superior de la columna, y esto no afecta mayormente la operación, siempre y cuando el calor perdido no sea una gran proporción del calor que debe ser entregado para la revaporización.

El reflujo se controla por medio de una válvula colocada en la línea del destilado al tambor. El cabezal del tambor consta de una mirilla de vidrio Pyrex por donde se puede apreciar el goteo y medir el volumen del destilado, ya que este tubo de vidrio se calibra previamente (fig. 11).-

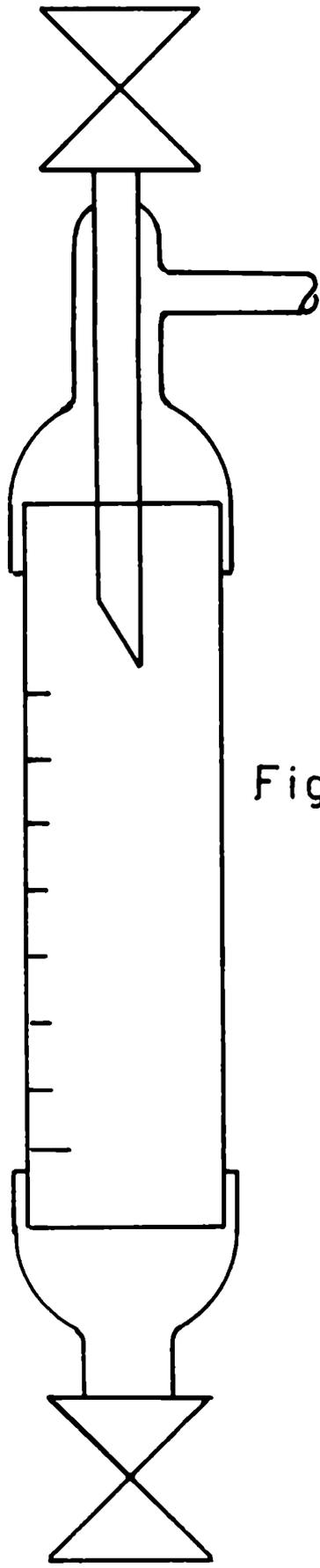
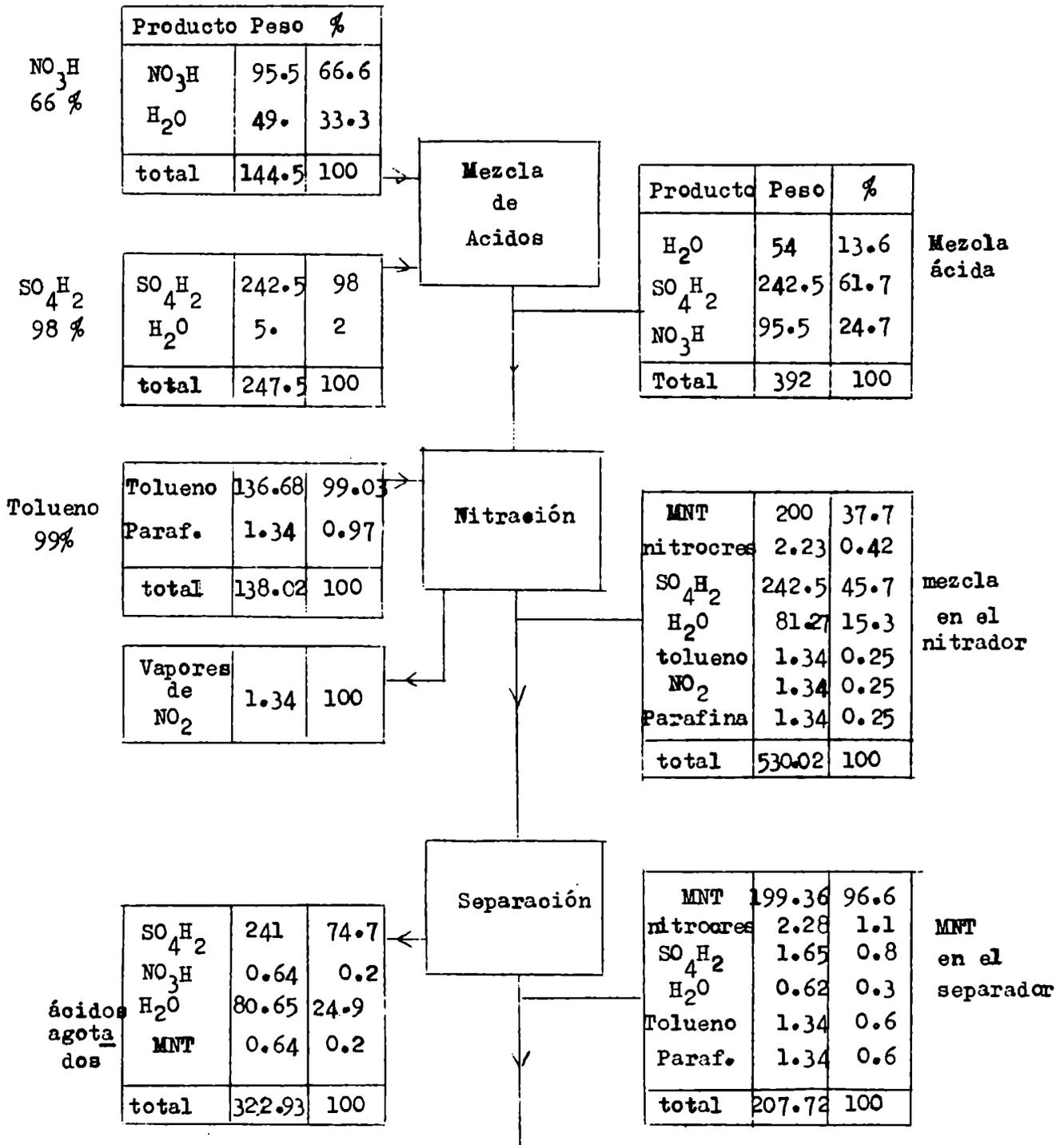
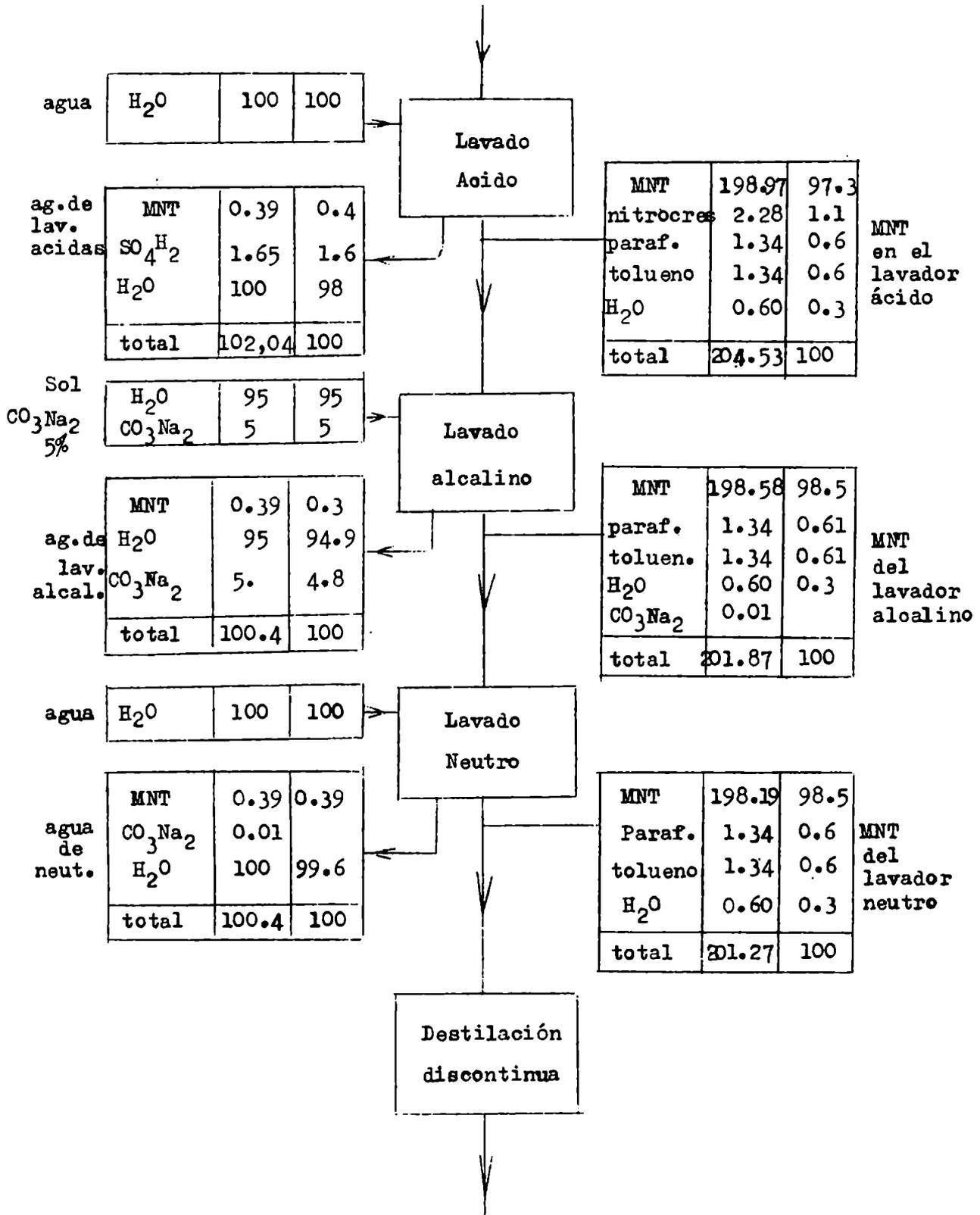
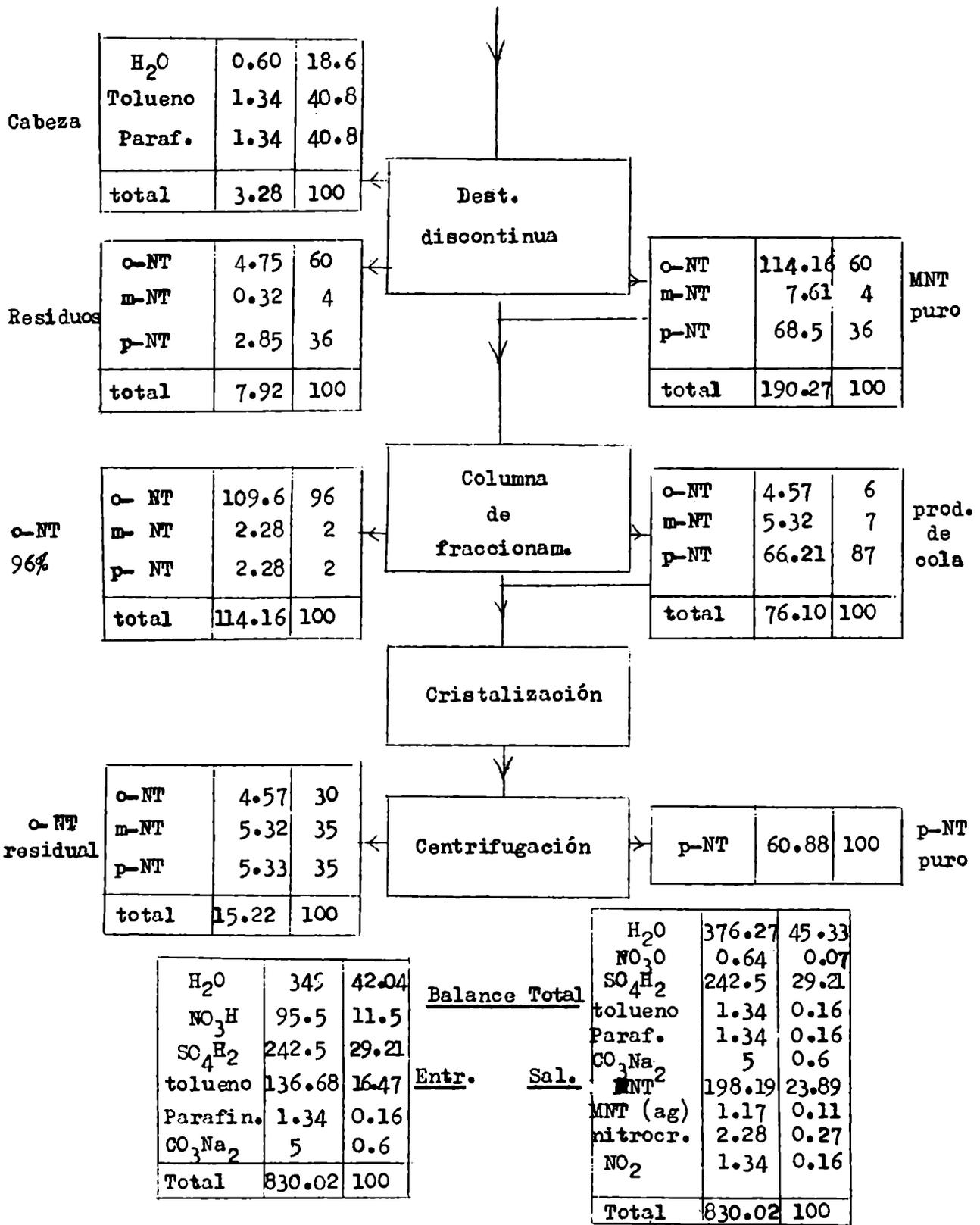


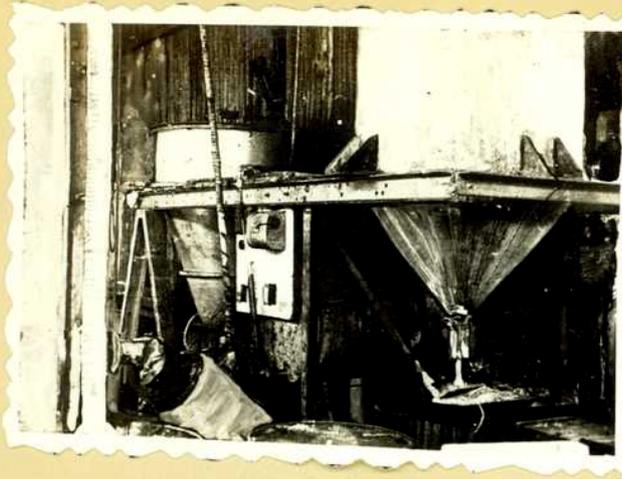
Fig. 12

BALANCE MATERIAL









ESQUEMA del PROCESO y
VISTA PARCIAL

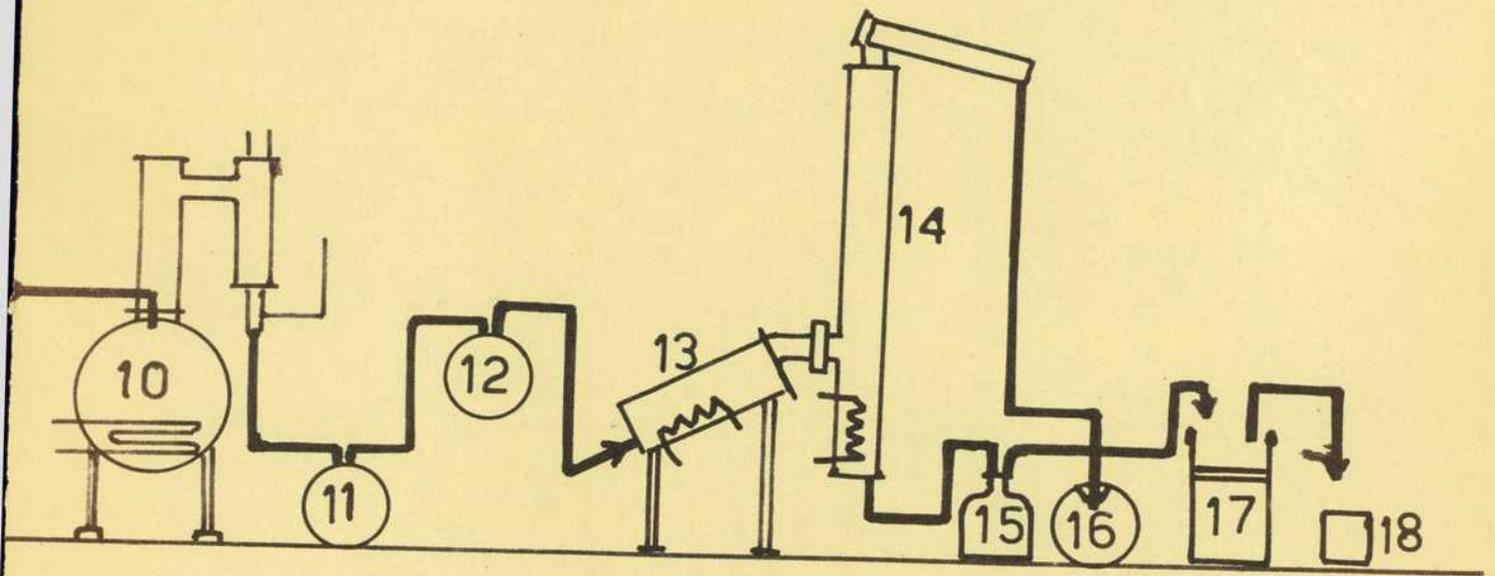
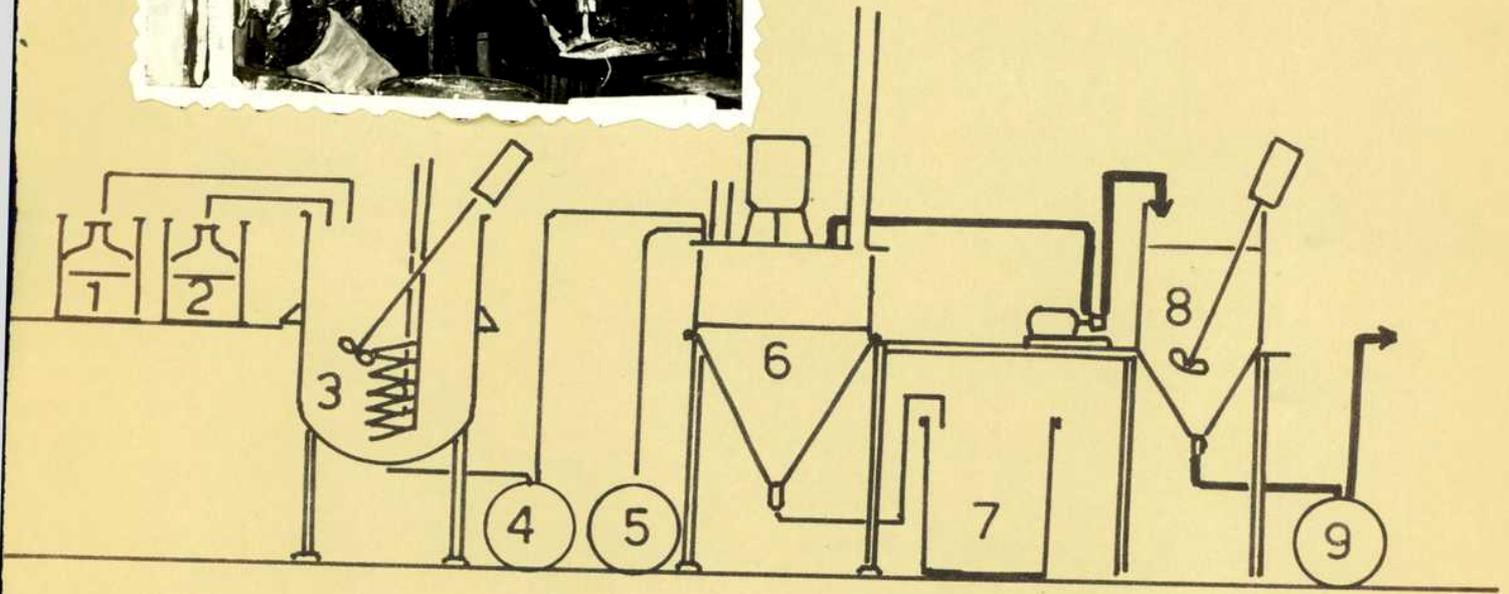


Fig. 13

CONCLUSIONES

Se ha efectuado la instalación de una planta piloto para la producción de aproximadamente dos toneladas mensuales de para-NITROTOLUENO puro.

Se han encarado los problemas prácticos de intercambio calórico y corrosión que crea la nitración del tolueno.

Se ha calculado, construido y puesto en marcha una columna continua de fraccionamiento por destilación, para los isómeros del mono NITROTOLUENO.

Efectuada una serie de operaciones se ha llegado a la conclusión que para operar con buen éxito la planta debe asegurarse:

1°: Control de la temperatura a que se efectúa la nitración.

2°: Eficaz funcionamiento de la columna de destilación continua, lo que implica:

- a) alimentación constante e invariable del vaporizador e hervidor;
- b) control del reflujo;
- c) estabilización de la presión que existe en todo el aparato.

Estos puntos requieren en una instalación de carácter industrial el pasaje de controles manuales a automáticos

Se ha obtenido para-Nitrotolueno puro con un rendimiento del 31% en base al MONONITROTOLUENO, u 88% considerando el rendimiento teórico de isómero para en 36%.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Fierz David y Langley, pág. 160, ed. 1949.
- 2) Chemical Industries, pág. 929, junio 1948.
- 3) Chemical Industries, pág. 929, junio 1949.
- 4) Groggins, P.H. "Unit Processes in Organic Synthesis", pág. 14, Ed. 1947.
- 5) Industrial and Engineering Chemistry, pág. 1124, 1919.
- 6) Groggins, P.H. Obra citada, pág. 31.
- 7) Lewis y Suen, Industrial and Engineering Chemistry, pág. 1095, 1940.
- 8) Mc Curdy y Kinley, Industrial and Engineering Chemistry, pág. 1002, 1942.
- 9) Groggins, P.H.- Obra citada, pág. 67.
- 10) Stansel, Industrial Electric Heating, pág. 38.
- 11) Perry J.H.- Chemical Engineers Handbook, pág. 121. Ed. 1941.
- 12) Feuske, Ind. and Engineering Chem, pág. 482, 1932.
- 13) Stull, Ind. and Engineering Chem, pág. 517, (1947).
- 14) Morton, A.A. "Laboratory Technique in Organic Chemistry, pág. 90. Ed. 1938.
- 15) Bell y Mc Ewen. Ind. and Engineering Chemistry, pág. 536, 1922.
- 16) Kirschbaum O.- Distillation and Rectification, pág. 337, Ed. 1948.
- 17) Radger y Mc Cabe.- "Elements of Chemical Engineering", pág. 134.-