

2 Ej No. 37



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"OBTENCION DE ALCOHOLES POLIFUNCIONALES  
DE USO INDUSTRIAL" (Trabajo Monográfico)

JUAN JOSE GALVEZ MENDOZA

INGENIERO QUIMICO

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## INDICE GENERAL

1.- INTRODUCCION

2.- PRINCIPALES USOS DE LOS ALCOHOLES POLIFUNCIONALES

3.- METODOS DE PRODUCCION

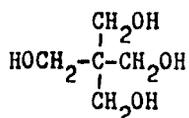
4.- ALGUNOS PROBLEMAS EN LA PURIFICACION DEL PENTAERITRITOL

5.- APENDICE 1.- RESUMEN DE CONDICIONES DE LOS METODOS DE  
OBTENCION Y USOS.

## INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objetivo hacer una revisión crítica de los métodos industriales empleados para la obtención de cuatro alcoholes polifuncionales seleccionados, los cuales son:

- 1) Alcohol alílico (2-propeno-1-ol)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
- 2) Alcohol propargílico (2-propino-ol)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
- 3) Butinodiol (2-butino-1,4-diol)  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 4) Pentaeritritol [2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol]



Muchos de estos métodos están descritos en patentes o libros especializados en los que su consulta resulta difícil. Estos alcoholes fueron seleccionados debido a su importancia industrial, como se verá en el capítulo 2 al hablar de sus usos. No obstante la producción en México de estos alcoholes parece ser insignificante, dado su casi nulo intercambio comercial -- con el exterior, pues de éstos, sólo el pentaeritritol tiene -- su fracción arancelaria de importación (no así de exportación), los otros alcoholes caen dentro de la fracción arancelaria genérica de importación (si acaso existe intercambio con los mismos), por lo que es difícil saber los montos de su comercio exterior. En cuanto al pentaeritritol, éste se consume en nuestro país a nivel de varias toneladas anuales, por lo que su importación ocasiona erogaciones, como puede apreciarse en las siguientes tablas de importación.

1979 (fracción arancelaria 2904 A 032) (1)

<u>País</u>	<u>Peso bruto (Kg)</u>	<u>Valor Comercial</u>		<u>Flete y seguros</u>	
		<u>Pesos</u>	<u>Dólares</u>	<u>Pesos</u>	<u>Dólares</u>
A-4 Alem.Occ.	1100	86,238	3,781	3,624	158
F-6 Chile	799,664	20,482,933	898,142	1,255,903	55,054
G-8 E.U.	3,029,843	67,782,750	2,972,185	2,518,366	110,407
K-6 Italia	54,891	1,271,286	55,744	170,696	7,484
<b>Total de fracción</b>	<b>3,885,498</b>	<b>89,623,207</b>	<b>3,929,852</b>	<b>3,948,589</b>	<b>173,103</b>

2904 A 032

1980 (2)

F-6 Chile	845,579	23,864,530	1,039,784	1,756,163	76,497
G-7 España	23,036	709,513	30,913	41,501	1,808
G-8 E. U.	2,278,076	69,128,534	3,011,980	2,516,700	109,636
K-6 Italia	- - - -	1,000	43	- - -	- - -
<b>Total de fracción</b>	<b>3,146,691</b>	<b>93,703,577</b>	<b>4,082,720</b>	<b>4,314,364</b>	<b>187,941</b>

2904 A 032

1981 (3)

C-8 Brasil	2,024	649,152	26,652	48,297	1,982
F-6 Chile	695,000	22,765,134	931,735	1,365,900	55,895
G-8 E. U.	3,866,438	127,939,223	5,226,069	5,989,431	244,538
K-6 Italia	71,690	1,755,051	72,058	359,861	14,775
<b>Total de fracción</b>	<b>4,635,152</b>	<b>153,108,560</b>	<b>6,256,514</b>	<b>7,763,489</b>	<b>317,190</b>

2904 A 032

1,2,3= Referencias 1,2, y 3

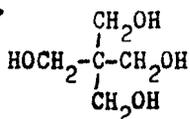
Algunos de los usos más relevantes de estos alcoholes, se encuentran en la fabricación de polímeros, los que se emplean en la industria de pinturas y barnices, así como en la automotriz y adhesivos.

De esta revisión, se hacen las comparaciones de los métodos presentados por las diferentes patentes, para cada uno de los alcoholes, en las que se observan ventajas e inconvenientes de los procesos y se selecciona el idóneo, el cual puede hacer una aportación útil en un futuro no lejano para la producción de estas substancias en México.

## Alcoholes Polifuncionales

### 1.1 Importancia General:

Los alcoholes polifuncionales que serán discutidos en el presente trabajo son, alcohol propargílico (2-propino-1-ol)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ , butinodiol (2-butino-1,4-diol)  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ , alcohol alílico (2-propeno-1-ol)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ , pentaeritritol [2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol] o tetra metilol metano.



Todos estos compuestos tienen importantes usos industriales y se consumen en grandes cantidades.

La importancia general de los alcoholes polifuncionales a ser descritos, se reflejan en la gran variedad de usos que presentan

- a) En la fabricación de uretanos
- b) En la preparación de resinas alquídicas
- c) Otros polímeros.

En general el tipo de alcoholes seleccionados dentro de este trabajo tiene la característica de poseer más de una función. Esta característica es importante porque permite la formación de polímeros ya sea a través de la formación de ésteres, éteres, acetales o bien a través de una polimerización secundaria que incluya el doble enlace.

Estos alcoholes presentan muchas reacciones similares a las de los alcoholes comunes. Estos compuestos muestran tendencia hacia la formación de éteres complejos, en la

cual existe pérdida de una o dos moléculas de agua del alcohol polifuncional por influencia de calor, especialmente con catalizadores, del tipo ácido fuerte.

El pentaeritritol es uno de los pocos alcoholes polifuncionales que no pueden formar directamente anhídridos internos, debido a su estructura. La tendencia a formar éteres externos entre dos moléculas de alcohol polifuncional es muy pequeña, - excepto bajo condiciones drásticas.

En lo concerniente a los alcoholes polifuncionales sustituidos, éstos se pueden oxidar para formar productos intermedios, los que a su vez se pueden condensar dependiendo de la posición del sustituyente.

En cuanto a la reducción, estos alcoholes se pueden reducir por ácido yodhídrico concentrado o mediante hidrogenación de alta presión en presencia de ciertos catalizadores (hidrogenólisis), ejemplo Pd/BaSO<sub>4</sub>. En el primer caso el producto final es principalmente un yoduro de alquilo secundario y cierta cantidad de alquenos sin modificar la cadena de carbono.

Cuando se trata pentaeritritol con ácido yodhídrico concentrado en presencia de calor, suele obtenerse el tetrayoduro de pentaeritritol. Para preparar el tetrayoduro se emplea el tetrabromuro y se hace reaccionar con yoduro de sodio.

Los ésteres se pueden obtener por reacción de ácidos orgánicos con anhídridos de ácidos o cloruros de ácidos. En el último caso se obtienen compuestos completamente esterificados.

Los diésteres se pueden formar empleando cloruro de benzoílo y cloruro de p-toluén sulfonilo, en el cual se puede ob-

servar la diferencia de reactividad de los grupos oxhidrilos, primario y secundario.

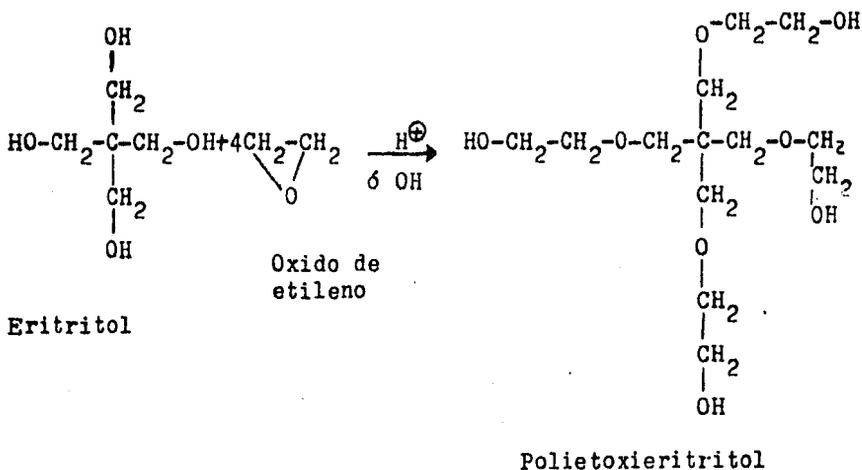
Los acetales y cetales se obtienen por reacción de los alcoholes polifuncionales con aldehídos y cetonas. Una diferencia notable de los alcoholes polifuncionales con respecto a los alcoholes monohídricos, es que los primeros pueden formar compuestos cíclicos y los segundos producen compuestos de cadena abierta.

Mediante tratamiento de un alcohol insaturado polifuncional, con ácido concentrado se pueden obtener las clorohidridonas. El alcohol original se puede regenerar mediante hidrólisis o bien pueden obtenerse anhídridos de alcohol polifuncional, lo cual depende de las condiciones de reacción. La reacción de los alcoholes polifuncionales con ácido bórico da origen a compuestos cristalinos solubles en agua o resinas que se hidrolizan en agua. Si estos productos se neutralizan, aumenta notablemente la estabilidad.

Los éteres de alcoholes polifuncionales se pueden obtener fácilmente mediante la reacción de sulfato de metilo o etilo, con el cloruro de alquilo o aralquilo apropiado o con yoduro de metilo y óxido de plata. No obstante cabe aclarar que los alcoholes de peso molecular elevado son difíciles de esterificarse completamente.

La reacción de alcohol polifuncional con óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno y óxido de propileno, da hidroxietil e hidroxipropil éteres, los cuales son de mayor valor comercial que los productos de reacción descritos arriba.

Los productos del alcohol polifuncional con óxidos de alquileno no presentan cambio en el contenido de oxhidrilo y como los cambios de la distribución, especialmente en los alcoholes polifuncionales, es muy pequeño, existen pocos cambios secundarios en su reacción con los ácidos como se muestra a continuación:



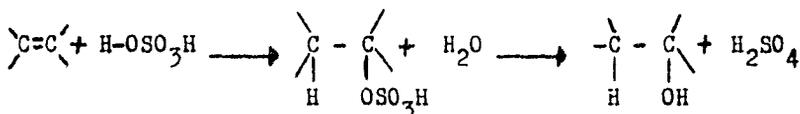
Esto no es cierto si la reacción se hace con óxidos que tengan grupos oxhidrilo.

## 1.2 Métodos generales de preparación de alcoholes

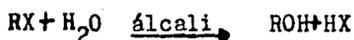
Los alcoholes de uso industrial se obtienen mediante un gran número de reacciones especiales. A continuación aparece una somera descripción de los métodos más relevantes.

Uno de estos métodos es la hidratación de alquenos; proceso mediante el cual generalmente se obtienen n-alcoholes secundarios y terciarios. La reacción consiste en una adición del radical  $-\text{SO}_3\text{H}$  (Según la regla de Markownikoff) al átomo de carbono con menor número de átomos de hidrógeno y su hidrólisis posterior.

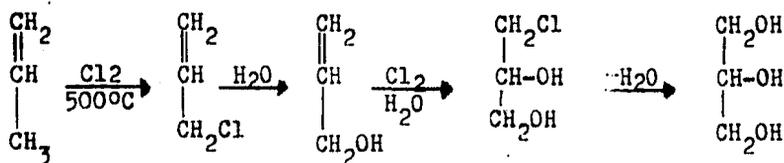
Este método se emplea para la manufactura de 2-propanol, 2-butanol y 2 y 3 pentanoles. La reacción general es la siguiente:



Otro procedimiento para obtener alcoholes es la hidrólisis de sulfatos y haluros, la cual es común para la obtención de alcoholes primario y secundarios. En este método se presenta una gran deshidrohalogenación de haluros terciarios. Entre los alcoholes que se producen por este procedimiento se encuentra el butílico y amílico. La reacción general es la siguiente:



Cabe mencionar que un uso particular de esta reacción es la síntesis del glicerol a partir de propileno. Como aparece a continuación:



propileno

glicerol

El paso más importante es la cloración del propileno a altas temperaturas, ya que en estas condiciones se forma el cloruro de alilo e impide la formación de los productos de adición.

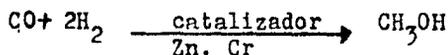
También se emplea el método de hidrólisis de ésteres orgánicos, el cual se lleva a cabo en presencia de ácidos o bases, los cuales funcionan como catalizadores; en el caso del ácido la reacción es reversible y se utiliza para la manufactura de alcoholes a partir de ésteres.



La preparación de alcoholes también se puede efectuar por oxidación de hidrocarburos, la cual consiste en oxidar el gas natural bajo condiciones muy controladas, para obtener una mezcla compleja formada por alcoholes, aldehídos y ácidos. Entre los que se pueden obtener tenemos metanol, etanol y alcoholes de tres y cuatro átomos de carbono. Esta reacción fue empleada en le pasado para producir metanol, junto con otros productos.

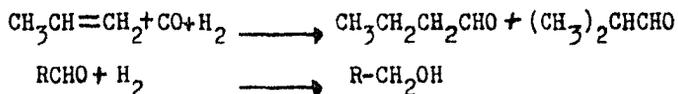
Otro método utilizado para la obtención de alcoholes es la reducción de monóxido de carbono, el cual se emplea principalmente para obtener metanol, haciendo reaccionar monóxi

do de carbono con hidrógeno en presencia de catalizadores de Zn y Cr



Para este proceso se requieren temperaturas mayores de 300°C y presiones de por lo menos 270 atm. Si la operación se efectúa cuidadosamente se obtiene una pureza cercana al 100%. Este método que recibe el nombre de oxil, también se puede emplear para obtener alcoholes de peso molecular grande, siendo menester el buen control de la operación.

Otra forma de obtener alcoholes es mediante el proceso oxo, el cual consiste en hacer reaccionar hidrógeno, monóxido de carbono y olefinas en presencia de carbonilos de cobalto como catalizador y a temperaturas alrededor de 150°C y presión de 200 atm, para dar aldehídos y posteriormente alcoholes, tal como lo muestra la reacción:



En este caso mediante la hidrogenación del propileno se obtiene iso y butiraldehído, los cuales mediante una segunda hidrogenación dan origen a los alcoholes correspondientes. Este método puede servir para obtención directa de ciertos alcoholes. Este procedimiento consiste en la adición de una molécula de CO e H<sub>2</sub>.

Muchos de los métodos discutidos en este trabajo, caen dentro de esta reacción.

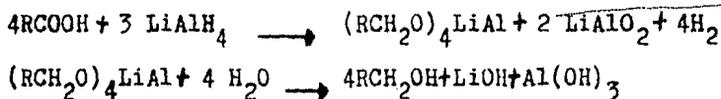
Los alcoholes superiores se pueden preparar por reducción de aldehídos y cetonas, empleando sodio y alcohol etílico.

La reacción general es:



También se pueden utilizar otros agentes reductores, entre los cuales el más común es el hidruro de litio y aluminio  $\text{LiAlH}_4$ , el cual por su precio sólo se emplea a escala de laboratorio para alcoholes de precio alto, otro agente reductor que puede emplearse es el boro hidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$ , el cual presenta la ventaja adicional de ser útil en soluciones acuosas, pero también es caro.

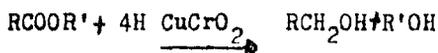
También se emplea el método de reducción de ácidos carboxílicos con hidruro de litio y aluminio, utilizado normalmente a escala de laboratorio. En esta reacción suele emplearse éter como disolvente.



El hidruro de litio y aluminio también reduce a los cloruros de ácidos, para dar alcoholes como producto, sin embargo esta reacción puede ser muy violenta.

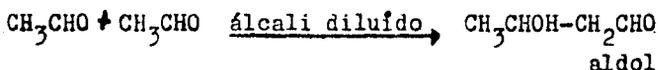
Mediante reducción de ácidos grasos ya sea con sodio o por hidrogenólisis de alta presión, se fabrican un gran número de alcoholes. Este proceso es relativamente caro.

Otro método de obtención de alcoholes, es la reducción de ésteres, esta síntesis se puede efectuar de dos formas, - (1) reducción de ésteres por metales alcalinos en alcoholes e (2) hidrogenación de alta presión, empleando como catalizador cromito de cobre. Ambos procedimientos se usan tanto en el laboratorio como a escala industrial. El principal uso de este proceso es la hidrogenación de ésteres grasos.

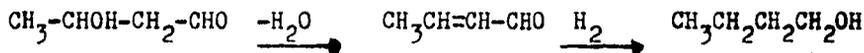


Otro reactivo útil para esta reducción en el laboratorio -- es el hidruro de litio y aluminio.

También se usa la condensación aldólica para producir alcoholes, esta síntesis consiste en la unión de dos moléculas de acetaldehído por influencia de un medio alcalino, diluido, para dar aldol.



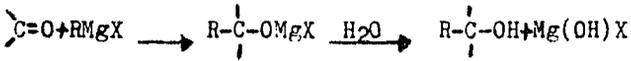
Este producto se deshidrata fácilmente a crotonaldehído, el cual por reducción da origen a 1-butanol.



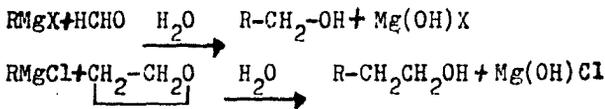
El mismo proceso se aplica a otros aldehídos, los cuales forman  $\beta$ -hidroxialdehídos, los que por reducción dan el alcohol correspondiente. Los productos de la aldolización (unión de dos moléculas) reciben el nombre de aldoles. Los

aldoles se pueden reducir a 1,3-glicoles.

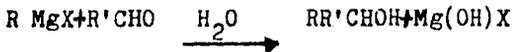
Otra forma de obtener alcoholes es mediante la reacción de Grignard, la cual consiste en la adición de un haluro de alquil magnesio (o aril) a un aldehído, cetona, éster u óxido de alqueno.



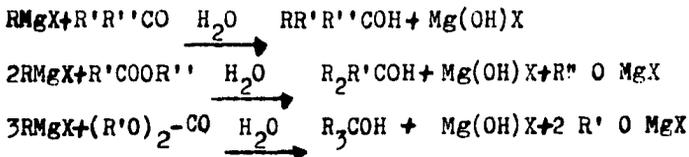
Este procedimiento es útil para obtener alcoholes primarios, secundarios y terciarios, que en muchas ocasiones no se pueden preparar por otros métodos. En el caso de los alcoholes primarios que poseen uno o dos átomos de carbono más que el haluro orgánico, es necesaria la adición del órga-magnesiano al formaldehído a óxido de etileno respectivamente.



Los alcoholes secundarios también se pueden producir a partir de un aldehído (salvo el formaldehído)

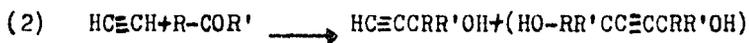
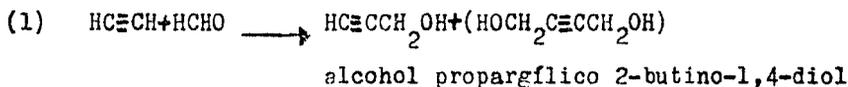


La fuente de los alcoholes terciarios pueden ser las cetonas, los ésteres y los dialquil carbonatos.



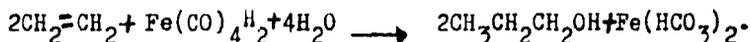
Sin embargo este método es generalmente caro.

Otro proceso para obtener alcoholes, es la adición de -- aldehídos o cetonas a acetileno, mediante el cual suele obtenerse una gran cantidad de alcoholes acetilénicos (mono y dihidroxi), en el cual la reacción se cataliza con un acetiluro de cobre, Ejemplo:



Mediante hidrogenación de estos alcoholes acetilénicos se obtienen los correspondientes alcoholes saturados. Este método se usa también ampliamente para la obtención de compuestos descritos en el presente trabajo.

La obtención de alcoholes también se realiza por adición de etileno a compuestos carbonilo metálicos. Este método suele aplicarse a la preparación de 1-propanol, el cual se forma mediante reacción de etileno con carbonil hidruro de hierro, como aparece a continuación.



Puede observarse que esta reacción es análoga a la reacción oxo.

Por último cabe mencionar que otro método de preparación de alcoholes es la fermentación de carbohidratos, mediante el cual se obtienen determinados alcoholes industriales, como --

son el etílico y n-butílico.

Otros alcoholes que también se han elaborado por esta vía son el 2,3-butanodiol y dos de los alcoholes amflicos. Este proceso suele ser catalizado por enzimas de diferentes tipos de bacterias.

En lo concerniente a los alcoholes que nos interesan en este trabajo, cabe decir que se han estudiado una gran variedad de reacciones en las que éstos participan, así como sus propiedades físicas, métodos analíticos y factores de seguridad (4,5 y 6)

## CAPITULO II

### PRINCIPALES USOS DE LOS ALCOHOLES POLIFUNCIONALES.

Dado el amplio campo de acción que éstos presentan tanto dentro de la industria, como dentro de las actividades comerciales y domésticas, se ha convenido en separarlos como un capítulo diferente al anterior, para lo cual se describen manteniendo el mismo orden que en el capítulo I.

A continuación se describen los principales usos de estos alcoholes polifuncionales:

#### A).- Alcohol Alílico.-

No fue sino hasta después de 1940 cuando el alcohol alílico empezó a utilizarse en grandes cantidades en el campo de la química y la fabricación de resinas, siendo su uso principal actualmente, usándose también en el campo de la manufactura química. En este último caso ha revelado ser un preservativo muy importante que se usa en la fabricación de sangre en polvo. También se sugiere usarlo como un inhibidor de la acción de catalazas en masa, durante la panificación. También sirve como disolvente en la refinación de petróleo, así como en la concentración del ácido acético. También puede emplearse como reactivo de advertencia en mezclas refrigerantes (debido a su olor característico).

Entre los derivados de importancia tecnológica podemos citar a, (1) resinas alquídicas y plásticas; (2) productos farmacéuticos, entre los que se puede mencionar está la obtención de barbituratos alílicos, los cuales son sedantes. Tam-

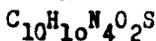
bién se usan algunos ésteres alílicos, como perfumes, tal es el caso del caproato de alilo, el cual tiene un sabor de manzana.

Entre los derivados halogenados tenemos al bromuro de alilo  $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{Br}$  el cual desempeña la función de reactivo en muchas síntesis. El cloruro de alilo presenta la ventaja de ser también intermediario y más económico que el bromuro de alilo. Inclusive el cloruro de alilo se ha usado como intermediario en la fabricación del alcohol alílico.

#### B).- Alcohol Propargílico.-

Entre los usos más importantes tenemos la obtención de 2-amino pirimidina, la cual es un intermediario de la sulfadiazina. Los usos más comunes del alcohol propargílico son, (1) fabricación de sulfadiazina y (2) obtención de propinaldehído, el cual se forma por oxidación catalítica con dióxido de manganeso o ácido crómico. A su vez el propinaldehído se puede condensar con sales de guanidina para obtener la 2-amino pirimidina.

Por reacción del alcohol propargílico con dialquilamino en presencia de dióxido de manganeso se obtiene la  $\beta$ -dialquilamino acroleína. Este compuesto también puede reaccionar con sales de guanidina para dar con alto rendimiento 2-amino pirimidina.



2-amino pirimidina

Sulfadiazina



$\beta$ -dialquil amino acroleína

El mismo procedimiento es útil para elaborar otros derivados substituídos de la serie de la pirimidina.

Otra función del alcohol propargílico es la de impedir la corrosión del acero, por ataque de ácidos minerales. También suele emplearse en hidrólisis ácida, en colaboración con el ácido clorhídrico. Es bien conocido el hecho de que mientras más insaturado sea un alcohol lineal de tres carbonos (1-propanol, alcohol alílico, alcohol propargílico) mayor es su poder de inhibición de corrosión. El alcohol propargílico suele ser mejor inhibidor a concentraciones de 0.05-0.25% tomando como base el peso del anhídrido o ácido. Una característica particular del alcohol propargílico, es el ser el único derivado acetilénico monosubstituído que fácilmente previene la fragilización por hidrógeno a muy bajas concentraciones.

El alcohol propargílico también se emplea para impartir estabilidad a los disolventes clorados, por ejemplo, al tricloro etileno, impidiendo su descomposición y evitando con ello el ataque sobre metales. El alcohol propargílico también se usa como inhibidor de corrosión, en colaboración con estabilizadores que poseen nitrógeno, por ejemplo, pirrol y pirroles substituídos. En el caso anterior se recomiendan concentraciones de 0.005-0.25%. Otros compuestos que pueden usarse como estabilizadores son los éteres y ésteres derivados del alcohol propargílico, los cuales se aplican a disolventes (hidrocarburos).

Un uso muy importante del alcohol propargílico, es en la elaboración de fumigantes, donde suele substituir al alcohol alílico, ya que presenta la ventaja de ser menos fitotóxico y tan efectivo como el alcohol alílico contra nematodos, hongos y ciertas bacterias. El alcohol propargílico también se usa como intermediario en la fabricación de algunos derivados halogenados, como bromuro de propargilo, el cual se obtiene por reacción del alcohol con tribromuro de fósforo o en la manufactura de cloruro de propargilo, mediante una reacción con tricloruro de fósforo.

El alcohol propargílico se emplea para obtener ciertos compuestos que poseen actividad hipnótica, los cuales por lo general son carbinoles propargílicos substituidos. Se ha observado que el carbanilato de alcohol propargílico evita la caída prematura de la naranja.

C).- 2-Butino-1,4-diol.-

Tanto el butinodiol como ciertos derivados son muy útiles para producir brillo, depósitos de galvanoplastia y de grano fino, aumentando notablemente la ductilidad. Normalmente se utiliza de 0.3-1.5g de butinodiol por litro de baño de galvanoplastia. También se emplea a menudo en baños conteniendo compuestos del tipo ácido sulfónico. La aereación y el uso como aditivos a superficies metálicas ayuda a la obtención de depósitos tenaces de níquel, también se usa en el cobrizado. El 1,4-diacetoxi-2-butino  $\text{HOOCCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{COOH}$  encuentra

aplicación como pulidor de galvanoplastia, al igual que otros derivados alifáticos o aromáticos del ácido sulfónico, tal es el caso del ácido-2-butino-1,4-disulfónico  $\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

El butinodiol es uno de los mejores inhibidores para el ataque por ácidos minerales, los cuales se usan en lavado de metales y aleaciones, especialmente fierro y acero. Se cree posible que el butinodiol polimeriza en una estructura cíclica sobre la superficie metálica, la cual recientemente formada se quelata dentro de esta estructura metálica. Soluciones de butinodiol al 0.02% suelen ser efectivas para exposiciones cortas de ácido clorhídrico o sulfúrico o en formulaciones -- combinadas. La utilidad del butinodiol también se extiende a recubrimientos de plomo de tanques recolectores así como en la eliminación de oxidaciones, siendo útil para separar la capa oxidada de láminas metálicas, sin que se pierda parte del metal. Uno de los usos más conocidos, es en el paro temporal de alguna planta que efectúa operaciones de separación. También disminuye el desprendimiento de gas hidrógeno, evitando efectos nocivos por salpicado y la fragilización.

En el pretratamiento de tubo de acero, los baños inhibidores de butinodiol establecen una mejor superficie para la aplicación subsecuente de un recubrimiento protector.

También evita la corrosión por ácido sulfúrico, pero no se recomienda usarlo con ácido nítrico o fosfórico. El butinodiol también se usa para mantener el área limpia de los metales, cuando se efectúa limpieza de metales como fierro y --

acero a escala industrial, mediante el uso de ácidos fuertes, las cantidades requeridas de butinodiol son mínimas. Una - - aplicación particular es la solución de butinodiol para separar la costra de calderas (previa al uso de este equipo en el procesamiento de leche, cerveza y fruta). Lo anterior no significa que la separación de dichas costras sea más rápida si se usa solución de butinodiol, ya que esto depende del espesor de la costra, espesor del recubrimiento y accesibilidad de la caldera o tubo.

El butinodiol prolonga el tiempo de vida de aquellos disolventes halogenados comerciales que son expuestos a la luz, calor, oxígeno o agua.

Su solubilidad en hidrocarburos halogenados es mínima, - pero suficiente para estabilizar a los disolventes clorados. Para tener una idea, basta la adición de menos de 0.5% de butinodiol a disolventes clorados, tal como cloruro de metileno, el cual se usa en extrusión de triacetato de celulosa para evitar la obstrucción y corrosión de reactores y otros equipos metálicos. En operaciones de desecado que usan percloroetileno, el butinodiol impide la corrosión. En su acción conjunta con polímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno, protege moldes y cilindros de acero, previniendo su corrosión y restableciendo la polimerización inicial.

Los alcoholes acetilénicos y derivados se emplean en soluciones ácidas para perforaciones de pozos petroleros así como en operaciones de acidificado de gas. Los derivados del -

butinodiol inhiben la corrosión que causan los gases disueltos, tales como sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono y oxígeno en sistemas acuosos. También previene, la corrosión de tubería empleada en sistemas de salmuera de alcanolaminas usadas en la separación de los gases procedentes de refinación. Uno de los derivados del butinodiol útil como anticorrosivo para una unidad refinadora es el girbitol que resulta de reaccionar butinodiol con la tetraetilo pentamina.

El butinodiol se emplea como reticulador de pintura y en formulaciones removeedoras de barniz. En soluciones de disolventes orgánicos al 0.2%, el butinodiol es capaz de reblandecer las pinturas y lacas viejas. La pintura de superficies metálicas, se esponja por efecto de una solución orgánica de butinodiol, separándose fácilmente por raspadura, limpiándose posteriormente la superficie con solución acuosa de butinodiol.

El butinodiol así como ciertos ésteres de éste son buenos defoliantes en el cultivo de algodón, aceites de ricino, haba, de soya y árboles frutales.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el butinodiol es muy útil para eliminar insectos nocivos a plantas clorofílicas, uno de los derivados útiles para esta operación es el 4-cloro-2-butinil-N-(3-clorofenil) carbamato.

El butinodiol también se emplea como acelerador de polimerización, basta una solución al 0.5-10% de butinodiol, para que se incremente la velocidad en una polimerización -- por emulsión de compuestos vinílicos y cloruro de etileno, -- con la ventaja de que la temperatura necesaria es más baja.

En ciertas polimerizaciones puede actuar como regulador de propagación de cadena.

Se puede realizar la reticulación en la celulosa del algodón mediante una reacción de entre cruzamiento de las cadenas. Esta se lleva a cabo por tratamiento con solución acuosa que contenga 10% de sales de sodio de 2-butino-1,4-dioxido sulfonato  $\text{NaO}_3\text{SOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$  y 20% de hidróxido de sodio, siendo necesario para este caso no usar un álcali caliente.

Una de las propiedades más importantes conocidas del butinodiol en el comercio, es la de impartir una mayor resistencia a la tensión y consistencia a los poliuretanos, los cuales tienen una gran variedad de usos, entre los que está la fabricación de esponjas (7). Además de esto, la técnica de reticulación del glicol, permite el procesamiento en fase líquida sin disolventes. Entre los poliuretanos que han sido estudiados (8), se encuentran los de butinodiol y diisocianato de hexametileno.

#### D).- Pentaeritritol.-

Su uso más importante lo encuentra en composiciones de recubrimientos de protección, sobre todo en la formulación

de resinas alquidálicas, tales recubrimientos producidos por alquilación de pentaeritritol tienen la ventaja de secarse rápidamente y presentar excelente dureza, brillo y retención de color.

La tetrafuncionalidad del pentaeritritol resulta en alquilación con un grado elevado de reticulación, aplicándose en alquilación de ácidos de cadena larga y fabricación de -- ciertas resinas con ácidos de longitud media, no siendo -- aplicable a alquilaciones de ácidos de longitud corta. Por otra parte la reducción de la funcionalidad del pentaeritritol en tales alquilaciones modificadas, amplía su uso al cam po entero de las alquilaciones. Como ejemplo de reducción de funcionalidad, tenemos la reacción de alquilación de una mezcla de pentaeritritol, y etilén glicol. Otro caso es la adición de paraformaldehído a la preparación, en la cual se forma un formal pentaeritritol cíclico, el que presenta funcionalidad reducida, a pesar de conservar la estructura del grupo neopentilo.

Cuando los ésteres de ácidos resínicos se preparan en presencia de un aceite, se presenta la ventaja de que no es menester un proceso adicional para la preparación del barniz. Los barnices pueden prepararse de diversas longitudes, siendo ésta dependiente de la cantidad de aceite empleado, encontrando su aplicación en acabados de muebles, preparación de metales y acabados para piso. Otro de los casos en que se aplican los ésteres del pentaeritritol con ácidos resínicos,

es el de los selladores, así como en la formulación de masillas, en adhesivos y fabricación de aceites base, los que reflejan su importancia por ser buenos aglomerantes de arena y emplearse para elaborar moldes duros para la industria metalúrgica.

En lo referente a la preparación de resinas alquidálicas, cuando en ésta se usa un haluro de pentaeritritol, ocasiona una disminución de la funcionalidad del poliol, obteniéndose por consiguiente un poliéster con la propiedad de ser retardante de flama. Estudios realizados (9) han mostrado que el derivado de bromo da mejores resultados que el correspondiente cloruro. Los recubrimientos retardantes de flama, se obtienen por adición del pentaeritritol al sistema pintura-pigmento. La causa por la que cualquier recubrimiento no se inflama, es que éste por efecto del calor o flama se incha produciendo con ello una capa espesa, la cual aísla el oxígeno que podría ocasionar la combustión.

Otros derivados del pentaeritritol, son los ésteres que se obtienen a partir de los ácidos orgánicos que contienen de 6-10 carbonos en su molécula, los cuales encuentran su aplicación en la producción de lubricantes para turbinas de jet y maquinaria pesada, teniendo la cualidad de ser estables ante las altas temperaturas y bajo condiciones de presión extrema. Otra aplicación de estos lubricantes es que también se usan como aditivos para lubricantes de aceite mineral, donde efectúan la función de ser mejoradores de indi-

ces de viscosidad y dispersantes sin cenizas que impiden la formación de depósitos.

También debemos mencionar los derivados ésteres de pentaeritritol que se obtienen a partir de ácidos carboxílicos que contienen de 8-12 carbonos en sus moléculas, los cuales se emplean como plastificantes para resinas de cloruro de polivinilo y más particularmente para fabricar aislamientos eléctricos. La ventaja que presentan estos ésteres, es que son poco volátiles y sus propiedades eléctricas no se ven afectadas con el tiempo.

Si se hace reaccionar, pentaeritritol con epóxidos, se obtienen compuestos que presentan la característica de ser agentes surfactantes y pueden ser empleados para proporcionar cuerpo a las mezclas de detergentes sintéticos.

El pentaeritritol también se usa en la formulación de detergentes, esto se debe a su gran facilidad para formar complejos de metal, donde realiza la función de agente de reblandecimiento de agua y en las resinas de cloruro de polivinilo, en las que se encarga de atrapar las pequeñas cantidades de metales que catalizan la descomposición térmica de la resina.

Otros derivados conocidos son los ésteres acrílicos de pentaeritritol, los cuales se emplean como reactivos en revestimientos curados por radiación y para secado fijo de tinta de imprenta. Los ésteres acrílicos también suelen emplearse para producir compuestos alquídicos solubles en -

agua, así como para obtener polímeros por emulsión, los cuales se emplean para adhesivos. Entre los derivados acrílicos, cabe mencionar el triacrilato de pentaeritritol, el cual tiene una creciente demanda por su aplicación en el curado por radiación de uretanos, resinas epóxicas, así como resinas poliéster que contienen acrilatos.

Entre los derivados acetales del pentaeritritol, tenemos a los bicíclicos, los cuales se obtienen a partir de aldehídos insaturados, teniendo la facultad de polimerizar en medio ácido fuerte, para dar origen a resinas termoplásticas (termoendurecibles), las cuales presentan alta resistencia a la tensión y a la compresión. Estos acetales bicíclicos se obtienen por acción de las 1,4-diacetonas aromáticas sobre el pentaeritritol. El producto resultante es un espiro polímero, también llamado de doble fibra o polímero escalera, el cual es estable al calor. A menos que se someta a temperaturas muy altas, tal como 400-450°C, que es el rango al que ocurre el 50% de la descomposición.

De los derivados nitrados del pentaeritritol, uno de los más importantes es el tetranitrato de pentaeritritol, el cual se forma por nitración del pentaeritritol con ácido nítrico concentrado. Este derivado se emplea como un relleno de fulminantes y detonadores, como aglomerante de estas mezclas.

Basta la presencia del 0.1-0.5% de pentaeritritol para obtener un producto de gran densidad volumétrica aparente, la que favorece el relleno de detonadores. Otro uso del tetranitrato de pentaeritritol, es el de ser un buen agente vaso dilatador en las grandes arterias de la coronaria. Por esto se usa en el tratamiento de angina de pecho.

### CAPITULO III

#### METODOS DE PRODUCCION.

En este capítulo se describen los métodos más importantes de fabricación que existen para cada uno de los alcoholes polifuncionales incluidos en este trabajo, no obstante no se incluyen algunos por considerarse poco económicos, como lo es el caso de la patente No. 1,949,537 de la R.F.A., - el cual consiste en la manufactura de alcohol alílico mediante hidrólisis del acetato de alilo. Debido a que la materia prima empleada en esta patente es un derivado de tal alcohol, se considera poco conveniente incluirlo en el presente trabajo, ya que tal proceso es poco económico.

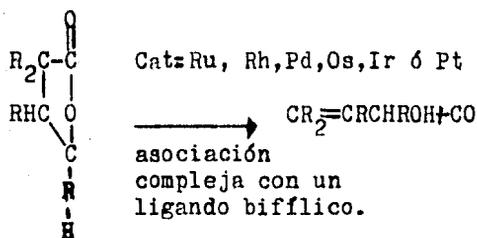
En este capítulo se podrán apreciar las características de operación, equipos de proceso, problemas que se presentan etc., es decir ventajas y desventajas. Lo anterior permitirá poder apreciar cuál es el proceso más adecuado para la producción de cada uno de dichos alcoholes.

A continuación se describen dichos métodos.

#### 3.1 Producción de Alcohol Alílico.-

En la patente 3,692,849 de los EE.UU. (10) se describe un método de preparación de alcohol alílico a partir de butirrolactona, dicho método es general para la obtención de alcoholes monounsaturados a partir de lactonas. No obstante sólo nos concierne el alcohol alílico. Este también se prepa-

ra por hidrólisis del cloruro alílico, isomerizando óxido de propileno o deshidratando propilén glicol, sin embargo la materia prima de estos procesos es costosa. El proceso consiste en hacer reaccionar una butirolactona con un medio reactivo que contenga un metal noble del grupo VIII, siendo más adecuado cuando se encuentra en una asociación compleja con un ligando bíflico, este último término se define más adelante. La ecuación de reacción es la siguiente:



Se observa que el grupo carbonilo se separa de la lactona, con desprendimiento de monóxido de carbono, para dar origen al alcohol insaturado. La lactona debe poseer de 4 a 16 carbonos, la cual tiene la fórmula descrita arriba, donde R es hidrógeno o el mismo o distinto alquilo.

Como catalizador debe usarse un metal noble del grupo VIII, con la característica arriba mencionada (asociación compleja con un ligando bíflico), el cual puede ser: rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino. Estos se agregan en pequeñas cantidades de 0.002 a 2% en peso del medio de reacción pudiendo adicionarse como una sal soluble, un carbonilo, un hidrato o un carbono. Los metales nobles se

pueden obtener a partir de sales, tales como: carbonil cloruro de iridio, tetrabromuro de iridio, tribromuro de iridio, trifluoruro de iridio, tricloruro de osmio, ácido clorómico, hidruro de paladio, cloruro de paladio, ácido platinico, yoduro de platino, nitrato de rodio, tricloruro de rutenio, etc.

Como puede apreciarse, generalmente se emplean sales halógenas y particularmente las de cloruro, a éstas se les puede agregar otras sales distintas, tales como alcanos y tierras alcalinas, con objeto de mejorar la reacción.

El ligando biflicco se define como un compuesto que posee por lo menos un átomo con un par de electrones capaces de formar una unión covalente coordinada con un átomo de un metal y simultáneamente poder aceptar el electrón del metal, dando mejor estabilidad al nuevo complejo. Los ligandos mencionados pueden ser aquéllos compuestos orgánicos que tienen por menos tres carbonos y que contengan arsénico, antimonio, fósforo o bismuto en un estado trivalente. Los más empleados suelen ser los de fósforo (fosfinas). La fórmula general de estos ligandos es:



donde E puede ser un fósforo trivalente, antimonio, arsénico o bismuto y R es el mismo o diferente alquilo, el cual debe poseer de 1 a 10 carbonos, ciclo alquilo que contenga de 4 a 10 carbonos y/o arilos de 6 a 10 carbonos, entre los que se pueden mencionar tenemos a: metilo, butilo, nonilo,-

tolilo, xililo, etc. Es recomendable que por lo menos un R sea arilo (fenilo, tolilo, etc.) siendo más adecuado un triarilo.

Entre los ligandos más apropiados a la obtención de alcohol alílico tenemos a: trimetil fosfina, trietilarsina, trietilbismutina, etc. La trifenilfosfina proporciona una gran actividad al catalizador, así como una buena estabilidad. Los metales nobles se pueden unir a los ligandos antes de alimentarse al reactor, o durante la reacción, en la cual se mezclan ambos componentes directamente para formar el complejo. Se recomienda que en cualquiera de los dos casos, el ligando bifílico se adicione en exceso, el que puede variar de 10-300% del estequiométrico. El complejo posee de 1 a 5 moles de ligando bifílico por átomo de metal y otros componentes no necesarios tales, como hidratos o aniones solubles (sulfatos, nitratos, etc.) Los complejos más adecuados suelen ser: uno que contenga por lo menos un ligando de halógeno o por lo menos un carboxilato de  $C_1 - C_5$  (acetato, propionato, etc), para proveer al catalizador de una gran actividad.

La reacción se efectúa en un medio líquido orgánico -- que disuelva a los reactivos y al catalizador, los disolventes deben ser inertes tales como hidrocarburos, cetonas, ésteres, éteres o ácidos carboxílicos (hexano, benceno, etc). No obstante estos disolventes no se requieren cuando se emplea un exceso de lactona (de 2 a 100 veces, el estequiométrico). Lo anterior es válido para proceso continuo o dis-

continuo. La temperatura de reacción debe ser de 50°-400°C, más adecuado de 100°-300°C, y la presión de reacción será de 1-200 atmósferas absolutas, siendo recomendable de 1-10 atmósferas. En el proceso discontinuo, el catalizador, el medio de reacción y la lactona se introducen a la zona de reacción para formar la fase líquida y elevar la temperatura, en el proceso continuo la diferencia es que la lactona se alimenta continuamente.

El alcohol alílico obtenido puede separarse del monóxido de carbono, mediante una corriente líquida de reacción, la cual es destilada. Mediante los siguientes ejemplos se ilustra mejor el proceso.

#### Ejemplo 1

En un matraz de 250 ml de tres cuellos equipados con un tubo "Dean Stark", se mezclan 200ml de  $\gamma$ -butirolactona, 1 gr. de cloruro de paladio bis(trifenilfosfina), más 1 gr. de cloruro de litio. La solución obtenida se agita y se calienta a reflujo, a 200°C, obteniéndose 5ml de producto líquido, cuyo análisis revela la presencia de alcohol alílico, más pequeña porción de dialiléter.

#### Ejemplo 2

Al mismo matraz, se introducen 400ml. de 3-metil-4-pentil- $\gamma$ -butirolactona, más 10 gramos de tribromuro de rodio. La mezcla se calienta a 300°C por 6 horas. Se separan los líquidos y se recupera por destilación el 2-metil-1-pentil alcohol alílico. En forma similar si se adicionan 300ml. de

3-hexil- $\gamma$ -butirolactona (al matraz), más 20 gr. de nitrato de iridio. Se efectúa un calentamiento a 350°C y se mantiene por 5 horas. Se eliminan los líquidos, para recuperar el alcohol 2-hexaalfílico por destilación. También en forma similar cuando se agregan al matraz, 200ml. de butirolactona, 10 gr. de cloruro de paladio y 20 gr. de tributilestibina. Se efectúa el calentamiento a 200°C por 5 horas, se separa el contenido líquido y se recupera alcohol alílico por destilación.

Otro método muy conocido para la obtención de alcohol alílico es el que se describe en la patente No. 1,531,137 (11) de la República Francesa. Este proceso consiste en -- producir alcoholes a partir de olefinas selectas, éstas se hacen pasar por zonas catalíticas de oxidación y de reducción. No obstante el procedimiento se refiere especialmente al alcohol alílico, por los relevantes usos técnicos que éste tiene.

Para dilucidar la aportación de esta patente, es menester citar otros métodos, con respecto a los cuales hace la mejora correspondiente. Entre estos métodos tenemos al que produce alcohol alílico por isomerización del óxido de propeno en fase líquida, empleando  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  como catalizador. También se obtiene alcohol alílico por reducción de acroleína con la ayuda de isopropanol en fase líquida, dentro de un medio anhidro, en presencia de un catalizador, tal como isopropilato de aluminio. Otro procedimiento es por reduc-

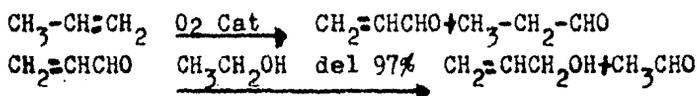
ción de acroleína pura en estado gaseoso a base de alcohol empleado en exceso, comúnmente de 5 a 10 moles por 1 mol de acroleína pura, a una temperatura de 400°C. La acroleína empleada se prepara mediante oxidación catalítica del propeno, recuperándose por absorción en agua u otro disolvente adecuado. La solución obtenida posee una concentración de 2.5 a 6% en peso de acroleína, la cual se concentra hasta un 80% por destilación, después por rectificación y luego por extracción. La acroleína se mezcla en una proporción molar determinada con un alcohol, normalmente alcohol etílico y se reduce a 400°C con un catalizador de MgO.

Estos métodos citados tienen el inconveniente que requieren de materias primas relativamente caras. El precio de la acroleína es muy alto, a consecuencia de las dificultades de su purificación, ocasionando además pérdidas considerables de materia hasta de 30% por polimerización a causa de la baja estabilidad de la acroleína. No obstante, el método de la patente No. 1,531,137 mencionada arriba, suprime las anteriores desventajas. La aportación de este proceso consiste en obtener el alcohol deseado y principalmente el alcohol alílico, de una forma directa que consiste en hacer pasar olefinas seleccionadas o una mezcla de olefinas por zonas catalíticas de oxidación y de reducción. La ventaja de este procedimiento consiste en que no requiere la absorción y la destilación de la acroleína, además incrementa en un sólo paso el rendimiento de alcohol alílico, con respecto

a un proceso indirecto donde se emplea acroleína pura. Otra ventaja de este método es que necesita menor cantidad de agente reductor y prolonga la actividad del catalizador para la reducción. Los anteriores resultados aún carecen de explicación teórica, no obstante se cree que se debe a una dilución considerable de reactivos con ayuda de gases neutros (inertes), lo que pudiera incrementar sensiblemente la estabilidad de los productos del proceso. También se cree que el vapor de agua en el proceso participa en una reacción y evita la formación de polímeros y de acetales, facilitando la desorción de los productos absorbidos por el catalizador. La olefina del proceso contiene de 3 a 8 átomos de carbono, también se puede usar una mezcla de éstas con oxígeno puro o aún diluido con la ayuda de gases inertes. Las zonas catalíticas de oxidación y reducción pueden integrarse a un mismo reactor o a dos reactores en serie. Simultáneamente se introduce el catalizador específico de oxidación y el agente de reducción adecuado, a sus respectivas zonas catalíticas. La mezcla de gas-vapor que se obtiene de la reacción se separa y las olefinas que no han reaccionado junto con algunos subproductos, se reciclan al reactor. Como catalizadores de oxidación se pueden emplear compuestos que tienen: óxido de molibdeno, óxido de cinc, óxido de bismuto, así como óxidos de antimonio u óxido de cobre con un soporte). Para la reducción se emplea como catalizador el MgO u otros de acción similar ante los gases sometidos a la reducción a una tempe-

ratura de 300° a 400°C. Para la reacción del cambio de hidrógeno se inyecta un compuesto específico, el cual puede ser un alcohol primario o secundario, esto ocasiona que durante la reducción del aldehído se obtengan cantidades importantes de aldehídos o cetonas, además de los alcoholes. Estos aldehídos y cetonas se pueden usar para otra síntesis o reciclarse al reactor después de reducirse catalíticamente. Como agente reductor se puede emplear hidrógeno puro o impuro por contaminaciones inertes. La reducción requiere de una presión elevada. El sistema catalítico del proceso puede ser estacionario o de lecho fluidizado. Los gases que salen del reactor son enfriados mediante una camisa. El efluente líquido del reactor está compuesto por alcohol alílico, el agente de reducción y los compuestos carbonílicos. La fase gaseosa de la reacción de reducción puede reciclarse a la zona de oxidación tanto el agente de reducción que resulta de una separación de un alcohol proveniente de una olefina determinada, como los compuestos carbonílicos, pueden ser reintroducidos a la zona de reducción para aumentar el rendimiento en alcohol alílico.

Como ya se mencionó anteriormente, la olefina de este proceso debe contener de 3 a 8 átomos de carbono. Para cuando se desea obtener el alcohol en proporciones industriales, se emplea el propeno como materia prima.



Aplicando el proceso que señala la invención se obtiene un rendimiento en alcohol alílico superior en aproximadamente un 20% con relación a los procesos procedentes, partiendo de acroleína como materia prima. Además se obtienen considerables ahorros de energéticos. La siguientes tabla ilustra las ventajas de este método.

Cantidad de $C_3H_6$ que ha reaccionado en 1º paso	Cantidad de $C_3H_6$	Cantidad de etanol (g)	Cantidad de acroleína (g)	Cantidad de alcohol alílico en un paso (g)
Proceso directo	126	773	180	75
Proceso indirecto (según la patente)	126	552	-	114

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra el proceso de esta patente.

### Ejemplo 3

En un reactor que posee las dos zonas catalíticas, la de reducción y la de oxidación, se agrega a la parte superior de ésta última 40 gramos de catalizador complejo, la temperatura se eleva a 510°C y se mantiene constante, para introducir agua por la parte alta a un flujo de 3-6 grs./hr. y gas compuesto por 17.86% en volumen de propeno, 17.10% de oxígeno y 64.98% de nitrógeno a una velocidad de 258 litros/hora. Simultáneamente se adiciona por la parte superior de la zona de reducción, alcohol alílico del 97% a un flujo de 6.3 grs./hr. La mezcla de gas y vapor que abandona al reactor se separa por medio de sepa

radores frigoríficos.

La producción por hora es de 21.3 litros de gas, el -- cual está compuesto por 10.50% en volumen de propeno, 0.2% -- de oxígeno y productos líquidos, éstos últimos proporcionan un rendimiento (tomando como base una tonelada de propeno -- que reacciona) de 0.185 toneladas de alcohol alílico, 0.395 toneladas de acroleína, 0.046 toneladas de aldehído propiónico y 0.022 toneladas de alcohol n-propílico.

#### Ejemplo 4

En un sistema de 2 reactores instalados en serie, donde el primero contiene 80 grs. de catalizador de molibdeno-bismuto y una temperatura constante de 430°C, se hace pasar gas -- de síntesis formado por 82.76% en volumen de propeno y 16.13% en volumen de oxígeno, con una velocidad de 93 litros/hora. Simultáneamente en el segundo reactor, el cual posee 50 gramos de catalizador, obtenido a partir de carbonato de magnesio en pastillas y quemado a una temperatura de 800°C, se -- alimenta alcohol etílico del 97% a un flujo de 78.5 gramos/hora y una temperatura de 400°C. La mezcla gas-vapor procedente del segundo reactor se separa en un separador frigorífico, con lo cual se obtienen en una hora 78,5 litros de productos gaseosos, constituidos por 88.53% en volumen de propeno y 103 gramos de producto líquido compuesto por 4.8% en peso de alcohol alílico, 2.7% en peso de acroleína y 2% en peso de alcohol -n-propílico, más agua. El rendimiento obtenido, tomando la misma base del ejemplo 3, es de 0.345 tonela-

das de alcohol alílico, 0.149 toneladas de acroleína y 0.144 toneladas de n-propenol. El propeno sobrante reacciona para dar origen a otros compuestos tales como aldehídos y productos de oxidación.

#### Ejemplo 5

En el primer reactor se colocan 40 gramos de catalizador complejo, se eleva la temperatura a 470°C y se mantiene constante, posteriormente se adicionan 25.0 litros de gas, el cual está compuesto por 17.86% en volumen de propeno, 17.16% de oxígeno y 64.98% en volumen de nitrógeno. Simultáneamente se introducen 3.6 gramos de agua a un sobrecalentador que está colocado encima del catalizador. Los gases de escape procedentes del primer reactor se mandan a un segundo reactor, al cual se le alimenta alcohol etílico al 97% a una velocidad de 28.7 grs./hr., a una temperatura de 400°C.

La mezcla de gas-vapor, producto de reacción, se separa en un sistema de absorción frigorífico, lo que proporciona un rendimiento de 0.428 toneladas de alcohol alílico, 0.119 toneladas de acroleína, 0.072 toneladas de alcohol propiónico y 0.111 toneladas de alcohol n-propílico, tomando la misma base que el ejemplo 3.

Nota: Aunque en la patente No. 1,531,137 no se menciona, cabe aclarar que la reducción que sufre el alcohol etílico de 97%, en la segunda etapa de la reacción, da origen a la formación de acetaldehído.

De todo lo anteriormente expuesto sobre los métodos de obtención del alcohol alílico, se puede concluir que:

De los dos métodos descritos para la producción del alcohol alílico, el de la patente No. 3,692,849 de los EE.UU. el cual emplea butirolactona como materia prima, no es un método recomendable, salvo que se emplee a escala de laboratorio. Lo anterior se deduce de que la butirolactona es una materia prima de costo elevado, lo que repercute en la economía del proceso, además la patente no menciona la eficiencia de la conversión, así como posibles problemas de purificación. En cuanto al método de la patente 1,531,137 de la República Francesa, éste presenta la ventaja con respecto al anterior, de que la formación del alcohol alílico se realiza de forma directa pasando olefinas seleccionadas, o una mezcla de éstas, por zonas catalíticas de oxidación y reducción, además de que el gas de síntesis empleado como materia prima es mucho más económico. El método de esta última patente también presenta ventajas con respecto a aquellos métodos que usan acroleína como materia prima, pues en el de la patente 1,531,137 de la República Francesa se ahorra la absorción y destilación que requiere la acroleína, además incrementa la conversión por reactor, requiere menor cantidad de agente reductor y prolonga la actividad del catalizador para la reducción, todo esto lo hace un proceso mucho más económico que los anteriores. No obstante sus resultados, no han sido explicados totalmente en forma teórica. Cabe decir que un inconveniente de esta últi-

ma patente 1,531,137 de la República Francesa, es que dice mejorar la conversión en 20% con respecto a otras patentes de referencia, pero no menciona la eficiencia de éstas últimas por lo que tampoco se puede saber la de aquélla.

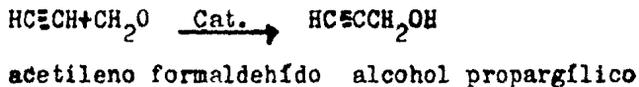
### 3.2.) Producción en fase vapor de alcohol propargílico bajo condiciones anhidridas.-

En la patente 3,365,504 de los EE.UU. (12) se describe un método mejorado para la obtención industrial del alcohol propargílico,  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ , el cual se produce por etinilización del formaldehído.

Como ya se mencionó anteriormente, el alcohol propargílico que se usa como inhibidor de corrosión en soluciones ácidas, fue preparado originalmente por Hénry mediante la deshidrohalogenación del alcohol 2-bromo alílico. Posteriormente Reppe observó la presencia de una reacción en medio líquido, denominada etinilización, la que consiste en hacer reaccionar acetileno con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona a presión y con un catalizador, originando productos que conservan el grupo etinilo ( $\text{HC}\equiv\text{C}-$ ). Cuando se emplea formaldehído, la reacción tiende a desplazarse hacia la formación de butinodiol,  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ , siendo éste la principal impureza del alcohol propargílico, pues por muy minuciosa que sea la obtención de éste último siempre existe una producción importante de butinodiol. Cuando las condiciones son favorables y se usa como catalizador acetilu-

ro de cobre, puede obtenerse hasta 92% de butinodiol con un 5% de alcohol propargílico.

Sin embargo si la reacción se efectúa en fase vapor, con condiciones anhidras y presencia de un catalizador de etinilización adecuado, el acetileno reacciona con el formaldehído, en la relación molar 1:1, obteniéndose alcohol propargílico con un alto grado de pureza, sin que sea menester usar presiones supraatmosféricas. La reacción será la siguiente:



La ventaja de esta reacción es, que la formación de butinodiol es mínima, y que aún utilizando un catalizador de cobre, se impide la formación de acetiluro de cobre, el cual estando seco resulta altamente explosivo. Otras ventajas del método de la presente patente son: producción continua del alcohol propargílico, los índices de alimentación de los reactivos son de fácil control y no se requiere usar equipo de alta presión.

Otros catalizadores adecuados son generalmente compuestos inorgánicos de cobre insolubles en agua, entre los que suelen seleccionarse tenemos óxido de cobre, cromito de cobre, y aluminio silicato de cobre, es decir, las sales de cobre son las más comúnmente empleadas. Es menester que el cobre se encuentre en forma cúprica. Se considera conveniente, que a dichas sales de cobre, se les edicione pequeñas cantidades

de las correspondientes sales de bario o bismuto u óxidos de ambos elementos. El proceso debe tener una cama fija, la -- cual puede ser formada por el sistema catalizador-acarreador o ser formada únicamente por el primero, sin embargo, puede adaptarse una cama fluidizada. Cabe mencionar que los com-- puestos de mercurio, níquel y cinc, han sido detectados como inactivos para la obtención del alcohol propargílico, tales compuestos pueden ser reducidos al estado metálico por el -- formaldehído, originando comúnmente productos de reducción y condensación de formaldehído, tal como alcohol metílico.

El acarreador empleado en este método, comúnmente es de magnesio o silicato, ejemplos de éstos son; óxido de sílice o sílica, pumita, arcilla, caolín, atapulgita, trisilicato de magnesio, silicato de aluminio y ceolitas naturales o artificiales entre las que se encuentran silicoaluminato de -- calcio, silicoaluminato de sodio y similares. Para este pro-- ceso, el carbón activado no representa un acarreador adecuado, pues proporciona baja conversión a alcohol propargílico, como lo demuestran los resultados que se observarán más adelante.

Es recomendable, que durante el desarrollo del proceso, la relación molar de acetileno a formaldehído sea de 1.5:1 a 12.1, aunque también se puede trabajar con relación molar -- 1:1

Una de las ventajas de este método es que puede efec-- tuarse a presión atmosférica e incluso a subatmosférica, pe--

ro es bien conocido que procesos a menos de 300 mmHg o presiones mayores de 100 psig. no son útiles, por lo que se recomienda evitarlos.

Debido a que tanto los reactivos como los productos deben pasar en forma de vapor a través de la cama, la temperatura de reacción debe ser de 100-200°C, preferentemente 150-160°C. El acetileno se alimenta normalmente en forma indiluida, pero puede emplearse mezclado con algún gas inerte, tal como el nitrógeno, en la que se recomienda una concentración de 30-40% volumen de nitrógeno.

El flujo de alimentación de los reactivos a través de la zona de reacción dado en litros por hora de acetileno y formaldehído por volumen en litros del sistema catalizador-acarreador es muy variable, pero una velocidad adecuada es -- 25-500 l/hr/l, preferentemente de 50 a 200 l/hr/l.

Estudios prácticos han reportado que la concentración de catalizador en el sistema catalizador-acarreador es variable, siendo recomendable una concentración por lo menos de un 5% y más adecuado entre 10 y 30% en peso como máximo. Sin embargo la concentración también depende del tipo de catalizador, pues cuando éste es una sal de bario o bismuto o un óxido de éstos, la concentración más adecuada de dichos elementos es de 0.5-5% peso del catalizador total soportado. El catalizador puede ser preparado por: impregnación, precipitación o coprecipitación de los componentes activos sobre

el acarreador de una solución acuosa o una pasta delgada; -- posteriormente se le elimina el agua y se calcina hasta que éste adquiriera una forma parcialmente reducida. Para el caso del acarreador, éste puede agregarse en forma de polvo fino a la solución de los componentes activos, originando una pasta; - la que posteriormente se seca, se muele y se calienta hasta obtener el catalizador soportado. El tamaño de las partículas de dicho catalizador depende de las condiciones de operación, siendo más adecuado de 6-12 mallas.

El equipo para llevar a cabo el proceso se adapta para contener la cama catalítica y facilite el flujo de acetileno y formaldehído a través de ella, sin afectar las condiciones de operación. Del reactor salen dos flujos, uno de ellos es el efluente, el cual se enfría para condensar el alcohol propargílico junto con algunos subproductos y el otro es aquel que está formado por acetileno y formaldehído que no reaccionaron y que son reciclados a la zona de reacción.

El método de esta patente queda mejor ilustrado con los siguientes ejemplos específicos.

#### Ejemplo 1

Mediante precipitación se prepara un catalizador de cromito de cobrebario sobre attapulgita, el procedimiento es el siguiente: se preparan dos soluciones por separado, la primera se lleva a cabo a una temperatura de 80°C, con 2lg. de nitrato de bario y 500ml. de agua, posteriormente se adiciona 174g. de trihidrato nitrato cúprico, la segunda se efectúa

con 10lg de cromato de amonio y 120ml de una solución de 28% de hidróxido de amonio y 500ml de agua, después se agrega -- 400g de attapulgita de 100/200 mallas, lo cual origina una pasta.

Mediante un embudo de goteo se agrega la primera solución en caliente sobre la pasta, esta mezcla se somete a agitación durante el goteo obteniendo con ello una lechada de color café dorado, ésta se filtra con un embudo que contiene un revestimiento de vapor, posteriormente se le hacen dos lavados, al producto semiseco, con 500ml de agua caliente, drenando el catalizador bajo succión.

Al remanente se le elimina al máximo el agua mediante un secado al vacío, el cual debe tener temperatura entre -- 80°C y 140°C, dicha operación se realiza por 12 horas, posteriormente se tritura el producto y se seleccionan las partículas de 6-8 mallas, obteniéndose una composición de 6.9% de cobre y 1.9% de bario, posteriormente se introduce a un horno cuya temperatura es de 300°-400°C hasta que adquiera un color negreo uniforme. El catalizador obtenido se introduce a una solución acuosa de ácido acético al 10% con el fin de eliminar posibles residuos de óxido de cobre, filtrándose -- posteriormente la parte sólida para luego lavarla con agua hasta que los extractos amarillos sean neutros al tornasol. El producto se vuelve a secar al vacío a una temperatura de 150°C con lo cual se obtiene un catalizador con 4.0% de cobre y 2.1% de bario.

El mismo procedimiento puede aplicarse para preparar catalizadores de tungstato de cobre-bario y vanadato de cobre. Para el caso del catalizador de óxido de bismuto-cobre, éste puede obtenerse introduciendo los acarreadores del catalizador en soluciones fuertes de nitratos de bismuto-cobre, posteriormente se calcinan hasta que los acarreadores impregnados obtengan la forma de óxidos. Usando la misma técnica se pueden preparar los catalizadores que aparecen en la tabla I.

Es importante hacer notar que el % de catalizador en el sistema catalizador-acarreador, no debe ser mayor de 50% (en peso) para la reacción de etinilización, ya que ésta es demasiado exotérmica y puede originar temperaturas superiores a 200°C, con lo cual se produce un sobrecalentamiento y consecuentemente la desactivación del catalizador. Lo anterior disminuye la producción de alcohol propargílico, sin depender del catalizador seleccionado. La concentración recomendable es de 10-30% de catalizador.

En los siguientes ejemplos se ilustra el uso de varios catalizadores para diferentes condiciones de etinilización de formaldehído para producir alcohol propargílico.

El equipo del proceso consta de los siguientes aparatos: Como reactor se emplea un tubo de vidrio pyrex vertical de 25mm de diámetro externo y 24 pulgadas de longitud (61cm), este tubo está provisto de una fuente térmica de 5mm de diámetro exterior en posición coaxial. La cama catalítica se integra de 100ml de partículas de 5-8 mallas colocadas sobre una

capa de vidrio de 6mm. de espesor y protegida de la parte superior por otra capa similar de vidrio. Las camas favorecen el precalentamiento y premezclado de los reactivos. Como medio térmico se utiliza un alambre de nicromo aislado enredado alrededor del tubo, el cual se calienta mediante electricidad. En todos estos casos de etinilización, la cama debe ser tratada originalmente con acetileno bastante diluido en nitrógeno, para favorecer la actividad del catalizador.

La alimentación de acetileno y formaldehído en estado gaseoso se hace pasar a través del tubo y hacia la cama de tal manera que el flujo vaya decreciendo, los productos así obtenidos pasan a través de un condensador de agua, para -- después recolectarse en un recipiente que posee dos trampas, para subenfriarlos a  $-50^{\circ}\text{C}$ . Los incondensables se cuantifican mediante un detector de humedad. A los productos se -- les hace las siguientes pruebas analíticas: determinación de alcohol propargílico y formaldehído, determinación de la conversión de formaldehído a alcohol propargílico. Posteriormente se lleva a cabo una destilación a temperatura de  $32-140^{\circ}\text{C}$ , eliminando cualquier remanente resinoso en el destilador.

El alcohol propargílico obtenido se identifica mediante sus propiedades físicas, análisis para hidrógeno acetilénico y por espectro infrarrojo.

La tabla I proporciona los resultados de diferentes reac  
ciones, en las cuales se emplearon catalizadores de cromo -  
de cobre bario sobre distintos soportes y a presión atmosféri  
ca (salvo alguna otra indicación).

TABLA I

- 51 -

No. de Ex- perimen- to	Sistema Catalíti- co.	Temp. Prome- dio de la - cama °C	Razón Molar $C_2H_2/CH_2O$	Velocidad espacial (1/hr/l)	% $CH_2O$ con ver. a Al- cohol Pro- pargílico en un paso
2.....	Cromito de cobre 25%, 3% cromito de bario sobre pumita.	130	6.5	100	21
3.....	Igual	150	2.2	105	23
4.....	Igual	150	1.9	85	24
5.....	15% cromito de - cobre, 2% cromi- to de bario so-- bre atapulgita.	140	5.5	80	21
6.....	Idéntico	150	4.6	80	25
7.....	Idéntico	150	3.0	70	20
8.....	Idéntico	135	2.0	65	10
9.....	12% cromito de - cobre, 3% cromi- to de bario so-- bre atapulgita.	120	10.7	80	22
10.....	20% cromito de - cobre, 3% cromi- to de bario so-- bre atapulgita.	180	3.4	130	32
11.....	Idéntico	150	*ca 10	ca 120	10
12.....	Idéntico	175	*ca 6	ca 80	13
13.....	15% cromito de - cobre, 2% cromi- to de bario so-- bre magnesio.	140	2.5	80	14
14.....	Idéntico	150	3.6	100	17
15.....	Idéntico	160	2.9	130	25
16.....	25% cromito de - cobre, 4% cromi- to de bario so-- bre caolín.	145	3.7	85	25

\* Presión de 100 p.s.i.g. (7.037 Kilogramos/centímetro cuadrado)

Como se puede apreciar de los ejemplos 11 y 12, el proceso disminuye su rendimiento cuando se realiza a presiones superatmosféricas, por lo que recomienda evitarlos.

Después de terminar el proceso se comprueba que el catalizador conserva sus propiedades físicas de abrasión y aparencia, sin que haya sufrido daños por sobrecalentamiento, además no presenta una coloración roja, pues no produce acetiluro de cobre, lo cual puede comprobarse mediante el análisis. La ventaja que presenta este método es, que el catalizador puede regenerarse por calentamiento a vacío o en un horno. La tabla II proporciona los resultados obtenidos para catalizadores de cobre distintos a los cromitos.

TABLA II

No. de Experimento.	Sistema Catalítico	Temp. prom. de la cama °C	Razón molar $\frac{C_2H_2}{CH_2O}$	Velocidad espacial (l/hr/l)	%CH <sub>2</sub> O conver, a alcohol pro pargli co en un paso
17	18% tungstato de cobre 2% tungstato de bario sobre pumita.	160	4.1	80	21
18	25% tungstato de cobre 4% tungstato de bario sobre atapulgita.	140	4.0	75	13
19	20% metavanadato de - cobre sobre caolín	120	1.6	80	7
20	15% óxido de cobre, 6% óxido de bismuto sobre pumita.	130	1.9	75	8
21	20% óxido de cobre, 6% óxido de bismuto sobre caolín	145	3.5	85	7
22	30% óxido de cobre, 10% óxido bismuto sobre -- trisilicato de magne-- sio.	140	2.7	100	11
23	Idéntico	160	5.0	70	20
24	* Sílico aluminato de - cobre	145	4.3	80	11

\* Formado a partir de "Decalso" (un sílico aluminato de sodio, resina de intercambio iónica) lavado con nitrato cúprico.

En los resultados anteriores, generalmente el producto se obtiene libre de butinodiol, presentando la ventaja adicional, que el CH<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> que no reaccionan se puede recuperar fácilmente para volverse a utilizar.

Como conclusión del único proceso descrito para la obtención del alcohol propargílico se puede decir que:

El método de producción descrito por la patente 3,365, 504 de los EE.UU. presenta la ventaja de que no requiere de presiones supraatmosféricas, lo cual hace que el equipo empleado para el proceso sea económico, obteniéndose el alcohol propargílico en forma continua y con un alto grado de pureza. Sin embargo debe tenerse mucho cuidado con la temperatura de reacción, pues si ésta rebasa los  $200^{\circ}\text{C}$ , desactiva al catalizador, disminuyendo la producción de alcohol propargílico, para ello se recomienda que la concentración del catalizador (en el sistema catalizador-acarreador) no sea superior al 50% en peso, ya que la reacción es de por sí exotérmica. Una desventaja, la cual debe ser estrictamente vigilada, es la de posible formación de acetiluro de cobre en las partes del equipo, esto se puede detectar cuando el catalizador presenta un color rojo después del proceso, tal formación en cantidades considerables puede originar una explosión. Sin embargo el catalizador del proceso presenta la ventaja de que es más estable y puede regenerarse por calentamiento a vacío o en un horno. También se obtiene una mejor conversión a presiones bajas, en comparación a otros procesos en las que éstas son elevadas.

### 3.3.a) Producción continua de Butinodiol mediante Etilización de baja presión.-

En la patente No. 4,117,248 de los EE.UU. (13) se describe una mejora al proceso de etilización de baja presión para la obtención de butinodiol, aún cuando dicho procedimiento ya se empleaba anteriormente para la obtención de este producto.

Para comprender mejor el logro de la presente patente es menester dar a conocer algunos detalles de los métodos anteriores. Estos procesos consisten en hacer reaccionar formaldehído y acetileno, empleando como catalizador algún complejo acetilén cuproso, con o sin soporte. Estos procesos suelen emplear el complejo acetilén cuproso acompañados de compuestos de bismuto con objeto de suprimir al máximo las formaciones cuprosas indeseadas, las cuales pueden ser explosivas.

El material que se usa como soporte se impregna con soluciones de sales de cobre, bismuto y nitratos, después de lo cual se seca y se calcina para obtener los óxidos metálicos correspondientes, a partir de los cuales se obtiene el complejo acetilén cuproso, empleando acetileno y formaldehído.

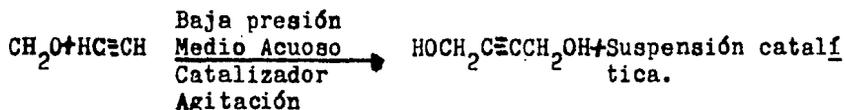
Algunos métodos emplean un complejo lechoso acuoso, acetilén cuproso finamente dividido soportado sobre un acarreador de silicato de magnesio y agitación, pero son de producción no continua. Además debido a que el tamaño promedio de partícula del material precursor del catalizador es de 1-1000 micras, comúnmente 1-200 micras, esto presenta las siguientes

dificultades: (1) que el producto contiene de 3-30% en peso de la mezcla de catalizador sólido, ocasionando problemas con la separación; para la separación producto-catalizador se pueden emplear aparatos para filtrar, tal como una centrífuga, ésta podría proporcionar una corriente de reciclaje del catalizador sólido, pero no así una corriente líquida libre de catalizador que proporcione la claridad adecuada para uso directo en posteriores operaciones y (2) que si se utilizan otros aparatos que den la claridad requerida, tal como una filtradora rotatoria de tambor, éstos producirán un catalizador semisólido, el cual requerirá un tratamiento por separado (antes del reciclaje), originando con ello un proceso antieconómico.

En la presente patente se utiliza un procedimiento que -- elimina las anteriores desventajas, y que consta de los siguientes criterios rígidos: (1) eficiencia en la separación de partículas de catalizador tan pequeñas como las de una micra de diámetro; (2) procesar adecuadamente la mezcla de la reacción, la cual está saturada de acetileno; (3) que la separación de la mezcla de reacción en una corriente clara y libre de catalizador (filtración) y otra con alta concentración de catalizador, sea continua, esta última corriente debe retornar inmediatamente y continuamente a la zona de reacción; (4) que la operación de separación no dañe la actividad del catalizador, lo que puede inducir una falta de acetileno, ocasionando con ello una -- disminución en el % del complejo acetilén cuproso en el catalizador, lo que puede conducir a la obtención en el filtrado, de

cobre elemental, lo cual puede ser causa de explosión y (5) - que la separación sea tan buena que garantice la economía del proceso.

Este proceso se lleva a cabo de la siguiente forma: primero se hace reaccionar continuamente formaldehído y acetileno en un medio acuoso, a bajas presiones, con agitación, presencia del catalizador de etinilización finamente dividido, - lo que origina una mezcla de butinodiol y suspensión de catalizador. La reacción es la siguiente:



El butinodiol se separa, se filtra y concentra continua y simultáneamente, dando lugar a dos corrientes, (1) filtrado libre de catalizador y (2) suspensión concentrada de catalizador, la cual retorna inmediatamente a la zona de reacción, ya que no es necesario un tratamiento previo. La primera -- que es la que contiene al butinodiol, está en condiciones de ser purificada.

La figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso -- con las mejoras que incluye la presente patente, la figura 2 muestra un filtro-concentrador vertical de presión para el - proceso del invento.

El aparato de la figura 1 se usa para efectuar el proceso de etinilización a baja presión. En este aparato se verifica la reacción de acetileno con formaldehído en presencia

de un catalizador de etinilización y baja presión, esto es, - una presión parcial de acetileno inferior a 2 atmósferas, acompañado de una temperatura de 80-110°C, en un medio acuoso con agitación y presencia de un complejo acetyl cuproso, colocado sobre un acarreador de silicato de magnesio.

El catalizador activo se prepara a partir de un compuesto cuyo contenido de cobre sea 5-35% y opcionalmente 0-3% de bismuto, siendo más recomendable 2-3% de bismuto.

El proceso de etinilización puede realizarse en un sólo reactor o en varios en serie, según convenga a la conversión de reactivos a productos y sobre todo a la economía del proceso, para el presente proceso se emplean 3 reactores en serie, cada reactor está provisto de un agitador eficiente.

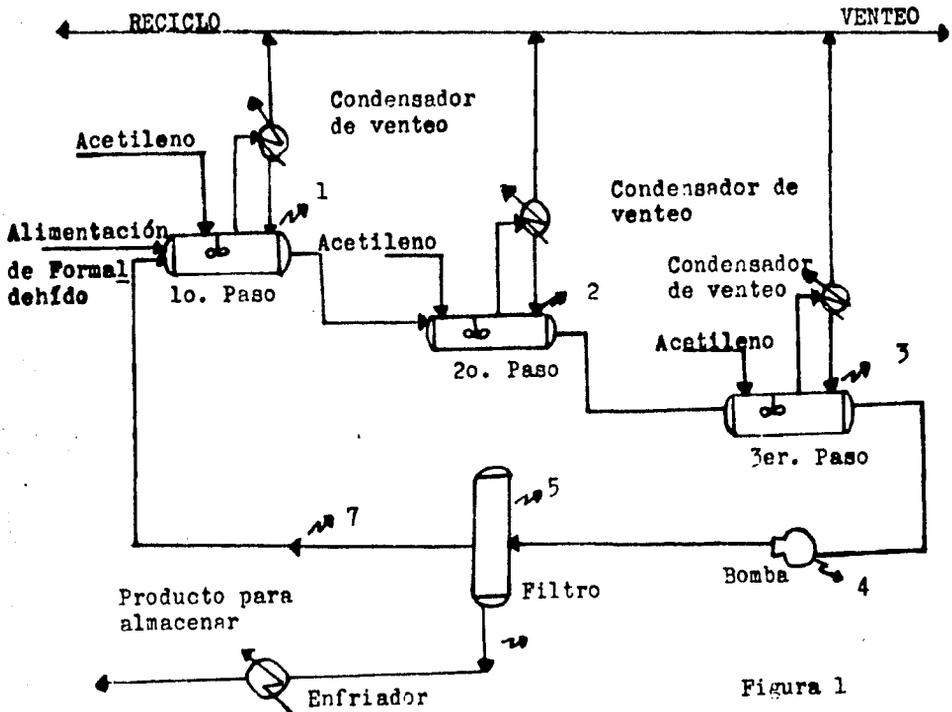


Figura 1

Descripción del proceso      Figura 1

Por medio de una bomba se hace fluir hacia el primer reactor una solución acuosa con 30-40% en peso de formaldehído, por otra línea independiente se provee de acetileno gaseoso al mismo reactor. Previo a la alimentación de ambas sustancias, se provee al reactor (1er. paso) del catalizador con la tem-

peratura y presión anteriormente mencionadas. Una vez establecidas las anteriores condiciones, comienza a efectuarse la -- reacción. El producto de ésta se forma principalmente de buti nodiol y una pequeña cantidad de alcohol propargílico, el cual se forma como producto colateral.

El producto de reacción junto con el catalizador pasa en forma continua al segundo reactor (segundo paso), donde reac-- ciona con acetileno puro proveniente de una línea independien-- te, lo que da origen a una segunda mezcla de reacción, la que a su vez pasa al tercer reactor para reaccionar con acetileno puro que llega al reactor en forma independiente. Como es de suponerse, los tres pasos deben contener el mismo catalizador, así como temperatura y presión. La materia volátil inconden-- seable que pasa a través del condensador de venteo, se desecha a la atmósfera, pudiendo también reciclarse.

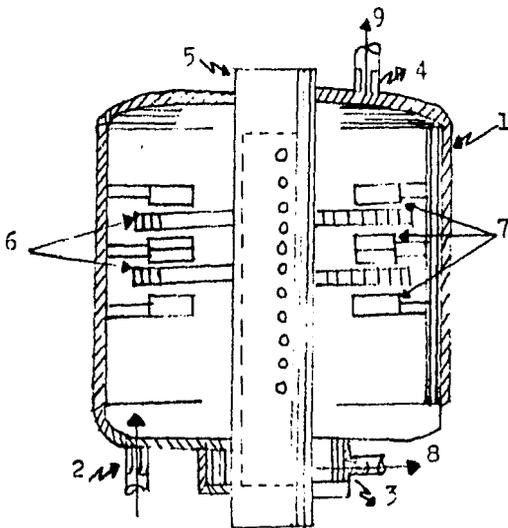
La mezcla de reacción obtenida en el tercer paso, se hace fluir por medio de la bomba (4) hacia el filtro de presión, el cual se encarga de filtrar y concentrar simultáneamente, en -- forma continua, para obtener una corriente libre de cataliza-- dor (6) y una suspensión concentrada de catalizador eluible -- (7), la cual retorna al primer reactor, sin requerir previo -- tratamiento, para reaccionar con formaldehído fresco.

La corriente que sale del fondo del filtro (corriente 6) contiene el butinodiol deseado, junto con pequeñas cantidades de alcohol propargílico como producto colateral así como ace-- tileno y formaldehído que no ha reaccionado. El producto fil

trado ⑥ debe contener menos de 25ppm de sólidos, para poder ser usado en otras operaciones.

La figura 2 es un esquema de filtro concentrador a presión ⑤, el cual está constituido de los siguientes elementos: ① recipiente, el que dispone de ② una entrada y dos salidas en sentido contrario ③ y ④; sujetos a la columna central se encuentran las piezas que se encargan de hacer el filtrado ⑥, esta columna gira en el interior del recipiente; - en las paredes interiores del recipiente y en forma adyacente, se encuentran ubicadas las cuchillas de raspado ⑦.

El proceso de filtrado es el siguiente:



La mezcla producto de reacción proveniente del tercer reactor, la cual consta de butinodiol, acetileno y formaldehído que no ha reaccionado, y el catalizador, se introduce por la entrada 2, mediante presión, aquí se filtra y concentra si multáneamente, dando origen a dos corrientes.

La separación en dos corrientes la realizan los elementos de filtrado 6.

La corriente que está libre de catalizador (8) pasa a través de la columna (5) para abandonar el recipiente por la salida (3). La otra corriente, la cual contiene el catalizador concentrado (9) es un fluido lechoso y resulta de la acción raspadora de las cuchillas (7) sobre el elemento de filtrado (6). Los sólidos formados en los elementos (6), se suspenden con objeto de mantener continuamente el fluido lechoso de reciclo al reactor del primer paso, este fluido abandona el recipiente por la salida 4. Aparte de este aparato filtro-concentrador de presión se pueden emplear otros equipos, entre los que se conocen tenemos el filtro-concentrador de presión de Schenk, Modelo ZFE-40, distribuido por Votator División of Chemestron Corp, Louisville Ky.

La temperatura durante la filtración y concentración varía con la composición del catalizador, siendo la más común entre 25°C y 130°C, la temperatura de separación es del orden de 20°C, siendo recomendable emplear 10°C y la más adecuada es la temperatura de etinilización. Debe tenerse precaución con la separación de las dos corrientes, evitando que ésta ocu

rra a altas temperaturas, pues ello ocasiona que se incremente la reacción de etinilización del acetileno y formaldehído que se encuentran en la mezcla, lo que puede ser causa de que el complejo acetilén cuproso precipite y explote. Cuando la temperatura de separación es la recomendada arriba, el acetileno produce una presión parcial en el aparato.

Para cuando se tiene el caso contrario (temperatura de separación baja,) la etinilización es reducida, la viscosidad -- disminuye, mermando así la eficiencia de la operación, pues -- existe la desventaja que la sílice puede precipitar (sílice -- del silicato de magnesio que solubiliza durante la reacción) -- ocasionando con ello un taponamiento del filtro. La mejor filtración se realiza a una temperatura cercana a la de reacción, la cual da una cantidad filtrada de 30-60 lb/hr-ft<sup>2</sup> de área -- filtrada.

Para que la filtración sea rápida y adecuada, en el filtro-concentrador de presión, se selecciona como tamaño de poros (porosidad) aquel que retenga el máximo de partículas en el menor tiempo posible, con lo cual se obtiene rápidamente una capa fina filtradora, ésta impide que una gran cantidad de sólidos sea filtrada. Cuando la capa filtradora queda establecida, se obtiene un filtrado de excelente claridad.

Para tener un control de la concentración del catalizador en el fluido lechoso ⑨ es menester controlar la mezcla de entrada ② y la presión de operación del filtro-concentrador. Otra norma para mantener la concentración del catalizador, es mediante el control de flujo de las corrientes ⑧ y ⑨, lo cual --

debe acompañarse de la regulación de la corriente de entrada ② para evitar variaciones de presión en la filtración. Para que el proceso resulte económico es recomendable mantener la concentración de sólidos en la corriente de catalizador que se recicla al 1er. paso de la reacción, la concentración debe ser aquella que siendo máxima mantenga la fluidez para -- transportarse por la tubería de retorno.

Para aumentar la eficiencia del filtro, se recomienda - limpiarlo con frecuencia de 6-8 hrs, con lo cual se puede -- elevar el valor promedio de filtrado. La limpieza de los -- elementos del filtro se puede efectuar mediante los siguientes pasos: (1) suspender el flujo de alimentación; (2) permitir la fuga de presión por la salida ④; (3) forzar el filtrado en dirección opuesta al flujo normal a través de los elementos del filtro, removiendo de esta forma la capa depositada y (4) simplificar la forma de filtrado, automatizando la operación, si es posible.

El retorno de catalizador fluible y concentrado se hace para reemplazar al que va saliendo de los tres pasos de reacción, garantizando de esta forma un proceso continuo y eficiente. De esta forma el catalizador vuelve al filtro-concentrador, pero más finamente dividido, facilitando el depósito de orgánicos en el catalizador. Además es conveniente que - diariamente se reemplace un 2% del catalizador del reactor - por un equivalente de catalizador fresco.

Las condiciones generales de operación del proceso de - la presente patente se muestran en la tabla 1.

TABLA I

Condiciones Generales de Operación

<u>Condiciones de Reacción</u>	Rango Práctico	Rango de preferencia.
Temperatura (°C)	80-110	85-105
Presión parcial de Acetileno (atm)	Menor de 2	0.4-1.5
Concentración del catalizador (% peso)	3-30	5-15
Tamaño partícula Catalizador (micras)	1-1,000	1-200
Alimentación de Formaldehído Fresco		
Concentración (% Peso CH <sub>2</sub> O)	20-50	30-40
<u>Composición del Efluente del Reactor</u>		
(Base Libre de sólidos (% peso))		
Butinodiol	20-60	35-50
Formaldehído	0.1-10	0.5-3
Alcohol Propargílico	0.3-3	0.3-1.5
Balance	Predominante	Agua
<u>Condiciones del Filtro Concentrador</u>		
Diferencia de Presión a través de los elementos (Psi)		
	10-100	30-60
Temperatura (°C)	25-130	Dentro de 10°C de la Temperatura de Reacción.
Claridad del Filtrado (ppm de catalizador residual)	200	25
Contenido de Catalizador en el concentrado lechoso de reciclaje (% peso)	10-40	25-35

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra mejor el proceso.

Ejemplo 1

Con el empleo de los aparatos de las figuras 1,2 se efectúa un proceso continuo de tres etapas, para la producción de butinodiol. Se toma un periodo de 24 horas como base para los valores promedio de índice de fluido, composición y demás condiciones especificadas. El material precursor de catalizador, se obtiene -

con acetilbismuto cuproso finamente dividido, el cual debe --  
contener 14.1% cobre y 2.46% de bismuto (% peso), al material  
precursor (acetilurobismuto cuproso) se le impregna sales metá  
licas de nitrato en polvo de silicato de magnesio, el cual sir  
ve como acarreador, posteriormente se seca y calcina como lo -  
describe la patente de los EE.UU. 3,920,759 (14) para obtener  
una distribución del tamaño de partícula tal como lo muestra -  
la tabla 2

Tamaño de partícula	Fracción del Catalizador
Más grande que 90 Micras	37.6% peso
De 60-90 Micras	1.81% peso
De 45-60 Micras	1.32% peso
De 20-40 Micras	5.27% peso
De 10-20 Micras	14.0% peso
Más pequeña que 10 Micras	40.0% peso

Para generar el catalizador activo se hace en reacción de  
acetileno con formaldehído, tal como lo describe la patente de  
los EE.UU. 3,920,759 (14). La temperatura de reacción debe --  
ser de 150°C, con una presión total de 13 Psig y una presión -  
parcial de acetileno de 9.7 Psi. Bajo las anteriores condicio  
nes se alimenta una solución acuosa al 31.6% en peso de formal  
dehído, el índice de alimentación se estabiliza en 58.8 lb/hr,  
a éste se le une la corriente lechosa de catalizador concentra  
do, proveniente del filtro-concentrador, con lo cual la concen  
tración neta del formaldehído en la alimentación debe ser de -  
10.7% en peso. El flujo entre etapas debe ser balanceado de -

tal forma que permita mantener el nivel constante de los reactores.

Bajo un flujo continuo, la composición de la mezcla producto de reacción del tercer reactor resulta de 30.6% de buti nodiol, 0.7% de alcohol propargílico, como producto colateral, 1.31% de formaldehído sin reaccionar 10.8% partículas sólidas de catalizador y el complemento es prácticamente agua sin sólidos. El flujo de alimentación al filtro-concentrador, proveniente del tercer reactor se mantiene en  $\approx 208.3$  lb/hr. La temperatura en el filtro concentrador debe mantenerse en  $- 105^{\circ}\text{C}$ . El aparato posee 4 placas de filtro rotatorio, las que suman 2,2 pies cuadrados de área de filtración.

\*La adición promedio de agua a los reactores es de 11 lbs/hr, para lavar el equipo.

Se deja un espacio de 1/8 pulgada entre las superficies de las placas filtradoras y las cuchillas de raspado. La presión de operación del filtro-concentrador debe mantenerse en 60 Psig del lado de la corriente (9) (fig. 2) y de 30 Psig del lado de la corriente (8), obteniéndose de esta forma dos corrientes: (1) producto claro y brillante, con menos de 25 ppm de catalizador sólido, el cual proporciona un flujo de 77.5 lb/hr, ó 35 lb/hr-pie cuadrado para ser almacenado y (2) corriente lechosa de catalizador concentrado, con 17.2% peso de sólidos de catalizador y un flujo de 130.8 lbs/hr, la cual retorna a la primera etapa de reacción.

### Ejemplo 2

El producto final de la mezcla de reacción del ejemplo 1, contiene de 0.4-1.0% de formaldehído sin reaccionar y 11.6-12% peso de sólidos de catalizador para un periodo base de 26 horas, con un tamaño de partícula sólida de catalizador que se muestra en la tabla 3.

TABLA III

Tamaño en Diámetro (Micras) de la Partícula.	Partículas Cumulativas más pequeñas que el Tamaño indi- cado.
0.5	27% peso
1	43% peso
2	55% peso
5	82% peso
10	94% peso

Del filtro-concentrador se obtiene un filtrado de muy buena claridad, sin que se observen partículas sólidas a simple vista, con un flujo de 77 lb/hr, ó 35 lbs/hr-pie cuadrado de flujo de masa (área total de filtrado = 2,2 pies cuadrados) y la corriente lechosa con una concentración de 20.6-28.5 en peso de catalizador, la cual se recicla a la primera etapa de reacción.

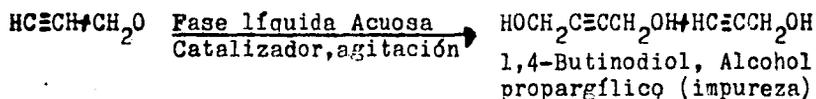
### Ejemplo 3

Para este caso se emplea un catalizador cuya composición debe ser de 27% cobre y 25% bismuto, con un tamaño de partícula igual al del ejemplo 1, con lo cual se obtiene un flujo de

filtrado de 59 lbs/hr-pie cuadrado de flujo masa. La temperatura de filtrado debe mantenerse igual que la de reacción global, es decir 95°C.

### 3.3.b) Producción de Butinodiol.-

En la patente 4,085,151 (15) de los EE.UU., se describe un proceso mejorado para la obtención de butinodiol, mediante la reacción de acetileno y formaldehído en fase líquida, en presencia de un catalizador complejo de cobre y una solución búffer de carbonato de sodio - bicarbonato de sodio. La reacción es la siguiente:



Para tener una mejor idea de la aportación de este proceso, es menester compararlo con algunos métodos anteriores, -- con respecto a los cuales hace la mejora. En las patentes de los EE.UU. Nos. 3,650,985 (16) y 3,650,576 (17) de Kirchner -- se describe un catalizador y un método mejorado de obtención de butinodiol. Los procesos anteriores utilizan el intercambio iónico o un tratamiento de aceptor de ácido en la alimentación, con objeto de controlar el pH de la mezcla de reacción de etinilización. Las substancias empleadas para controlar el pH son (en las patentes mencionadas) carbonato de calcio o el sistema carbonato de sodio-bicarbonato de sodio.

El inconveniente que presentan estos procesos de referencia, es que el formaldehído suele descomponerse en metanol y ácido fórmico a temperaturas de 90-100°C. La presencia de sales de calcio conduce a la formación de formato de calcio. Este se descompone a sales insolubles de calcio que recubren las superficies del cambiador de calor y producen un depósito en el catalizador de hidrogenación provocando pérdida de actividad durante la etapa de procesado del filtrado crudo procedente del reactor de butinodiol y que involucra la eliminación de formaldehído en fase vapor y la hidrogenación del residuo sobre un catalizador de una aleación de níquel y aluminio para formar una solución acuosa de butinodiol. Para evitar el problema anterior, se ha convenido reemplazar el carbonato de calcio por bicarbonato de sodio, para controlar el pH de la etinización, presentándose en este caso la desventaja de que se forma dióxido de carbono, el cual diluye el acetileno de reciclaje, exigiendo de esta forma, una purga en el gas de ciclo para evitar una disminución de la concentración de acetileno, lo cual origina pérdidas significativas de acetileno.

La aportación de la patente 4,085,151 de los EE.UU. consiste en que empleando el mismo proceso, es decir reacción de acetileno con formaldehído, en presencia de catalizador de acetiluro de cobre; medio acuoso agitado, se realiza la producción continua a 60-120°C y un pH de 5.0-3.0, además la fase superior gaseosa del reactor se somete a tratamiento en una torre de absorción antes del reciclamiento, siendo esta la principal apor

tación. La fase superior gaseosa está integrada principalmente por acetileno, dióxido de carbono y nitrógeno, dicha fase se alimenta por la parte inferior de la torre de absorción a contracorriente. La absorción se realiza cuando el gas alimentado se pone en contacto con una solución acuosa de carbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, dicha solución se alimenta a la torre por la parte superior, produciéndose de esta forma el contacto en contracorriente, con lo cual separa de 10-50% volumen de dióxido de carbono que integra el gas de la fase superior del reactor, convirtiéndolo a bicarbonato de sodio.

Para que la absorción sea eficiente, es menester que mantenga la concentración de dióxido de carbono en el reactor -- por de bajo del 3% en volumen. La operación será óptima cuando la cantidad de dióxido de carbono eliminado en la torre -- sea igual al generado en el reactor.

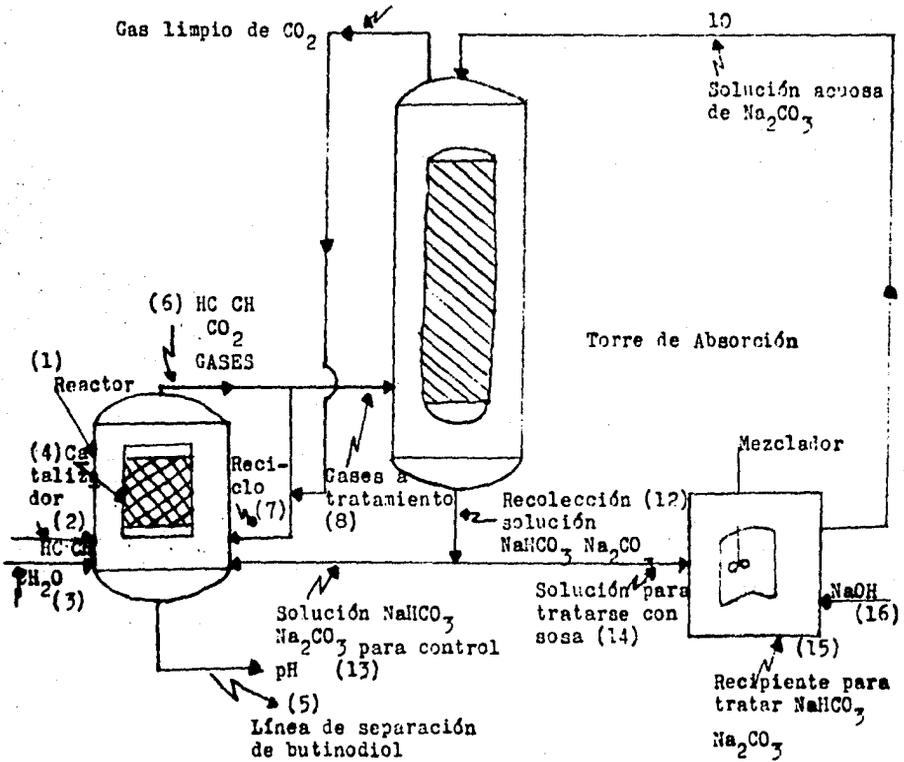
Cumplida la condición anterior se procede a reciclar el gas al reactor. La solución acuosa obtenida en el fondo de la torre se extrae y se divide en dos corrientes, una que regresará al reactor en cantidad adecuada para mantener el pH entre 5-8 (solución buffer) preferentemente 6.0-6.5 y otra corriente que será tratada con suficiente cantidad de hidróxido de sodio en un recipiente, con objeto de convertir el bicarbonato de sodio a carbonato de sodio, para posteriormente reciclarlo a la torre de absorción.

La ventaja que presenta este proceso es que el pH de la reacción puede controlarse, sin que para ello se requiera -- grandes purgas del gas del domo del reactor, evitándose así -- pérdidas considerables de material (acetileno). Es conveniente aclarar que no todo el gas de la parte superior del reactor se manda a la torre de absorción, sino sólo un 30-50% volumen y más adecuadamente de 35-40% en volumen. El gas que no va a la torre, puede reciclarse directamente al reactor, -- sin que ello ocasione algún problema a la actividad del catalizador.

Cabe mencionar que el gas sobrecalentado del domo del -- reactor puede o no ser alimentado directamente a la torre de absorción, pues también se puede hacer pasar primero por un -- compresor para presurizarlo, mandándolo de esta forma a al co lumna de empaque de la torre de absorción. Otro caso sería -- el de combinar el acetileno alimentado con el gas sobrecalentado, para mandarse todo o en parte, a la torre de absorción, removiendo el dióxido de carbono, con objeto de mantener en -- menos de 3% en volumen la concentración del dióxido de carbono en el reactor.

La figura 1 proporciona el diagrama de flujo del proceso de la patente principal.

Figura 1



### Descripción del Proceso

Para llevar a cabo la reacción de etinilización, se alimenta continuamente acetileno y formaldehído por abajo de la superficie de la lechada del catalizador del reactor, donde se pone en contacto con el catalizador, mediante el uso de agitación, - la cual puede ser mecánica, gaseosa, por ondas sonoras u otros medios. La reacción se efectúa en medio acuoso y el catalizador debe ser de acetiluro de cobre. El catalizador puede estar fijo o en forma de lechada, siendo más adecuado éste último, pues debido a su constante movimiento es más fácil controlar el pH, - a causa de la homogenización de la mezcla de reacción. La extracción del efluente se puede realizar continuamente por medio de elementos de filtración inmersos en la lechada agitada del catalizador, para separar el catalizador del líquido efluente.

La concentración del catalizador en el medio líquido, no es un factor decisivo en la etinilización, no obstante se recomienda mantenerla entre 0.1 y 10% peso de cobre con respecto al total del medio líquido. La temperatura de reacción puede variar de 60°-120°C, siendo más adecuado de 80°-115°C. La concentración del formaldehído en el medio líquido incluido la lechada del catalizador deberá ser de 1 a 20, siendo más recomendable de 5 a 15% en peso bajo condiciones estables. En cuanto a la presión parcial del acetileno, ésta puede tomar valores que van de subatmosféricas hasta 20 atmósferas o más, inclusive, -- siendo más adecuado de 0.001-2 atmósferas. Otros valores recomendables de presión parcial de acetileno son de 0.005 a 0.5 --

atmósferas por peso de formaldehído presente en 100 partes de dicho medio y de 0.01 a 0.3 atmósferas por peso de formaldehído presente en 100 partes de dicho medio, siendo este último valor el mejor. Cuando no hay otros gases, la presión del acetileno será igual a la absoluta menos la presión de vapor de agua a la temperatura de reacción. Es muy importante mencionar que el acetileno alimentado puede ser crudo, pero se recomienda que esté libre de oxígeno para evitar alguna explosión.

El líquido que abandona al reactor por el fondo se calienta con objeto de volatilizar el formaldehído que no ha reaccionado, alcohol propargílico y una porción de agua presente. Los volátiles se condensan y se mezclan con formaldehído concentrado suplemental para reciclarlos al reactor a la vez que se purga el metanol que se forma. El líquido que no se volatiliza es butinodiol acuoso. La ventaja que presenta la unidad de reciclaje, es que evita los problemas que se originan cuando se emplea el carbonato de calcio (según patentes de los EE.UU. No. 3,650,985 y 3,650,576), como son el daño a cambiadores de calor por sales de calcio y la disminución de la actividad del catalizador, pudiendo emplearse el carbonato de calcio sin que ello afecte al proceso. El flujo de alimentación de formaldehído debe ser tal que proporcione un 50% y preferentemente de 75%-85% de conversión de formaldehído en el reactor.

Como catalizador se puede usar cualquier acetiluro de co

bre, el cual puede o no necesitar soporte. Los soportes que pueden ser usados son gel de sílice y carbón activado. La obtención del catalizador se hace pasando acetileno sobre un compuesto de cobre adecuado, en estado cúprico o con un cloruro cuproso, no obstante también se prepara durante la reacción. Los catalizadores que se usan en este proceso se preparan bajo condiciones especiales, debido a que son complejos muy reactivos. Dichos catalizadores se preparan mediante una reacción topoquímica de formaldehído, acetileno y partículas de cobre insolubles en agua, en medio acuoso. El tiempo de reacción topoquímica debe ser tal que todo el compuesto cúprico se convierta a acetiluro cuproso. Los compuestos cúpricos insolubles recomendables son: óxido, silicato cúprico, fosfato cúprico, hidróxido cúprico, carbonato cúprico básico y similares, siendo los carbonatos, los que presentan mayor ventaja, debido a que se obtienen rápidamente, como consecuencia de su filtrabilidad, pureza, estabilidad y actividad de los catalizadores que forma.

El área total de superficie de contacto del catalizador, así como el tamaño de partícula, dependen del tamaño y distribución de las partículas precursoras. Durante la formación del acetiluro, las partículas suelen aumentar sus dimensiones, llegando a superar las 2 micras de diámetro, adquiriendo una superficie superior a 5 m<sup>2</sup>/gramo determinado para absorción de nitrógeno.

Las condiciones de operación para la obtención de los complejos del precursor cúprico son: presión parcial de acetileno no mayor de 2 atmósferas, medio acuoso neutro, temperatura de 50°-120°C, siendo más adecuada de 65°-80°C, pH del medio acuoso de 5.0-8.0 y aún mejor de 6.0-7.0, el % peso de formaldehído en el medio acuoso debe variar de 1 a 66 (preferible 5-20%).

Se requiere que el medio acuoso tenga de 5-20 moles de formaldehído por gramo de átomo cúprico. La presión parcial del acetileno sobre el medio acuoso puede variar de 0.005-0.5 atmósferas por peso en partes de formaldehído presente en 100 partes del medio acuoso (se recomienda que sea de 0.01-0.3 atmósferas por peso parte de formaldehído presente en 100 partes del medio acuoso).

El catalizador debe poseer una relación no menor de 1.75 átomos de carbono por átomo de cobre, la cual debe verificarse mediante análisis de combustión. La superficie de área total del catalizador deberá ser por lo menos de 5 m<sup>2</sup>/gramo, -- siendo necesario que el 75% de las partículas tengan un diámetro de 5 o más micras.

Entre otros constituyentes que pueden formar parte del catalizador tenemos soportes de carbón o sílice, inhibidores de cupreno, tal es el caso del carbón o sílice, óxido de bismuto, precursores de catalizador descubiertos o sus residuos. La proporción de los anteriores constituyentes deberá ser tal que no afecte la operación de filtrado ni la actividad del ca

talizador.

Con respecto a la relación de átomos de carbono por átomo de cobre, arriba mencionada, cabe mencionar que el análisis de combustión, por el cual se determina esta relación, - deberá ser sobre el catalizador después del filtrado, lavado con agua, secado con aire y posteriormente con sulfato de calcio anhidro, éste último será por 3 días, durante los cuales deberá estarse corrigiendo el peso de los componentes presentes que no sean acetiluro de cobre. Una relación atómica de carbón a cobre más adecuada es de 2.0-12.5, siendo recomendable de 2.5 a 5.0.

Un rango adecuado de superficie total por gramo de catalizador será de 15-75 m<sup>2</sup>/gramo, el cual se determina por absorción de nitrógeno por las partículas, una vez que éstas - han sido separadas y secadas por el procedimiento empleado - para el análisis de combustión. En lo referente a la distribución del tamaño de partículas; el 75% y comúnmente el 85% de peso son no inferior a 5 micras de diámetro, siendo adecuado un rango de 5 a 40 micras y aún mejor de 8 a 30 micras. Para tener excelente filtrabilidad y actividad, se recomienda como tamaño óptimo promedio de partícula de 10-20 micras, no obstante en los catalizadores seleccionados suelen ser mayor de 3 micras.

La composición de la mezcla gaseosa de la parte superior del reactor presenta valores de 25-40% en volumen de acetileno, 1 a 3% de dióxido de carbono, 40-50% de agua, 4 a 7% de

metanol, 4-7% de formaldehído y 3-6% de compuestos inertes, es decir butinodiol, metil acetileno, alcohol metil propargílico, nitrógeno, alcohol propargílico etc.. El dióxido de carbono producido en la reacción debe eliminarse antes de que la mezcla gaseosa se recicle al reactor para eludir su efecto nocivo sobre la actividad del catalizador. Como ya se mencionó anteriormente, el tratamiento consiste en enviar parte de esta corriente a la torre de absorción, pues una purga de la mezcla produce pérdidas considerables de acetileno.

Si la alimentación gaseosa a la torre de absorción se realiza en forma directa, ésta deberá ser de 35%-40% en volumen, siendo reciclado el resto directamente al reactor. Lo más relevante del reciclamiento es que debe mantener la concentración de dióxido de carbono en el reactor por debajo de 3% en volumen, para impedir que la actividad del catalizador se dañe.

En la operación de absorción el gas debe entrar cerca del fondo de la torre para fluir hacia la parte superior de ésta en contracorriente con el flujo del líquido, permitiendo de esta forma un mayor contacto líquido-gas y consecuentemente una mejor absorción.

La torre comúnmente es una columna empacada, aunque se puede emplear otras columnas como una con tapa de burbujeo o una charola de colado. Es importante que el empaque proporcione la mayor área de contacto líquido-gas posible. El líquido de lavado recomendable es una solución acuosa de carbonato de sodio o una mezcla de éste y bicarbonato de sodio. El pH de la

solución absorbente se determina por la cantidad total de sodio y mediante la relación de carbonato de sodio a bicarbonato de sodio. El pH debe mantenerse entre 5.0 y 8.0, mediante el uso adecuado de la solución búffer, la cual debe tener una normalidad de sodio no mayor de 2 y preferentemente 1 N(normal) de sodio, con un 50% en peso de carbonato y 50% de bicarbonato, para evitar una posible solubilización o una cristalización.

Durante la absorción el carbonato de sodio reacciona con el dióxido de carbono y con agua, dando origen a bicarbonato de sodio, impidiendo de esta manera que el dióxido de carbono se recicle al reactor. La temperatura de purificación por arrastre con carbonato deberá ser de 45°-60°C, preferentemente de 50° a 55°C. El coeficiente de absorción se comporta en razón directa con la temperatura. La presión en la torre de absorción debe variar entre 15 y 30 psia, de preferencia de 16 a 20 psia, lo ideal será que dicha presión sea igual a la presión de la mezcla gaseosa cuando abandona el reactor. Si la presión de la mezcla gaseosa del domo del reactor difiere de la de operación en la torre de absorción, es menester comprimir el gas antes de ser reciclado al reactor, con objeto de compensar la disminución de presión que sufre en la torre de absorción. El coeficiente de transferencia de masa durante la absorción depende de la relación flujo líquido a flujo gaseoso, siendo recomendable una relación de 8/15 y aún mejor de 10 ve-

ces (índice líquido/índice gas).

Entre 0.5 y 5% de peso de la solución de carbonato-bicarbonato de la torre deberá hacerse fluir hacia el reactor para amortiguar el pH de reacción entre 5.0 y 8.0, preferentemente 6.0-6.5, el resto se manda a un recipiente que recibe hidróxido de sodio, donde se mezcla el bicarbonato de sodio con la sosa cáustica para formar el carbonato de sodio y posteriormente ser reciclado al domo de la torre, efectuándose de esta manera una operación de absorción continua.

### 3.3.c.) Método de baja presión para la preparación de butinodiol.-

En la patente No. 2,519,038 de la R.F.A. (18) se describe un método mejorado para obtener alquinoles mediante una etinilización a baja presión, la cual consiste en tratar acetileno con un aldehído, para que a partir del triple enlace se genere un producto de condensación.

El hidrocarburo acetilado usado para este proceso tiene la fórmula general  $R-C\equiv CH$ , donde R representa un átomo de hidrógeno o el resto de un hidrocarburo, ejemplos de éste son los restos de metilo, vinilo o fenilo. La reacción se lleva a cabo en un reactor, al cual se alimenta el acetilénhidrocarburo en estado gaseoso y un aldehído o cetona en forma líquida, en un disolvente líquido.

Para entender mejor la aportación de este método, es conveniente dar una breve descripción de las condiciones de etinilización de procesos anteriores, según los cuales la reacción suele ocurrir entre 50° y 150°C, presiones supra-atmosféricas, de preferencia de 2-30 atm, no obstante la práctica reporta que presiones inferiores a 10 atm son más adecuadas, lo cual exige un buen control de la temperatura. A estas presiones logra mantenerse diluido el acetileno en el gas inerte (nitrógeno), ayudando a disminuir el riesgo de explosión. No obstante las grandes presiones tienen sus limitaciones de seguridad.

El catalizador de etinilización se puede preparar por los métodos ya citados en los anteriores procesos de obtención de butinodiol. Como ya es conocido, dichos catalizadores son ocasionalmente explosivos, difíciles de filtrar y muy activos, lo cual puede originar sustancias cuprosas indeseables, razón por la que frecuentemente se les emplea con bismuto, para impedir dichas formaciones cuprosas. Entre los acarreadores de catalizador empleados en sistemas de alta presión tenemos los que son impregnados mediante una solución de nitratos de bismuto y de cobre, siendo posteriormente secados y calcinados para obtener el óxido metálico, el que se agrega a la etinilización para originar el acetiluro. No obstante la reacción tiene el inconveniente de no formar rápidamente el butinodiol, con lo cual se logra bajo rendimiento de éste por gramo de catalizador.

Con objeto de economizar en el proceso, se ha utilizado el sistema catalizador-acarreador en forma de gránulos en una cana fija, para lo cual se emplea formaldehído acuoso diluido e inyección de acetileno en diversas zonas de alta presión, de manera que se obtenga un máximo de conversión de formaldehído. La desventaja de este método es que requiere de reactores de costo elevado, pues necesitan soportar grandes presiones, del orden 20 veces mayores a la presión parcial del acetileno (26 atm.)

También se experimentó el sistema de catalizador-acarreador en forma de lechada con agitación permanente, el cual presentó la desventaja de que es menester sacar y limpiar el catalizador por pequeños intervalos, con objeto de eludir daño a éste, teniendo además el inconveniente de que se debe trabajar con conversiones bajas de formaldehído y elevadas presiones de acetileno para poder obtener resultados más o menos aceptables.

El problema que presentaba el proceso de etinilización es que no se podía lograr simultáneamente la formación de catalizadores-acarreadores y butinodiol en un sistema de baja presión económico, ya que los procedimientos menos costosos carecían de buena conversión y pureza.

Los acetiluros catalizadores se obtienen por uniones de cobre I y II, en el cual una porción considerable de las uniones de cobre II se reducen hacia cobre I, más pequeñas cantidades de dióxido de carbono y cobre metálico, cuyas mez

clas pueden ser explosivas. También se ha observado que -- los acetiluros catalizadores Cu I tienden a la formación de una superficie total no suficiente para la obtención de alquinos, este caso se presenta cuando se pretende formarlo a partir de Cu II bajo una presión parcial de acetileno de 2 atm, o cuando hay ausencia de formaldehído; o de uniones de Cu II cuyos compuestos son muy solubles, o en un medio - solubilizante.

De acuerdo a los conocimientos mencionados arriba, correspondientes a estudios precedentes al de la patente principal, ésta rectifica dichos conocimientos para hacer la mejora correspondiente. La principal aportación de este proceso es que proporciona un método para la preparación de catalizadores activos, los cuales no se dañan continuamente - ni presentan el riesgo de explosión, pudiendo ser utilizados para la producción de dioles acetilénicos a baja presión.

El catalizador de etinilización preparado por este método consiste en un polvo de acetiluro de cobre insoluble - en agua, el cual contiene cobre y silicato de magnesio. La unión precursora del catalizador se lleva a cabo en un medio acuoso a temperatura de 70°C a 120°C, con la participación del formaldehído y acetileno, cuya presión parcial debe ser inferior a 2 atm. La etinilización puede realizarse en forma continua o discontinua, siendo recomendable la primera donde la unión carbonilo acetileno se produce mediante

la presión ya citada, con el catalizador en forma de lechada en un medio acuoso con agitación permanente y a la temperatura mencionada. Cabe mencionar que la preparación del catalizador y la síntesis del alquínol se pueden efectuar continua y simultáneamente, sin embargo el catalizador también se puede obtener por separado en un reactor, para posteriormente ser introducido a la zona de etinilización, siendo en ambos casos igualmente efectivo. Cuando la actividad del catalizador merma considerablemente, entonces se substituye por catalizador fresco en forma total o parcial, continua o discontinua, para mantener siempre el nivel de actividad deseado.

El procedimiento simultáneo se efectúa de la siguiente forma:

En un mismo reactor se reduce la unión de cobre II, -- efectuándose después la formación del alquínol, obteniéndose en forma simultánea la producción del alquínol y del catalizador. Durante la síntesis, el catalizador se impregna con un acarreador inerte en polvo, por ejemplo: silicato de magnesio, dióxido de silicio, dióxido de carbono, óxido de aluminio; la operación se realiza a presión atmosférica y con las normas adecuadas de seguridad, no obstante el acarreador inerte elimina el riesgo de explosión. La preparación del acarreador puede lograrse empleando silicato de magnesio con una densidad de 0.2 a 1.0 g/cm<sup>3</sup> en forma de polvo, al cual se le impregna una solución de sal de cobre, calentándose posteriormente con objeto de suprimir los compuestos volátiles

tiles y para convertir las sales a uniones precursoras de - Cu II del catalizador. El tamaño de las partículas del catalizador es tal que puede atravesar un tamiz con 10-300 aberturas por pulgada de tejido.

Estudios prácticos comprobaron que el catalizador de este proceso no detona al quemarse, problema que ocurre en la mayoría de los catalizadores de cobre conocidos. Se supone que se presenta algún intercambio químico entre el cobre y la estructura molecular del acarreador de silicato de magnesio. Otra ventaja que tiene el catalizador, es que el cobre no se puede separar del acarreador impregnado, lo cual se demostró mediante varios lavados con agua. Esto se considera como una razón para creer que dicho intercambio químico es el que confiere las características de la actividad del catalizador que proporciona un proceso económico con elevado índice de producción y con un sistema de baja presión.

La composición del catalizador suele ser de 5 a 20% de Cu, preferentemente 10-15%, tomando como base el peso total del catalizador; 3% y más adecuado 2 a 2.9% de bismuto. En cuanto al contenido de cobre, éste puede determinarse mediante la descomposición del catalizador con ácido clorhídrico y posterior análisis de la solución obtenida, con métodos analíticos comunes. Durante la reacción suele incrementarse el contenido de cobre, debido a que se va disolviendo el acarreador de silicato de magnesio.

Cuando los catalizadores se preparan fuera del rango de 60° a 120°C, son inestables, lo mismo sucede cuando se tiene un medio altamente ácido o básico, una presión parcial de acetileno menor de 2 atm, ausencia de formaldehído o acetileno. Para tal preparación se recomienda: el rango de temperatura mencionado arriba, el pH del medio acuoso deberá ser de 3 a 10 recomendándose de 5 a 6, concentración de formaldehído en el medio acuoso de 5 a 60% en peso (preferiblemente 30 a 40% en peso), esta última condición es con respecto al inicio de la reacción, durante la cual se forma el catalizador.

La presión parcial del acetileno en el medio acuoso deberá ser de 0.1 a 1.9 atm, siendo más adecuada de 0.4 a 1.5 atm.

Mientras se lleva a cabo la obtención del catalizador se puede utilizar nitrógeno, metano o dióxido de carbono, así como componentes crudos de acetileno, entre los que se encuentran el metilacetileno y etileno. No obstante es necesario impedir la introducción de oxígeno por razones de seguridad. En lo concerniente al acarreador y precursores Cu II, éstos pueden lecharse en porciones pequeñas de catalizador en una solución neutra fría de formaldehído, para luego introducir el acetileno y posteriormente calentar la mezcla. Para obtener buenos resultados, la lechada del catalizador con formaldehído debe realizarse a una temperatura que no sea demasiado alta, (recomendable 70°C), dicha operación deberá efectuarse por varias horas antes de alimentar el acetil

leno. Para cuando se desea obtener grandes cantidades de catalizador, se recomienda introducir en porciones los precursores de Cu II en una solución neutral caliente de formaldehído, empleando acetileno para mantener la presión.

La reacción de obtención del catalizador deberá prolongarse de tal manera que casi todo el Cu II se convierta a Cu I, lo cual suele ocurrir en un intervalo de 4 a 48 horas, para lo cual es indispensable conservar las condiciones de operación ya citadas, no obstante, se puede tolerar pequeñas desviaciones, pues la transformación no es muy sensible a éstas.

Para controlar el pH durante el transcurso de la reacción es recomendable trabajar con valores iniciales de 3-10 (de preferencia 4.5 a 7) y temperaturas de 60°-120°C (más adecuado 85°-110°C). Otra norma adecuada será controlar el pH agregando pequeñas cantidades de aceptores de acidez (acetato de sodio) cuando la reacción está bien avanzada.

También se recomienda agitar continuamente la reacción, adicionando continuamente formaldehído fresco neutro. Para obtener una buena mezcla de reacción es conveniente que tanto el formaldehído como el acetileno se alimenten continuamente por debajo de la superficie de la lechada acuosa del catalizador y con agitación fuerte. La concentración del catalizador durante la etinilización deberá ser de 1 a 20 partes en peso, por 100 partes en peso del medio acuoso.

En este proceso se puede operar en ausencia de gases extraños, para lo cual la presión parcial del acetileno deberá tomarse como la presión total menos la presión absoluta del agua y formaldehído a la temperatura de reacción. Al igual que en la preparación del catalizador, también se puede emplear acetileno crudo para la etinilización, pero evitando la presencia de oxígeno. El efluente del reactor se puede calentar o someter a presión reducida con objeto de volatilizar el formaldehído que no ha reaccionado, parte de agua y el alcohol propargílico, para posteriormente condensarlos y reciclarlos al reactor junto con formaldehído fresco. Para el reciclaje se usa presión a intervalos, la parte no reciclada es alquínol acuoso, el cual se manda directamente a hidratación.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra la aportación de este método, donde todas las partes se dan en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1

En éste se preparan 3 catalizadores, entre los cuales está el de la patente No. 2,519,088 de la R.F.A. (13) El procedimiento es el siguiente: 100 gramos de acarreador se impregnan con 100 ml. de una solución, que está constituida por:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	702 g
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	120 g
$\text{HNO}_3$ Conc	60 g

esta mezcla se diluye con agua a un volumen total de 1200 ml.

Los catalizadores impregnados se secan a una temperatura de  $120^\circ\text{--}140^\circ\text{C}$ , después se calcinan por un periodo de 6 horas a  $480^\circ\text{C}$ . Para entender la diferencia entre los catalizadores es conveniente denominarlos A, B y C donde C es el catalizador de esta patente. El aspecto que presentan los catalizadores impregnados es el siguiente:

<u>Catalizador</u>	<u>Acarreador</u>	<u>Cosecha</u>	<u>Aspecto</u>
A (conocido)	Piedra pómez	123.4 g	Polvo café grisáceo
B (conocido)	Silicato de sodio.	128.1 g	Polvo café grisáceo
C	Silicato de magnesio	109.0 g	Polvo verde grisáceo

Los impregnados sin secar, se lavan hasta eliminar las sales de Cu. Se observó que mientras los catalizadores A y B carecen de Cu, el C conserva el 75% de Cu. Una muestra de 10 gramos de cada catalizador se trata a  $80^\circ\text{C}$  y bajo presión atmosférica, obteniéndose los resultados de la tabla 1. En ésta, el acetileno y formaldehído están dados por su fórmula química y los catalizadores se designan por sus respectivas letras.

Los catalizadores obtenidos en la tabla 1 se filtran, lavan y secan, con lo cual se obtiene 9.5 gramos de B, 9.3 gra-

TABLA I Preparación de los Catalizadores A, B y C

Días	(B)% CH <sub>2</sub> O	Flujo en ml por min. de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(C)% CH <sub>2</sub> O	Flujo en ml por min. de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(A)% CH <sub>2</sub> O	Flujo en ml por min. de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1	37	3.3	37	2.1	37	2.4
2	No determinado	6.5	No determinado	2.7	No determinado	4.1
3	No determinado	6.5	No determinado	3.7	No determinado	4.3
4	No determinado	6.4	No determinado	4.5	No determinado	4.3
5	No determinado	6.7	No determinado	5.5	No determinado	4.2
6	10	9.6	10	7.7	10	6.4
7	10	9.1	10	7.9	10	6.1
8	10	9.0	10	8.1	10	6.0
9	10	8.8	10	8.0	10	5.7
10	10	8.3	10	8.1		
11	10	8.7	10	8.4		
12	10	9.0	10	9.2		
13	10	8.9	10	9.6		
14	10	8.7	10	9.8		
15	10	9.1	10	9.5		
16	10	8.8	10	9.8		
17	10	8.9	10	9.7		
18 <sub>n</sub>	10	8.5	10	9.7		
19	20	9.7	20	10.2		
20	4	6.1	4	7.0		
21	4	6.2	4	7.1		
22	10	8.4	10	9.8		

nos de A y 6.1 gramos de C. La composición de estos catalizadores se muestra en la tabla 2.

TABLA 2: Análisis de los catalizadores

Prueba	%Cu <sup>+1</sup>	%Cu <sup>0</sup>	%Cu <sup>+2</sup>	% C	% H	% Resto
B	6.4	3.8	2.4	7.5	0.8	89.4
C	12.1	4.1	3.2	12.2	1.4	75.6

Como se puede observar, el peso total de cobre en gramos es casi igual en ambas pruebas (B) =  $9.5 (6.4+3.8+2.4)/100=1.197$  y C =  $6.1(12.1+4.1+3.2)/100=1.183$ , no obstante el catalizador C pierde más acarreador y contiene más C e hidrógeno.

También se observa que la cantidad de Cu<sup>I</sup> es más grande en el catalizador C, esta pérdida es consecuencia de la disminución que sufre el catalizador C, la cual es de 8% a 0.8% de Mg, y de 23% a 18% de óxido de silicio. Dicha pérdida se debe a que el acarreador se va disolviendo gradualmente, así como la liberación permanente de la superficie agregada del catalizador activo.

### Ejemplo 2

Se prepara el catalizador a una temperatura de 80°C y a presión atmosférica, a estas mismas condiciones se efectúan 4 experimentos de etinilización, en los cuales se emplean soluciones al 10% de formaldehído, las cuales se cam-

bian diariamente. Con la excepción del experimento 1, las soluciones empleadas durante la producción del catalizador no se reemplazan. Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Experimento.	Concentración empleada para formar el Catalizador (%formaldehído)	Flujo en ml de $C_2H_2$ (con 10% de $CH_2O$ )/g Cat-min	Indice mejorado con respecto al Stándard
1	10 <sup>*</sup>	0.77	8
2	10	0.87	24
3	19	1.04	47
4	38	1.17	65

\*Se cambia diario una solución fresca al 10% de formaldehído (empleando como patrón de tiempo diario, un periodo de 7 horas)

### Ejemplo 3

Preparación de catalizador. Sobre un acarreador de silice to de magnesio (preparado como en el ejemplo 1), se mezclan 60 gramos de catalizador en polvo, (cuya composición debe ser de - 13% en Cu y 2.5% de Bi) con 500 ml. de una solución acuosa al - 10% de formaldehído. La mezcla se calienta a 80°C, a esta misma temperatura se inyecta el acetileno. La mezcla se deja enfriar por un periodo de 7 a 8 horas y se deja reposar, posteriormente se separa la parte líquida, empleando un filtro, se vuelve agregar solución fresca al 10% de formaldehído. Se ob--

serva que la actividad de formación del catalizador se incrementa en las diferentes etapas. Los resultados se encuentran en la tabla 4

TABLA 4

Días	Captación Diaria	Análisis Final del Día		
		%Formaldehído	%Butinodiol	%Alcohol Propargílico.
1	4.5	7.1	1.8	0.25
2	10.7	6.5	3.9	0.28
3	16.0	6.0	4.5	0.31
4	19.2	4.4	5.4	0.28
5	21.9	4.4	5.9	0.35
6	24.5	4.2	6.6	0.43
7	24.6	4.0	6.9	0.42

Ejemplo 4

La mitad del catalizador del ejemplo 3, se agrega simultáneamente con 450g de solución al 25% de formaldehído, en el mismo reactor y con temperatura de 80°C y presión atmosférica. Los resultados se muestran en la tabla 5. Estos experimentos se efectúan en recipientes con placas paralelas, éstas giran a gran velocidad, movidas por turbinas. Debe proporcionarse bastante agitación para obtener una mejor reacción. Antes de agregarse el catalizador y los reactivos al reactor, éste debe purgarse con gas inerte a presión hasta que su análisis de gas reporte la mínima cantidad posible de oxígeno (casi 0%) cumplida esta condición se empieza a inyec

tar acetileno mediante un recipiente de medición, de tal manera que se mantenga la presión atmosférica.

TABLA 5

Horas en flujo	Flujo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> en ml/min.	Análisis		
		%Formaldehído	%Butinodiol	% Alcohol Propargli co.
8	22.0	10.2	8.4	0.20
15	21.5	13.5	15.3	0.21
23	18.1	9.4	19.2	0.35
30	13.7	5.9	25.5	0.44
37	9.7	3.8	29.0	0.42
45	6.5	2.0	30.8	0.45
52	4.2	1.1	31.2	0.45
59	2.2	0.60	32.2	0.48
67	1.3	0.35	32.5	0.51

Ejemplo 5

Se realizan 3 experimentos, mezclando 10 gramos de catalizador del ejemplo 3 con formaldehído al 10%, 19% y 38%. El medio líquido formador del catalizador permanece hasta la obtención del catalizador. Terminada ésta, se comparan los catalizadores con respecto a la etinilización del formaldehído al 10%, con lo cual se obtienen los datos de la tabla 6.

TABLA 6

%Formaldehído para la formación del catalizador	Horas requeridas para la formación del catalizador	Flujo con 10% de Formaldehído, de ml C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /g Cat-min
10	60	0.87
19	48	1.04
38	32	1.17

Si se efectúan varias veces los mismos experimentos, con formaldehído al 10%, se observa que en los catalizadores de actividad superior, ésta merma paulatinamente hasta que se iguala a la de un catalizador preparado con formaldehído al 10% en un tiempo de una semana, después varía muy poco.

Ejemplo 6

En éste, se determina el efecto que produce infradosis de acetileno o formaldehído. Después de lavar el reactor con gas inerte se agrega un catalizador, el cual se ha empleado en muchas etinilizaciones de formaldehído al 10%, bajo nitrógeno en vez de acetileno, a 80°C y 6 horas, obteniéndose una reacción normal. El análisis de una muestra reporta que ningún Cu I se reduce a cobre metálico. Otro catalizador de las mismas características se mezcla con formaldehído al 0.2%. La concentración de éste se lleva al 10%, sin que ello ocasione daños, como lo muestra la tabla 7

TABLA 7

Días	% de Formaldehído en Experimento	Flujo en ml de $C_2H_2/g \cdot cat\text{-}min$
1	10	0.84
2	0.2	0.10
3	10	0.76
4	10	0.88

Ejemplo 7

Se trata de la estabilidad que presentan ante el calor, el catalizador del ejemplo 3 y otro que se prepara según método de la patente No. 3,560,576 de los EE.UU. (19) Se prepara un catalizador con 58-60% Cu, como en patente anterior; - se introduce en un horno al vacío, cuya temperatura es de -- 50-55°C, posteriormente se quema una alícuota de éste en una cuchara de porcelana, produciendo una reacción lumínica es-- pectacular. Para otros catalizadores experimentados no se - observa el mismo efecto.

El catalizador del ejemplo 3, cuyo contenido de Cu es - de 12-14% se calienta en un horno a 200°C con atmósfera de - nitrógeno. Se deja enfriar y se usa para la etinilización - de formaldehído al 10%, originando un índice aproximado de - 67% con respecto al obtenido anterior al horneado a altas -- temperaturas.

Ejemplo 8

Preparación y evaluación de un catalizador según paten-- te No. 3,560,576 de los EE.UU. (19). Se utiliza carbonato -

de cobre II básico grado reactivo en polvo, cuya fórmula es  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , éste se emplea para la etinilización en los reactores de baja presión de la patente principal (No. 2,519,088 de la R.F.A.) (18). Mientras el catalizador de la patente principal adquiere su actividad máxima en un periodo de 30 a 60 horas, éste sólo necesita algunas horas, produciendo cantidad significativa de  $\text{CO}_2$  por lo cual debe ventilarse frecuentemente el catalizador durante su formación, substituyendo esta cantidad por acetileno. La formación con formaldehído al 10% origina un catalizador comparativamente inerte y con formaldehído al 19% da un índice de etinilización de formaldehído casi igual al obtenido con una cantidad igual en peso del catalizador de la patente principal.

#### Ejemplo 9

Produciendo continua de butinodiol en un reactor de 3 etapas. Se emplea un reactor de acero inoxidable de 3 pasos conectados en serie, cuya capacidad es de 38 l c/u, el flujo de producto entre los pasos se realiza por derramamiento del primero al segundo y de éste al tercero, la agitación de éstos se realiza mediante una turbina de dispersión de pas. El efluente de la tercera etapa se centrifuga y la pasta de catalizador se mezcla con formaldehído fresco después se recicla al primer reactor. El líquido centrifugado se filtra y se almacena.

El procedimiento para arrancar el proceso es el siguiente: el sistema se purga con nitrógeno y después con acetileno, para eliminar la presencia de oxígeno, se da nivel a los 3 reactores, a una capacidad de 30 l c/u, con formaldehído al 37% y 4 Kg de catalizador en polvo, cuya composición debe ser de 12% de Cu y 2% de Bi, utilizando un acarreador de silicato de magnesio. El sistema se calienta a 95°C bajo inyección de acetileno a 0.14 atm. Cuando la temperatura alcanza el valor deseado, la presión de acetileno sube a 0.98 atm y el proceso se mantiene bajo estas condiciones.

Se observa que al inicio de la reacción, el consumo de acetileno aumenta, como consecuencia de la formación del catalizador. Después de 3 horas el consumo se mantiene constante, para luego comenzar a disminuir. Posteriormente se añade formaldehído fresco al 29% a una velocidad de 12 l/hr y se empieza a reciclar el producto centrifugado.

Al cabo de 3 horas se estabiliza el proceso, mostrando el reactor la siguiente composición.

TABLA 8

No.de Reactor	Formaldehído	Composición del contenido del Reactor	
		% de Butinodiol	% de Alcohol Propargílico
1	9.3	23.9	0.7
2	2.9	32.0	0.9
3	0.6	34.6	1.0

Otro estudio realizado sobre la catálisis de la obtención de butinodiol y el cual proporciona mejores resultados, es el que se describe en la patente No. 3,294,849 de los EE.UU. (20) la cual consiste en la preparación de un catalizador empleando un acarreador de gel de sílice en fase continua impregnado con 15-20% de cobre y 2-9% de bismuto. Este catalizador se emplea para la obtención de alquinoles y alquinoles. La novedad que presenta este catalizador de etinilización con respecto a los anteriores, es que éstos, tienen un contenido de cobre inferior al 15%, por lo general de 12%, esto se debe a que el cobre suele ser desplazado por los acarreadores durante la reacción, con lo que ocasiona la precipitación en ciertos puntos de la tubería como acetiluro de cobre explosivo. La tendencia a explosión se incrementa al aumentar el contenido de cobre en el catalizador, no obstante en el de esta patente se elimina ese riesgo y debido a su mayor contenido de cobre proporciona un mejor rendimiento de producción. Estudios prácticos demostraron con diferentes tipos de catalizadores, que con el acarreador especial mencionado arriba se puede utilizar un contenido de cobre superior al 15%, lo cual aumenta la actividad del catalizador, la estabilidad y su duración. El objetivo de esta patente es la obtención de un catalizador que tiene las ventajas mencionadas y con la composición arriba descrita. La gel de sílice para la fase continua se encuentra comercialmente en distintos tamaños (de 6-10 mallas).

El más recomendado es "Dávison I.D. Gel", el cual puede atrapar 20% de Cu. El equipo adecuado para la preparación de la fase continua de gel de sílice puede ser, un recipiente rotatorio (esférico o cilíndrico) de acero inoxidable o vidrio u otros materiales resistentes al ácido. El aparato está provisto de una aspa en un lado del recipiente, con objeto de hacerlo rotar por medio de un motor (eléctrico o neumático), del otro lado del recipiente se tiene

una entrada de aire o un gas inerte y una salida para los volátiles, los que son desplazados por el gas de entrada precalentado que puede ser un gas inerte, los volátiles se condensan en un refrigerante. El gel totalmente impregnado (aparenta estar seco) se seca por 45-90 minutos a 150°C, posteriormente se quema a una temperatura entre 450° y 700°C, evitando pasar los 720°C, el tiempo de quemado deberá ser de 3-10 horas. Lo anterior ocasiona la descomposición de los nitratos y/o acetatos para dar origen a los óxidos de cobre y bismuto.

La ventaja del catalizador de la patente No. 3,294,849 (20) de los EE.UU., se puede apreciar mediante la siguiente comparación: mediante el método del ejemplo 1\*, se preparan 2 catalizadores a partir de una fase continua de gel de sílice, uno con 13.0% de Cu (Catalizador A) y el otro con 11.5% de Cu (catalizador B), también se comparan el catalizador de Behn (patente No. 2,371,273 de los EE.UU. (21), preparado a partir de silicato de magnesio, con 16.0% Cu -

X

(catalizador C) y el catalizador de Ellinger (patente No. 2, 939,844 (22) de los EE.UU.) (catalizador D) con un contenido de 31.5% de Cu. Los 4 catalizadores se activan a 70°C, tal como lo describe el ejemplo 1\* cada catalizador se emplea en la reacción de formaldehído al 20% con acetileno, el tiempo de reacción para cada catalizador es de 12 horas y con 2 - - pruebas, una a 100°C y la otra a 110°C. Los resultados se - muestran en la tabla 9.

\*Ejemplo 1 de la patente 3,294,849 de los EE.UU.

TABLA 9 Comparación de los Catalizadores de Cobre para Etinilización. (tiempo de reacción 12 horas)

Catalizador	No.de Corri da (1)	Temp.°C	%de Formal dehído con sumido.	%de Convers.de For maldehído a		%de Formal dehído per dido (2)
				Butinodiol	Propi- nol.	
A.Base de - Gel de Síli ce 18% Cu, 6.3% Bi (3)	1	100	98.7	95.3	0.6	2.8
	2	110	99.3	91.1	7.4	0.8
B.Base de - Gel de Síli ce 11.5%Cu, 2.5% Bi (4)	1	100	66.6	66.6	3.0	0
	2	110	95.6	80.7	0.4	14.5
C.Base de - Silicato de Magnesio - 16% Cu (5)	1	100	55.3	39.0	0	16.3
	2	110	81.7	39.7	0.6	41.4
D.Silicato de cobre 31.5% Cu (6)	1	100	97.0	93.4	10.8	0
	2	110	99.4	54.7	6.6	28.1

- 1 Se efectúan dos corridas de etinilización con cada catali  
zador, una a 100°C y la otra a 110°C.
- 2 Pérdidas de formaldehído por reacciones secundarias.
- 3 Catalizador preparado por el método del ejemplo 1\*

- 4 Catalizador preparado con la misma fase continua basada en gel de sílice usada en ejemplo 1\*, pero con menor contenido de cobre que el catalizador principal (A)
- 5 Catalizador preparado por el método de Behn (patente No. 2,971,273 (21) de los EE.UU.) usando silicato de magnesio obtenido de Merck
- 6 Catalizador preparado por el método del ejemplo 1\* de Ellinger (patente No. 2,939,844 (22) de los EE.UU.) con análisis de 31.5% de cobre.

En la tabla 9 se puede observar que el catalizador A --- proporciona una mayor conversión de formaldehído a butinodiol y propinol. Las pérdidas por reacciones colaterales son pequeñas. Se puede apreciar que con el mismo acarreador, pero con menor contenido de cobre (catalizador B), se tiene un catalizador con una actividad mucho menor, la cual a 110°C en vez de incrementarse produce reacciones colaterales ocasionando pérdidas de formaldehído.

El catalizador C muestra baja actividad y una alta pérdida de formaldehído, proporcionando un bajo rendimiento de conversión a butinodiol. El catalizador D da buena conversión a 100°C, pero el contenido de cobre en la solución de reacción es de 21 ppm; una cantidad peligrosa para la precipitación de acetiluros de cobre explosivos. Dicha solución es color naranja en vez de amarillo claro, lo que indica tendencia a - - reacciones colaterales, pronunciándose más a 110°C. El pro--

ducto con el catalizador D a 110°C es una solución negra con olor a azúcar quemada, lo que significa la formación de poli-ol aldehídos. Como el control de temperatura en un reactor de cama fija es difícil, un pequeño sobrecalentamiento ocasiona bastante degradación del producto, siendo por esta razón inadecuado el catalizador D.

\*Ejemplo 1 de la patente 3,294,849 de los EE.UU.

Las condiciones de preparación del catalizador A se -- ilustran en los siguientes ejemplos, donde las partes se dan en peso.

**Ejemplo 1\***

Se impregnan 339 partes de gel de sílice en fase líquida (10 mallas) grado 70 con 920 partes de una solución compuesta por:

	Partes por peso
Nitrato trihidrato cúprico	870
Nitrato pentahidrato de bismuto	90
Estas sales se disuelven en una mezcla de	
Acido nítrico C.P.            70%	804
y	
Agua	772

El impregnado se realiza en un recipiente de capacidad para 5000 partes por volumen, el cual es un matraz redondo de vidrio, cuyo cuello tiene una entrada y una salida para el gas, con objeto de tener el paso de una corriente regular

de gas inerte frío o caliente. El fondo exterior del matraz lleva una varilla cilíndrica sólida, la cual gira por un pequeño motor. Los volátiles (ácido nítrico en agua) se eliminan con la corriente de aire a través de un condensador de agua y de aquí se mandan a un recipiente enfriado con hielo, donde se cuantifican. El condensador y recipiente se conectan libremente con la abertura del matraz. A los 10 minutos de haberse efectuado la mezcla de gel y líquido de impregnación en el recipiente, el baño de vapor se lleva a 95°C-100°C, empleando vapor de baja presión y corriente reguladora de gas sobre la mezcla.

Durante el calentamiento por 90 a 105 minutos y 90-95°C se destilan de 340 a 354 partes de productos volátiles, quedando de 905 a 916 partes de gel seco color azul. Este se seca por 1 hora a 150°C en una estufa eléctrica, luego se calcina por 150 minutos a 500°C y posteriormente por 150 minutos a 650°C. Se producen de 450-453 partes de un catalizador de color negro oscuro cuyos análisis indican que el 97% del catalizador que retiene una malla 10, posee 18.1% de Cu y 3.1% de Bi, y el 3% restante en los finos contiene 19.4% de Cu y 2.9% de Bi.

Se colocan 40 partes de este catalizador seco en una canastilla de alambre de acero inoxidable, ésta se introduce en un autoclave de 1 litro, a la cual se le introduce 500 partes de formaldehído al 10% con un pH de 4.6, esto se logra con 3.7 partes de acetato de sodio y 2.7 partes de ácido

acético. El aire se desplaza mediante, inicialmente por nitrógeno y posteriormente por acetileno aplicado de tal forma que a 70°C la presión total sea de 200 psig y mantener en 55% el contenido de acetileno. El recipiente se gira en la solución de formaldehído por 12 horas a 70°C. La presión se controla con adición de acetileno. Se deja enfriar la autoclave y se saca la solución de formaldehído. De esta manera se activa al catalizador cuyo análisis reporta 15% de acetiluro de cobre (teórico 21.5%  $Cu_2C_2$ ).

El catalizador activado de la canastilla de alambre se substituye en la autoclave por 500 partes de formaldehído acuoso al 20%, ajustándose a pH de 4.6, se añade acetiluro y nitrógeno para obtener una presión de 200 psig, se eleva la temperatura a 100°C, posteriormente se gira el recipiente por 12 horas, manteniendo la temperatura. Se extraen muestras a intervalos regulares. Se extraen muestras a intervalos regulares. Se observa que a las 4 horas se consume 39% de formaldehído, a las 6 horas 62% y a las 12 horas el 98%. Mediante análisis de la mezcla de reacción se obtienen 126 partes de butinodiol, 12 de propinol y 2 de formaldehído, lo que significa 91% de conversión de formaldehído a 2-butino-1,4-diol y 6.6% a propinol. El uso del catalizador en 4 corridas similares reporta una conversión promedio de 95% de formaldehído cargado. La composición del producto es de 96% de butinodiol y 4% de alcohol propargilico.

### Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1\* con la modificación que la solución de impregnación se substituye por 200 partes de fase -- continua de gel de sílice impregnado con 544 partes de una -- solución formada por

	Partes por peso
Nitrato dihidratado cúprico	483
Nitrato pentahidratado de bismuto	45
Acido Nítrico C.P. 70%	402
Agua	386

La impregnación se realiza en un recipiente para 2000 -- partes por volumen, igual que en ejemplo 1\*, obteniéndose -- 543 partes de un gel seco color azul. El secado es idéntico al anterior, la calcinación sólo difiere en que en la segunda, la temperatura es de 600°C en vez de 650°C. El rendimiento es de 268 partes de un catalizador color negro. El análisis reporta que 94.8% del catalizador que retiene una malla 10, contiene 19.2% de Cu y 2.73% de Bi. El catalizador se activa igual que en el ejemplo 1\*, a excepción del pH que puede variar de 4.3 a 4.6, con lo cual se obtiene hasta 17% de acetiluro de cobre (teórico: 22.8% de  $Cu_2C_2$ ). Aplicándose a la misma reacción del ejemplo 1\*, se obtienen conversiones de formaldehído a butinodiol y propinol de 92% a 98% en 6 corridas consecutivas. La composición del producto es de 96% de butinodiol y 4% de alcohol propargílico.

\*Ejemplo 1 de la patente 3,294,849 de los EE.UU.

De todo lo anteriormente expuesto sobre los métodos de producción del butinodiol se puede concluir que:

Este se obtiene con los mismos reactivos que se emplean para formar alcohol propargílico, salvo que las condiciones de operación son diferentes. Con respecto a los métodos descritos para la producción del 2-butino-1,4-diol, éstos son iguales pues todos consisten en una etinilización a baja presión, su temperatura y presión de reacción son aproximadamente iguales, al igual que su catalizador, es decir las condiciones de operación son muy similares, sin embargo se observan diferencias en cuanto al equipo del proceso, esto se debe a que los procesos presentan algunos problemas distintos, por lo cual se emplea equipo diferente para solucionar tales dificultades. Estas pueden ser la producción de  $\text{CO}_2$  en el reactor del proceso de la patente 4,085,151 de los EE.UU., para lo cual se emplea una torre de absorción o la dificultad de separar el catalizador del producto líquido en el proceso de la patente 4,117,248 de los EE.UU. para lo cual se emplea el filtro concentrador. Sólo estas dos patentes aportan en sí un método de producción, ya que las patentes No. 2,519,088 de la R.F.A. y la No. 3,294,849 de los EE.UU. proporcionan métodos para elaborar catalizadores de mejor calidad y convienen a la economía del proceso.

Los dos métodos de producción presentan la misma desventaja que existe en la producción de alcohol propargílico, es decir, hay que evitar la precipitación de acetiluro de cobre (prove-

niente del catalizador) en el equipo, para evitar con ello una posible explosión.

El método de la patente 4,085,151 de los EE.UU. presenta la ventaja de que el catalizador se forma durante el transcurso de la reacción. El proceso de la patente 4,117,248 de los EE.UU. presenta la ventaja de que la separación catalizador-producto líquido es tan eficiente, que logra retenerse en el filtro partículas hasta de 1 micra de diámetro, proporcionando además una conversión aceptable de formaldehído a butinodiol, pero se pueden presentar problemas de filtración.

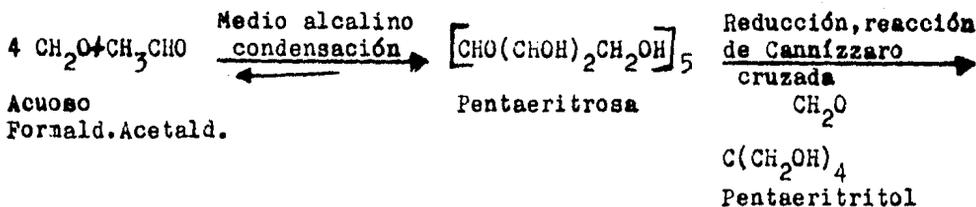
En cuanto a las otras dos patentes, la No. 2,519,088 de la R.F.A. aporta un método para la preparación de catalizadores activos, los cuales no se dañan continuamente, y no presentan el riesgo de explosión, siendo además útil para la obtención de cualquier diol acetilénico. Otras ventajas de este catalizador, es que al ser quemado no detona, lo que ocurre con la mayoría de los catalizadores de Cu conocidos, sin embargo esto no tiene actualmente una explicación teórica, además el Cu no se puede separar del acarreador impregnado. Las anteriores ventajas favorecen notablemente la economía del proceso. La otra patente, la No. 3,294,849 de los EE. UU. aporta la preparación de un nuevo catalizador diferente de los anteriormente mencionados, pues éste posee la característica de tener más de 15% de Cu y se prepara empleando gel de sílice. La concentración de Cu es 15-20% y 2-9% de Bi, no obstante no presenta el riesgo de explosión, propor-

cionando en cambio un excelente rendimiento de producción debido a su mayor cantidad de cobre, aumentando con ello la actividad, estabilidad y duración del catalizador, además las pérdidas de materia prima por reacciones colaterales son muy pequeñas con respecto a la de otros catalizadores.

En términos generales la aportación de esta última patente aunada a los procesos de las primeras dos patentes (la 4,085,151 de los EE.UU. y la 4,117,248 de los EE.UU.) proporcionarían un proceso más económico y probablemente con resultados técnicos notablemente mejores.

#### 3.4) Producción de Pentaeritritol.-

La manufactura de pentaeritritol se efectúa mediante la reacción de formaldehído con acetaldehído en medio alcalino. En ésta, el átomo del hidrógeno  $\alpha$  del acetaldehído se condensa con el formaldehído mediante tres reacciones de aldolización, para dar origen a la pentaeritrosa. Las reacciones se efectúan rápidamente y son catalizadas por el medio alcalino, no obstante cabe mencionar que dichas reacciones son reversibles. La pentaeritrosa se reduce a pentaeritritol mediante una reacción de Cannizzaro cruzada con formaldehído, ésta es irreversible y consume una cantidad estequiométrica de base.



La reacción se lleva a cabo con buen rendimiento y se aprovecha para obtener el pentaeritritol en cantidades industriales. Los productos intermedios han sido todos identificados y sintetizados, determinando también las cinéticas y mecanismos de formación de los mismos. Durante la obtención del pentaeritritol varias reacciones secundarias entran en competencia, dando origen a subproductos correspondientes, tales como polipentaeritritoles, metiléteres y ésteres de pentaeritritol, tal como gomas y azúcar de formosa. Las reacciones principales no suelen ocurrir rápidamente, por lo cual se requiere un buen control de las condiciones de reacción. Los reactivos comúnmente empleados para la manufactura de pentaeritritol, son formaldehído acuoso y acetaldehído, no obstante en caso de no contar con dichos reactivos, éstos pueden ser preparados o substituidos por otros, tal es el caso del paraformaldehído en vez de formaldehído, con el cual ha llegado a obtenerse mejores rendimientos. Otros reactivos adecuados pueden ser acetaldol y crotonaldehído, acroleína y paraldehído, los cuales pueden substituir al acetaldehído.

Como ya se mencionó anteriormente, el catalizador es un agente de condensación alcalino, el cual generalmente es

ya sea hidróxido de sodio o hidróxido de calcio, pues éstos proporcionan un menor costo de reacción. No obstante puede no usarse un agente de condensación alcalino.

El hidróxido de sodio es un reactivo caro, pero requiere de poca mano de obra especializada. Otro reactivo básico que puede emplearse es la cal viva; no obstante en este caso es menester la precipitación y filtración rápida, para remover el ion calcio. Estudios experimentales han comprobado que los cationes divalentes promueven las reacciones secundarias, entre las cuales está la condensación de "forma sa", por lo cual debe evitarse su empleo. También cabe --mencionar que la presencia de residuos de calcio (contenido de cenizas) en el pentaeritritol provoca la descomposición --de éste a altas temperaturas, dichos residuos hacen la función de catalizador. Otras substancias que ocasionan el --mismo efecto pero en menor proporción son las cenizas de so--dio. La adición de pequeñas cantidades de sales metálicas, especialmente las cúpricas o radicales libres, que contie--nen compuestos, tales como el 2,2-azobisisobutironitrilo, --durante la reacción de obtención del pentaeritritol produ--cen un efecto catalítico de aceleración, lo cual resulta --sorprendente para una reacción iónica.

Estequiométricamente la reacción se efectúa entre cuatro moléculas de formaldehído y una de acetaldehído, consumiéndose un mol equivalente de base en el proceso. No obstan--te se recomienda un exceso de formaldehído, para eliminar --

la condensación del acetaldehído con el producto. La relación molar de formaldehído a acetaldehído puede variar de 5:1 a 15:1, dependiendo de la formación de dipentaeritritol, pues mientras mayor sea dicha relación decrece la producción de esta última substancia. Cuando la razón mol es grande, suele obtenerse el pentaeritritol con menos de 2% de dipentaeritritol. La relativa gran cantidad de bispentaeritritol - monoformal formada bajo las condiciones de reacción adecuadas, se hidroliza en medio ácido durante el proceso de cristalización, recuperándose el pentaeritritol libre de esta impureza. La relación molar de formaldehído a acetaldehído puede ser de 5:1 al iniciar la reacción y después ir la incrementando de tal manera que se mantenga mayor de 10 por el resto del tiempo; obteniéndose con ello un rendimiento de conversión de 91% de monopentaeritritol con un alto grado de pureza. La relación de la base a acetaldehído es por lo general ligeramente superior a la estequiométrica. Debe evitarse la adición de un mayor exceso de álcali, ya que ello ocasiona serias pérdidas de eficiencia, lo cual es consecuencia de un aumento en la condensación del formaldehído. La reacción de formación del pentaeritritol es exotérmica, por lo cual es recomendable mantener un estricto control de la temperatura, siendo adecuado un valor de 40-70°C. El tiempo de reacción es dependiente de la temperatura de reacción variando de 30 minutos a 3 horas para la temperatura arriba mencionada. A temperaturas de 80-85°C varias reacciones se-

Cundarias entran en fuerte competencia con la reacción principal, disminuyendo la calidad del pentaeritritol.

Para la obtención a escala comercial, el formaldehído, el material cáustico y el acetaldehído se alimentan al reactor en una relación de peso de 8:1.1:1 y temperatura inicial de 28°C, la cual se eleva rápidamente a 60°C, donde debe permanecer por 45-60 minutos, después del cual se controla el pH a 6 por medio de la adición de ácido acético a la mezcla alcalina, separándose el exceso de formaldehído por destilación. El formaldehído recuperado se concentra en un evaporador al vacío, obteniéndose un concentrado con 35-40% de pentaeritritol, el cual se cristaliza mediante enfriamiento, con lo que se separa de la solución de formato de sodio. El producto filtrado y lavado, es de color blanco y contiene pequeñas cantidades de formato de sodio (cenizas), por lo que se redissuelve en agua caliente acidificada a pH=2 y se trata con ozono a temperatura de 95-105°C, para eliminar el color y simultáneamente hidrolizar el pentaeritritol formal. El color, probablemente se deba a la condensación de moléculas de acetaldehído para formar crotonaldehído y éste a su vez se condensa con el acetaldehído, originando una polimerización catiónica. Mediante un subenfriamiento se obtiene un producto cristalino blanco con 97.5-98% de pureza. Los filtrados combinados se extraen con disolvente, tal como la ciclohexanona o terbutanol para incrementar la recuperación de pentaeritritol. El formato de sodio refinado esencialmente y libre de orgánicos

se concentra y se vende como solución al 50%.

En la patente No. 6,318,888 del Japón (23) se describe un método de producción continua de pentaeritritol empleando un sistema de equipo compuesto por mezcladores, reactores y enfriadores. El proceso consiste en mezclar 200 Kg/hr de formaldehído al 30% con 1.92 Kg/hr de hidróxido de sodio a una temperatura menor de 15°C, esta solución se mezcla con 10.56 Kg/hr de acetaldehído al 50% a la entrada de un cambiador de calor, para controlar la temperatura. La reacción ocurre en una primera torre reactor durante 7 minutos, después se adiciona continuamente 8.8 Kg/hr de acetaldehído al 50%, manteniendo la temperatura mediante enfriamiento y se vuelve a dar un tiempo de reacción de 7 minutos. El mismo procedimiento, se repite 5 veces para dar un rendimiento de 91% de pentaeritritol, tomando como base el acetaldehído.

Otro proceso de obtención continua de pentaeritritol -- con un rendimiento descrito ligeramente mayor, es el que se describe en la patente No. 170,614 de la República de Checoslovaquia (24), en la cual, el acetaldehído o cetona reaccionante se alimentan simultáneamente a distintos puntos del reactor, separándose el producto tan pronto como la concentración del formaldehído en la mezcla disminuye a menos de 0.1%.

De esta manera en la producción continua de pentaeritritol, el formaldehído, acetaldehído y  $\text{Ca(OH)}_2$  se tratan a razón molar de 4.3:1:0.8 y formaldehído al 13% en peso de la -

mezcla. La temperatura de reacción es de 40°C a través de la mayor parte del reactor y de 80°C en lugares próximos a la salida del reactor.

Una mezcla de formaldehído, lechada de cal y 20% del total del acetaldehído se alimentan a la entrada y el 80% restante de acetaldehído se alimenta en igual proporción en peso por 8 entradas distintas situadas a lo largo del reactor. El rendimiento de pentaeritritol es de 92%, tomando como base el acetaldehído. El producto contiene 3% de dipentaeritritol. Para cuando se disminuye la alimentación a razón molar de 4,3 y 2, la producción de pentaeritritol disminuye a 86, 82 y 75% respectivamente y el contenido de dipentaeritritol aumenta a 13%, por ello es menester mantener estrictamente la razón molar arriba mencionada.

En lo concerniente a la técnica de separación del pentaeritritol de la solución producto de reacción, en la patente No. 1,565,911 de la República Francesa (25) se describe un método mejorado para disminuir las pérdidas de pentaeritritol durante la separación. Este método es general para separar los compuestos principales de una mezcla obtenida por reacción del formaldehído con otros aldehídos o con cetonas en un medio alcalino, no obstante, se toma como ejemplo la reacción de formaldehído con acetaldehído. Como medio alcalino se puede emplear hidróxido de calcio o de sodio. El producto principal suele acompañarse de productos secundarios, tal como formato de calcio y otros de menor importancia producto de la

condensación, originados por la baja relación molar del formaldehído con respecto al acetaldehído, dichos productos son llamados jarabes remanentes (productos secundarios)

Como se mencionó arriba, el proceso de separación del pentaeritritol al igual que otros procesos anteriores al de esta patente, consiste en evaporar la solución diluida de -- reacción, hasta que ésta es saturada por pentaeritritol que cristaliza si se prosigue la evaporación o si se enfría la -- solución, después se filtra o se centrifuga el producto.

Todos estos procesos de separación, se basan en las diferentes solubilidades del pentaeritritol por un lado y del formato de sodio o de calcio por otro lado a diferentes temperaturas.

Otros procesos emplean la pequeña solubilidad del formato de calcio en los alcoholes, concentrando la mezcla de -- reacción hasta obtener una forma pastosa, después se extrae con bastante alcohol, posteriormente se recupera el pentaeritritol del sistema alcohólico. No obstante los procesos anteriores tienen la desventaja común de que los jarabes contenidos en las soluciones de reacción o en los extractos se -- comportan como parte integrante de éstas, aumentando la solubilidad del pentaeritritol, con lo que se dificulta la precipitación de la solución. Esta desventaja ocasiona pérdidas considerables de pentaeritritol, debido a que parte de éste siempre permanece en la solución madre.

El método de la patente No. 1,565,911 disminuye las anteriores desventajas . En éste, se elimina la fase sólida de la mezcla de reacción mediante evaporación de la solución hasta separar primero las substancias jarabosas\* de las materias sólidas, secas, por una extracción utilizando compuestos orgánicos oxigenados como acetona o metiletilcetona, posteriormente, se eliminan los productos de condensación por cristalización fraccionadas, ya sea convirtiendo a una sal insoluble u otras técnicas apropiadas.

\*Substancias Jarabosas, son aquéllas que al evaporarse -  
tenden a producir líquidos viscosos sin tendencia a cristalizar.

En la primera etapa se aísla la fase sólida de la solución de reacción, la cual comúnmente se realiza por filtración o centrifugación. La fase sólida se origina después de detener la reacción mediante la neutralización, hecha por un agente alcalino, dicha fase está formada por compuestos de calcio insolubles. El siguiente paso consiste, en evaporar el agua de la solución clara por evaporización a sequedad, - siendo este último término totalmente relativo; pues se toleran fracciones de humedad residual, la cual puede llegar hasta 10% en peso.

Se recomienda una evaporación al vacío con presión de 100 a 200mm. de Hg, ya que ésta sólo requiere una temperatura de 50°C a 70°C. Una vez obtenidas las materias sólidas -

secas, se les extrae las sustancias jarabosas, con la ayuda de compuestos orgánicos oxigenados, tales como alcoholes alifáticos inferiores (el metanol, etanol, etc.), cetonas (la cetona), etc. Una característica de estos disolventes es que tienen un punto de ebullición inferior a 100°C, ello facilita la recuperación del agente de extracción. Eliminadas las sustancias jarabosas, la materia sólida queda integrada por pentaeritritol y el formato del hidróxido empleado. El pentaeritritol puede separarse por cristalización fraccionada, mediante la conversión del compuesto en una sal insoluble, etc.

Como puede apreciarse, este método no sólo evita pérdidas del producto principal durante la cristalización, sino que permite la recuperación de todos los integrantes relevantes de la solución de reacción al estado puro, sin que se requiera una purificación especial para su uso posterior.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra el método de esta patente, donde las partes y porcentajes están dados en peso, a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo 1

Un litro de una solución acuosa integrada por 86.5 grs. de pentaeritritol, 51.5 grs. de formato de calcio, 35 grs. de sustancias jarabosas y pequeñas impurezas, se evapora en seco a una temperatura de 60° a 70°C. La materia sólida obtenida, se somete a una doble extracción con 300 grs. de metanol, posteriormente se seca, después se disuelve en 250 grs. de --

agua, de la solución obtenida, se separan por cristalización - fraccionada, con lo que se obtienen 45 grs. de pentaeritritol puro y 30 grs. de formato de calcio. Las soluciones madres - se evaporan, obteniéndose con ello 59.5 grs. de fase sólida. Después de evaporar el metanol, se obtienen a partir del ex-- tracto, 37 grs. de un producto que contiene casi totalmente - las sustancias jarabosas y pequeñas cantidades de pentaeri-- tritol y formato de calcio.

### Ejemplo 2

Se emplea el mismo volumen y la misma solución del ejem- plo 1, ésta se evapora igual que arriba, efectuándose la mis- ma doble extracción del sólido seco, pero en 300 grs. de eta- nol, después se seca. El extracto se diluye como en el ejem- plo 1, posteriormente se agrega paulatinamente una solución - de 52.2 grs. de ácido oxálico en 500 grs. de agua, formándose oxalato de calcio, el cual se separa por filtración. La nue- va solución acuosa se evapora a sequedad, con lo cual se ob-- tiene 81 grs. de pentaeritritol puro. El extracto de etanol se evapora en seco, obteniéndose 40 grs. de un producto que - contiene prácticamente todas las sustancias jarabosas, más pe- queñas cantidades de pentaeritritol y formato de calcio.

### Ejemplo 3

Se trata de la solución del ejemplo 1, pero integrada -- por 95 grs. de pentaeritritol, 50.5 grs. de formato de sodio, 32 grs. de sustancias jarabosas, más pequeñas impurezas. El

volumen, la evaporación, la extracción y el agente de ésta, - son idénticos al ejemplo 1, con lo cual se obtiene 140 grs. - de un producto formado por 92 grs. de pentaeritritol y 48 grs de formato de sodio. El etanol se evapora, con lo cual el -- extracto contiene 32 grs. de substancias jarabosas, más peque ñas porciones de pentaeritritol y formato de sodio.

De todo lo antes dicho sobre el pentaeritritol, se puede concluir que:

El método descrito es el tradicional ya que existen otros procesos, pero no presentan alguna modificación notable, pues ésta sólo se refiere a algunas modificaciones en el equipo, - tal como lo presentan las patentes No. 6,918,888 del Japón y la No. 170,614 de la República de Checoslovaquia, en lo demás las conversiones son aproximadamente las mismas para tales -- procesos. Estos últimos procesos requieren de 5 pasos (el - 6,918,888) o repetir 5 veces el procedimiento o un sólo reactor con 8 entradas distribuidas uniformemente, como lo es el caso del método de la patente No. 170,614 de la República de Checoslovaquia, obteniéndose de esta forma un rendimiento has ta de 92%. En cuanto a la purificación del pentaeritritol, - éste ha presentado problemas, pues no se ha podido obtener un producto bastante puro, siendo el máximo de 98%, sin embargo se han realizado aportaciones importantes, tal como la descri ta en la patente No. 1,565,911 de la República Francesa, con esta aportación se eliminan pérdidas considerables del producto ya que parte de éste siempre permanece disuelto en la solu

ción madre. La ventaja de este último proceso, es que permite la recuperación de todos los integrantes relevantes de la solución de reacción a un alto grado de pureza, la eficiencia en la separación del pentaeritritol llega a ser hasta del 97%. Otras aportaciones a la purificación del pentaeritritol son -- las que se describen en el capítulo 4, que es la referente a la cristalización, impurezas que inhiben el crecimiento y coeficientes de distribución de impureza. Sin embargo esto sólo constituye un paso a la solución de tales problemas, ya que no se ha podido identificar todas las impurezas que inhiben el -- crecimiento del cristal, pero no se ha hecho un estudio detallado de las condiciones necesarias para incrementar el rendimiento de la cristalización en un proceso técnico real.

## CAPITULO IV

### ALGUNOS PROBLEMAS EN LA PURIFICACION DEL PENTAERITRITOL.

Debido a las dificultades que se han presentado para la obtención del Pentaeritritol en un alto grado de pureza, es de gran importancia el estudio de la purificación del mismo por lo que el presente capítulo tiene por objetivo dar a conocer algunos de los estudios más recientes realizados sobre este problema.

#### 4.1 Cristalización de Pentaeritritol.-

La cristalización del pentaeritritol y consecuentemente su purificación ha venido presentando problemas, debido a -- las dificultades que se han tenido con la separación de impu rezas tales como el formal derivado de pentaeritritol (I) y el dipentaeritritol (II), razón por la que es menester dar -- una breve explicación de dichos problemas de cristalización.

En estudios realizados por Rogers y Creasy (26) en la -- Universidad de Aston Birmingham (Reino Unido) se obtuvieron -- cristales de pentaeritritol de grandes dimensiones tanto en -- cama fluidizada como en suspensiones agitadas. Tales dimen-- siones de cristal se lograron tanto en presencia, como en au-- sencia de los dos subproductos de impureza que normalmente se presentan en la substancia comercial (I y II).

Las velocidades máximas observadas para el crecimiento del cristal llegaron a ser del orden de  $10^{-9}$  m/seg. con energías de activación entre 100 y 200 KJ/mol, dependiendo de la muestra examinada. La velocidad de formación fue de segundo orden con respecto a la sobresaturación. El estudio pudo determinar que las dos principales impurezas arriba mencionadas no interfieren notablemente en la velocidad de crecimiento del cristal. No obstante también se evidenció que existe una tercera impureza no identificada, la que se presentó en pequeñas cantidades y a la que se le atribuye ser la causa de la baja velocidad de crecimiento.

Como ya se sabe, la producción de pentaeritritol en alto rendimiento es una tarea muy difícil, lo que probablemente se debe a la formación de formales viscosos y hemiformales de pentaeritritol con exceso de formaldehído (27,28). La descomposición de estos complejos a los que se refiere Sherwood (29) como "segunda reacción" puede lograrse y obtenerse así el pentaeritritol en forma pura. No obstante en otros trabajos independientes (30,31) del estudio principal se habla de otro problema, éste se refiere a las dificultades que existen en la producción de cristales de pentaeritritol de tamaño de unos cuantos centímetros, los cuales encuentran aplicación en rayos X monocromáticos. Estas nuevas dificultades hacen suponer que la velocidad de crecimiento de los cristales de pentaeritritol es tan baja que en la técnica usual de enfriamiento de la solución, la súper solubilidad se excede fácilmente, oca--

sionando con ello una nucleación homogénea. La formación de tales núcleos no es observable, pues precipitan como partículas de menos de 10 micras de tamaño.

En los trabajos del estudio principal, la velocidad de formación de los cristales de pentaeritritol se determinó en solución acuosa. De acuerdo a la relevancia directa de los problemas anteriormente mencionados, inicialmente se emplearon cantidades considerables de pentaeritritol conteniendo - (I) en una composición indeterminada y en ciertos casos conteniendo además (II). Las velocidades de formación se compararon con el material purificado.

Como técnicas de cristalización se utilizaron la de cama fluidizada y la de suspensión agitada..

Como ya se mencionó anteriormente, el pentaeritritol se presenta en forma cristalina, cuya estructura es la de un cuerpo sólido tetragonal con núcleo central (segundo orden de clase hol  $4/\text{mm}^2$ ) (32) conteniendo dos moléculas por celda unitaria, cuyas dimensiones son  $a=6.083 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) y  $c=3.726 \text{ \AA}$ . Cuando el cristal se somete a temperaturas superiores a los  $179.5^\circ \text{C}$ , la celda unitaria adquiere la forma de un cubo de cara centrada, sin embargo la temperatura de fusión no se puede establecer con precisión, esto se debe a que el calor de fusión, se hace muy sensible a las pequeñas impurezas. A bajas temperaturas el cristal posee una densidad teórica de  $1.396 \text{ g/cm}^3$ . Cuando la cristalización se - -

efectúa en solución acuosa, el hábito adquiere la forma de una bipirámide tetragonal, teniendo sólo caras (101)\*, las cuales son casi iguales. No obstante en otros trabajos se describe otros arreglos de cristal (33). La figura 1 proporciona una proyección clinográfica de un cristal de caras (101)\* superpuestas sobre una, en la que las caras menos probables se dibujan de acuerdo al código de densidades reticulares.

\*No es el número de una referencia, sino que corresponde a una cara del cristal, según la figura 1.

En lo concerniente al análisis y purificación, algunas muestras de pentaeritritol se obtuvieron sobre un periodo determinado de tiempo, para posteriormente ser analizados por el método de Suchanec, (34) el cual consiste en la separación por cromatografía de gas de los derivados de pentaeritritol, como son el trimetil silil éter y otros subproductos derivados de las impurezas. No obstante, no se detectaron trazas de éteres mayores que el (II). Se encontró que el límite de detección es mejor que 0.1%. La tabla 1 proporciona los resultados de los análisis efectuados sobre las muestras que fueron utilizadas en las pruebas de desarrollo del cristal.

TABLA 1. Resumen de resultados

Símbolo	Número de muestra	Análisis		$\Delta E$ KJ/mol	K70°C (m/seg) X 10 <sup>-8</sup>
		(I)	(II)		
////////	1(FB)	4.3	1.0	125±13	14.5
0	1	4.3	1.0	103	6.5
Δ	2	5.2	0.9	155	30.0
▲	2(H)	0.0	0.0	~ 125	~ 30
-	2(HM)	0.0	0.0	-	110
-	3	5.5	1.0	-	8.0
-	3(H)	0.0	0.0	-	12.0
D	4	4.7	0.0	192	4.8
■	4(H)	0.0	0.0	206	7.0
-	5	5.2	0.0	-	4.2
-	5(H)	0.0	0.0	-	3.8
-	5(HM)	0.0	0.0	-	27.0
-	6	5.5	0.0	-	2.5

FB=prueba en cama fluidizada, (H)=pruebas sobre las muestras hidrolizadas, (HM)=pruebas sobre las muestras tratadas con filtración molecular después de la hidrólisis.

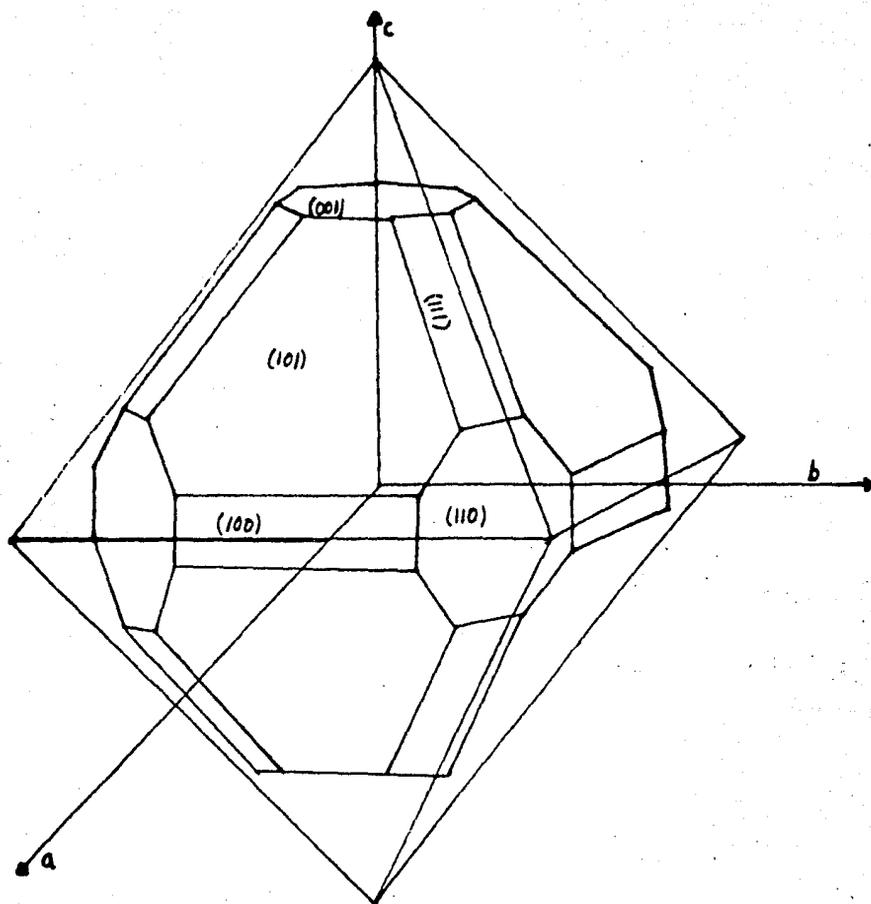


Figura 1.- Proyección clinográfica de un cristal de pentaeritritol mostrando un cristal con sólo caras (101) superimpuestas sobre - - otras posibles caras. Las densidades reticulares de estas caras - - relativa a la cara (101) son: (001)=0.873, (110)=0.860, (111)=0.613 y (100)=0.609

El proceso de purificación fue simple, ya que ambas impurezas (I y II) se descomponen por hidrólisis para dar el pentaeritritol y formaldehído con un reflujo de ácido clorhídrico. Una vez que se ha hidrolizado el formaldehído, el pentaeritritol se recrystaliza dos veces, posteriormente se lavan dichos cristales con agua helada; las muestras de este tratamiento son las que se indican por la letra (H), en la tabla 1. Como puede apreciarse en la tabla anterior, las muestras 2(HM) y 5(HM), las cuales corresponden al material hidrolizado, no presentaron impurezas detectables; no obstante dichas muestras se sometieron a purificación subsecuente por la absorción con filtro molecular. Las razones de esta purificación subsecuente se discutirán más adelante.

Con relación a la solubilidad del pentaeritritol puro, ésta ha sido correlacionada por la ecuación 1, (35) la cual concuerda con los datos originales de Cooke (36).

$$\log_{10} X_e = 0.01175 t - 1.4501 \quad \text{----- (1)}$$

Esta ecuación nos da las solubilidades de 79 g/l para 30°C y 275 g/l para 75°C. No obstante para la solubilidad del pentaeritritol impuro, ésta se determinó por una técnica de disolución (37). En esta técnica se observó que para pruebas preliminares, el desarrollo de cristal se interrumpió cuando las impurezas alcanzaron una fracción masa de  $C=0.005$  de sobresaturación.

Como era de esperarse, la solubilidad para el pentaeritritol impuro fue mayor que cuando éste era puro, no obstante el efecto del compuesto (II) no fue detectable, esto -

es válido para cuando la fracción masa de éste último es superior a 0.01. Los datos de solubilidad para el pentaeritritol impuro, cuando se tiene una fracción masa de  $(I) \geq 0.55$  se pueden correlacionar por la ecuación 2

$$\log_{10} X_e = 0.01099 \quad t - 1.3844t \quad \text{-----} \quad (2)$$

con una desviación estándar de  $C \pm 0.75\%$ . En ambos casos, el material puro e impuro, la correlación logaritmo convencional VS recíproco de la temperatura absoluta se obtuvo una desviación estándar un poco mayor de 3. De hecho, en términos de la concentración del pentaeritritol, la ecuación (2) proporciona solubilidades iguales para ambos casos a  $69^\circ\text{C}$ , pero a  $30^\circ\text{C}$  se obtiene 7% más de solubilidad para el pentaeritritol impuro. Se dedujo una relación lineal simple para la solubilidad del material conteniendo cantidades intermedias de (I).

Para el caso de la formación del cristal en cama fluidizada, se emplea el aparato de la figura 2, el cual está integrado por un embudo con diámetro interno de 4.45cm., colocado dentro de una chaqueta de  $250\text{cm}^3$ . Los experimentos realizados mostraron que esto es más satisfactorio que un filtro de vidrio poroso dentro de un tubo paralelo y que los perfiles de velocidad fueron insignificantes, no obstante haberse pensado que se controla cinéticamente mediante algún mecanismo basado en la fricción sobre la superficie. Para regular la velocidad de circulación y la sobresaturación se emplearon un rotámetro de área variable y un refractómetro de inmersión --

estándar respectivamente. Se dedujo que para cuando la superficie de transferencia de calor es  $500 \text{ cm}^2$ , era menester enfriar la solución no saturada de  $10^\circ\text{C}$  a  $0.02^\circ\text{C}$  dentro de la temperatura deseable del cristalizador, con una velocidad de circulación de  $3 \text{ cm}^3/\text{seg}$ .

De esta manera se obtuvieron los cristales, mediante el enfriamiento de la solución concentrada y agitada de la muestra, los cuales después de la nucleación homogénea, sufrieron un enfriamiento continuo a temperatura ambiente. El producto así obtenido se filtró al vacío, se lavó con acetona, se secó y se cribó. En este filtro se aislaron las partículas cuyo intervalo de magnitud fue de 89 a 105 micras. Para cada prueba se empleó una muestra de 10 gramos de cristales originales, con lo que se obtuvo en la cama un incremento de su masa superior al 50%, para tal efecto fue necesario cumplir con las condiciones experimentales seleccionadas. Se observó que no era menester continuar con el proceso, cuando éste varía en la sobresaturación de la solución, aún cuando dentro del límite de exactitud del refractómetro ( $\pm 0.003$  de fracción masa) - en la evaporación de agua hay pérdida de soluto debido al proceso dentro del recipiente.

Como no era claro cual debía ser la medida característica de los cristales originales, éstas se determinaron de las muestras con un vernier microscópico, en el cual se empleó el valor del promedio aritmético de  $\ell$ . Sin embargo esto sólo fue posible al final de algunos experimentos que se emplearon

para descargar completamente la totalidad de la cama. Todas - las dimensiones para pruebas de cama fluidizada se determina-- ron en forma directa, más que por el incremento de masa de la cama. Esta forma de medición mostró que el valor promedio de  $\lambda$  fue 3% mayor que la media aritmética en la abertura del colado, con lo que el equivalente del diámetro esférico resultó 0.5% - menor que su media.

Otras pruebas realizadas son las que se efectuaron en ba-- ño de suspensión agitado, en la que se emplearon 250cm<sup>3</sup> de so-- lución sobresaturada y 2g de cristales originales. En estos - experimentos, la velocidad de desarrollo del cristal se calcu-- ló en función de la variación de la concentración de la solu-- ción, la que se determinó en el refractómetro. La ventaja que presenta este método es, que a una temperatura dada se obtie-- nen las velocidades de crecimiento del cristal, para un amplio intervalo de sobresaturación. Sin embargo presenta la desven-- taja de las complicaciones causadas por el desgaste del cris-- tal original y también el trabajo computacional resultante.

Para obtener una correlación de datos experimentales en - cama fluidizada se efectuaron veintiuna pruebas sobre la mues-- tra 1 del material, dichas pruebas se efectuaron en el interva-- lo de 30°C a 70°C. Con los resultados obtenidos de los baños de suspensión se dedujo la ley que rige su comportamiento para dichas condiciones.

$$v = Ks^2 \text{ ----- (3)}$$

$$\text{donde } K = A \exp(-\Delta E/RT) \text{ ----- (4)}$$

La energía de activación fue de  $125 \pm 12.5$  KJ/mol y el factor preexponencial K resultó ser de  $1.6 \times 10^{12}$  (m/seg) con una desviación estándar de  $\pm 0.26$ , en el valor de  $\log_{10} A$  o C.  $\pm 70\%$  con relación a A.

En la tabla 1 pueden observarse los datos, incluyendo los resultados de algunas pruebas adicionales efectuadas a  $70.2^\circ\text{C}$ . Después de comparar la distribución de tamaño de los cristales obtenidos, con los originales, el análisis de los primeros mostró que no había gran diferencia, lo que hace suponer que los cristales grandes pueden desarrollarse a velocidades tan altas como la de un pequeño cristal, por tal razón se despreció el pequeño efecto para los propósitos del tratamiento de los resultados.

En la figura 4 también se puede apreciar el comportamiento de los resultados de la muestra 2(H), para la cual se encontró que a temperaturas de  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  y  $50.1^\circ\text{C}$  se obtuvo una velocidad baja por un periodo corto, después del cual ésta se incrementó rápidamente para mostrar un desarrollo de segundo orden. En la gráfica de la figura 4, los puntos que aparecen entre paréntesis corresponden al comportamiento teórico de la muestra 2(H) los cuales como puede observarse se asemejan a los resultados prácticos, después de un periodo corto inicial.

El examen del producto indicó que el efecto fue real y no debido a la nucleación de la solución.

Los ejemplos 3,5,6 se efectuaron únicamente a 70.2°C, no obstante, el 4 se realizó sobre un intervalo de temperaturas. Estas pruebas mostraron que el comportamiento de la velocidad de crecimiento se rige únicamente por la composición de la solución madre y que dicha velocidad es independiente de la del cristal original. Con lo anterior se evitó la necesidad de -- analizar separadamente en orden los cristales originales para comprobar los cambios en la composición debido al efecto del - coeficiente de distribución de impurezas durante la separación original.

Al comparar el ejemplo 4 con el 4(H) se pudo observar que la presencia de 5% y ausencia de (I) no modificaron significativamente la velocidad de crecimiento del cristal, es por ello que la aparente correlación inversa sugerida por los ejemplos 4, 5 y 6 se haya despreciado. En los ejemplos 1 y 2, los cuales se trabajaron con (I) acompañado de 1% de (II), se observó que estas impurezas favorecieron aparentemente la velocidad de desarrollo por un orden de magnitud a bajas temperaturas, no obstante el caso contrario se presentó a altas temperaturas - cuando se compararon los ejemplos 3 y 3(H). Sin embargo este efecto benéfico a primera vista, del (II), se consideró falso debido a que en la purificación de las dos muestras analíticamente idénticas 2(H) y 4(H) se obtuvieron resultados incompatibles.

Esta aparente independencia de la velocidad de crecimiento respecto al contenido de (I) y (II), aunado al comportamiento anómalo del ejemplo 2(H) a bajas temperaturas hizo suponer la existencia de una tercera impureza de inhibición en las muestras originales. La naturaleza química de dicha impureza no pudo ser identificada con la técnica analítica empleada, resistiendo incluso a la hidrólisis. La posibilidad de que esta tercera impureza fuese real se reforzó cuando se recordó que la prueba presentó tempranamente un desarrollo nulo, debido a que un rociado accidental del tanque termostato con aceite asentó el sistema durante la preparación de la solución. Se supone que otra impureza pudo presentarse durante el mecanismo de lubricación mecánica del aparato cristalizador, dicha impureza resistió la hidrólisis. Sin embargo la concentración de esta impureza varió probablemente con el tiempo, después de haber dado mantenimiento al equipo y de prueba en prueba. Las muestras purificadas 2(H) y 5(H) se sometieron a una purificación con filtro molecular tipo 13X, con objeto de aislar la supuesta impureza, este mismo tratamiento ocasionó un incremento en la velocidad de crecimiento de la muestra 5(HM) y una mejora más notable para la muestra 2(HM), lo que probablemente se haya debido a una concentración inicial baja de impureza. Lo anterior reforzó la hipótesis de la tercera impureza, la cual aún en bajas concentraciones (probablemente menos de 0.1%) afectó notablemente la velocidad de crecimiento del pentaeritritol. No obstante los estudios de este trabajo sólo constituyen un progreso que contri

buirá a la futura separación e identificación de dicha impureza.

En términos generales de todo lo anteriormente dicho sobre la cristalización del pentaeritritol, se puede concluir - que la solubilidad acuosa de éste se incrementa (tomando como base el total de sólidos) con la presencia de impureza de (I), no obstante la presencia de hasta 1% de (II) no presentó un - efecto significativo sobre la velocidad de desarrollo del cristal. La velocidad de crecimiento se manejó en función de cinéticas de superficie, obteniéndose con ello una reacción de segundo orden con respecto a la sobresaturación para el intervalo estudiado. La energía de activación de los procesos de cristalización tuvieron un valor de 100 a 200 Kj/mol, según la muestra. La velocidad de algunas pruebas resultaron de -- tres órdenes de magnitud más bajas que las teóricas, según el control de la difusión de la transferencia de masa. Se cree que los efectos ocasionados sobre la velocidad por la presencia de (I) y (II) son enmascarados por una tercera impureza, la cual no pudo determinarse con la técnica analítica usada, ni tampoco hidrolizarse con ácido clorhídrico. Dicha impureza puede no provenir de reacciones colaterales y es capaz de menguar la velocidad de crecimiento en por lo menos dos órdenes de magnitud.

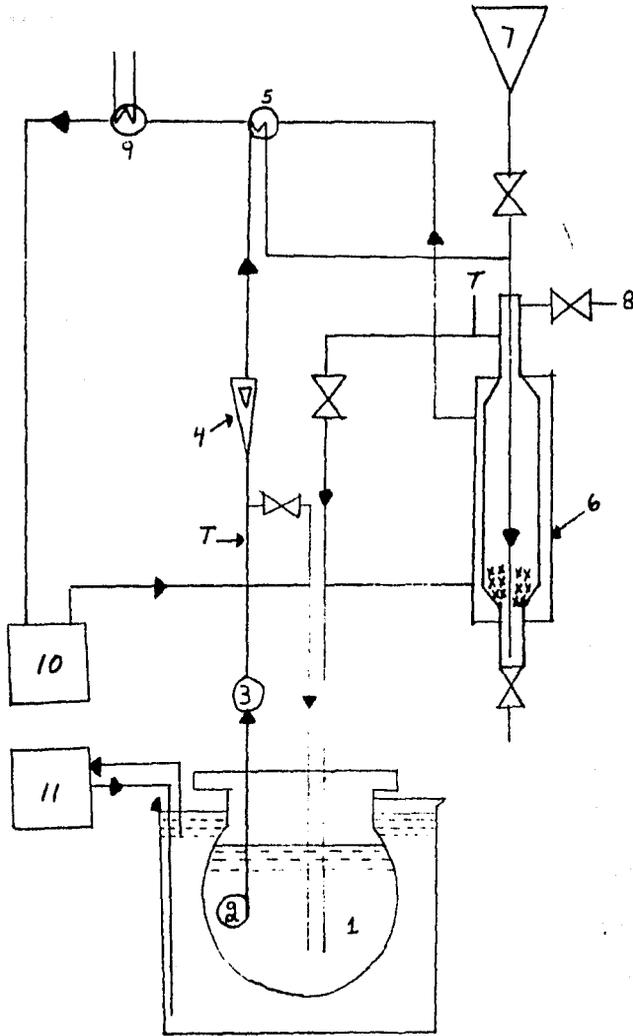


Figura 2.- Aparato de cristalización de cama fluidizada. 1.- Frasco esférico de cuello ancho ( $1000\text{cm}^3$ ). 2.- Bomba sumergida. 3.- Refractómetro. 4.- Rotámetro de área variable. 5.- Enfriador ( $600\text{cm}^2$ ). - 6.- Cama fluidizada (embudo de separación encajuetado de  $250\text{cm}^3$ ). 7.- Tolva con el cristal original. 8.- Venteo. 9.- Enfriador ( $100\text{cm}^2$ ). 10.- Termocirculador ( $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ). 11.- Termocirculador ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). T.- Depósito de termómetro.

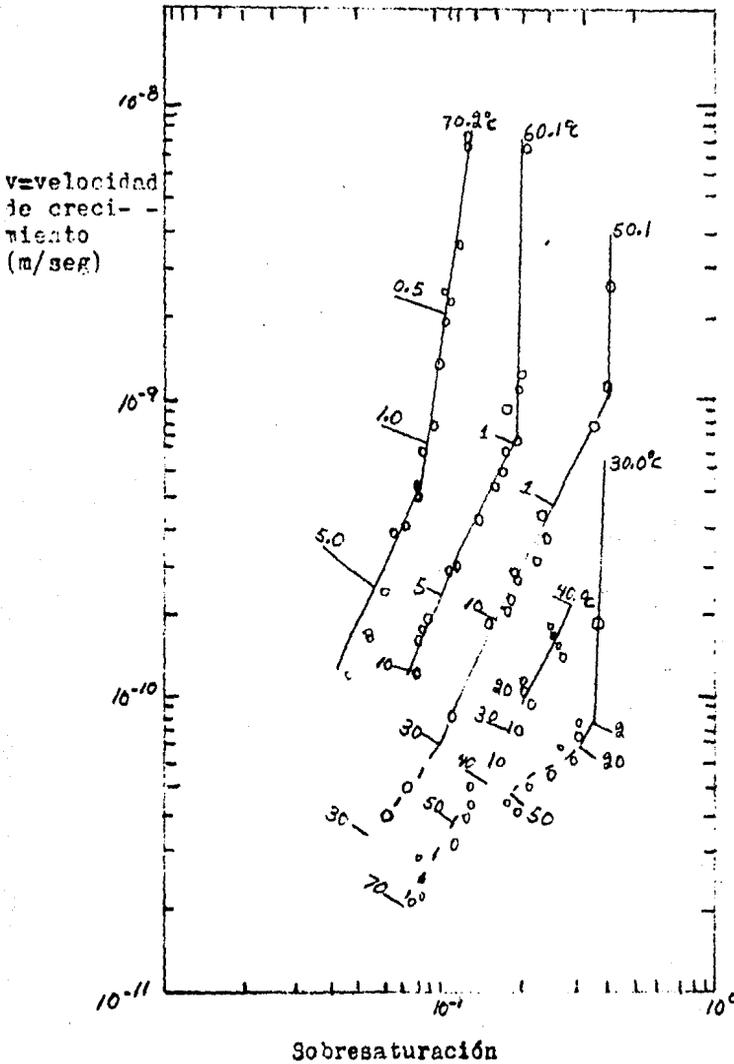


Figura 3.- Velocidad de desarrollo contra sobresaturación del material del ejemplo 1 en pruebas de baño en suspensión. Las pruebas a  $70.2^{\circ}\text{C}$  se realizaron a 500 revoluciones por minuto y se produce algo de sedimentación, el resto se realizó a 2000 revoluciones por minuto. Los números de cada curva indican el tiempo (horas) después del arranque.

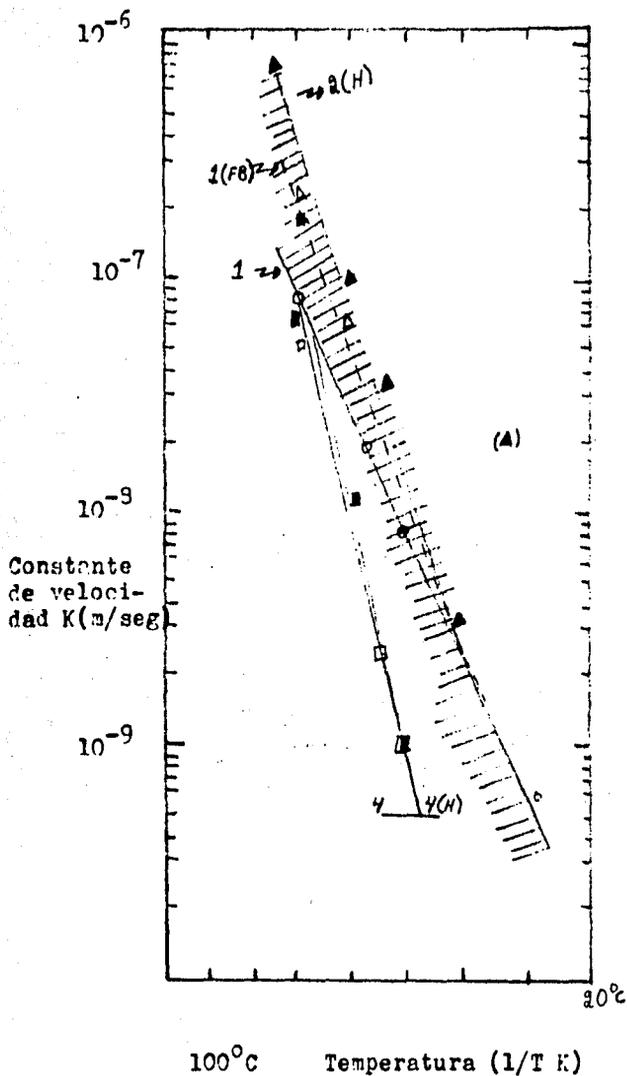


Figura 4.- Gráfica de la energía de activación para todos los datos experimentales. El área sombreada representa la desviación estándar para los datos de cama fluidizada del ejemplo 1. El significado de estos puntos de datos entre paréntesis se menciona durante la descripción del estudio.

4.2) Impurezas que inhiben al crecimiento.-

Continuando con los estudios sobre la cristalización del pentaeritritol, Clatworthy, Rehmatullah, Wahab y Creasy (38), desarrollaron trabajos concernientes a las impurezas que inhiben el crecimiento de dichos cristales (38), para ello efectuaron pruebas en soluciones acuosas minuciosamente purificadas en una cama fluidizada. En estas pruebas se obtuvieron velocidades de crecimiento de los cristales, cercanas a  $10^{-6}$  m/seg a  $30^{\circ}\text{C}$  y una fracción masa de sobresaturación de 0.025, tal valor de velocidad representa el orden de magnitud estimado mediante el control de la difusión límite a las condiciones antes mencionadas. También se midió la velocidad de crecimiento en celdas que contenían soluciones purificadas estables, a las cuales se les disolvieron impurezas específicas, con objeto de comparar los resultados con los de los estudios precedentes hechos por Rogers y Creasy (26) y determinar si una de estas impurezas específicas es la que estuvo involucrada en las pruebas de Rogers. Según los resultados de estos últimos estudios, sólo el formaldehído (impureza adicional) presentó un efecto significativo en bajas concentraciones y se encontró que 10 partes por millón reduce la velocidad de crecimiento por encima de dos órdenes de magnitud. Esto vino a confirmar la causa de la inhibición de crecimiento en los cristales de pentaeritritol comercial, ya que en el análisis de todas las muestras de éste, se obtuvo por lo menos 20 partes por millón de formaldehído, las cuales en solución son -

suficientes para ocasionar dicho problema. Por lo tanto es recomendable un barrido químico de estas trazas de formaldehído, dado las velocidades de crecimiento que están siendo alcanzadas en los cristalizadores industriales.

Como ya se mencionó en el estudio anterior, algunas pruebas arrojaron resultados inesperadamente altos, pero reproducibles con una de las muestras, de las cuales los éteres han sido separados por hidrólisis ácida. Se sugirió que la tercera impureza desconocida, la cual resistió la hidrólisis ácida, era la causa de las bajas velocidades de crecimiento, además se supuso que las altas velocidades de crecimiento eran consecuencia de que la concentración de esta tercera impureza estaba por debajo de su umbral.

El presente trabajo se enfoca a la purificación del pentaeritritol con respecto a esta tercera impureza clave y su respectiva identificación.

En vista de que el pentaeritritol es particularmente sensible a la prueba estándar de la temperatura de fusión para la pureza, ésta no se efectuó en el presente contexto debido a lo inapropiado de remover la impureza clave, ya que esto podría dar origen a trazas de otras impurezas inertes presentes, las que resultarían más difíciles de separar. Por lo tanto el objetivo de este estudio fue obtener una velocidad de crecimiento razonable, reduciendo la concentración de la impureza clave por debajo del nivel de su umbral. Es evidente que

dicha velocidad puede no ser la máxima posible, ya que supuestamente ésta última debe alcanzarse con el pentaeritritol puro. Por ende se consideró que las mediciones de velocidad -- pueden considerarse como una aportación para el procedimiento de purificación.

También se hizo un intento simple para revelar experimentalmente la velocidad de crecimiento, así como métodos más directos de medir la velocidad de crecimiento que el baño de -- suspensión agitado y el de la cama fluidizada, descritos anteriormente.

Para la parte experimental de este trabajo, se partió de la hipótesis de que la disminución de la concentración de la impureza clave incrementa notablemente la velocidad de crecimiento del cristal de tal forma que se puede medir directamente en un microscopio en intervalos de tiempo razonable.

Previendo que la velocidad de crecimiento no se acercara al estimado mediante el control de la difusión límite, se empleó una celda de crecimiento no agitada de diseño sencillo. También se mantuvo el volumen de la celda a un mínimo, con objeto de reducir la cantidad de pentaeritritol puro. Para fines comparativos se tomó arbitrariamente como base de condiciones estándar, una temperatura de 30°C y una fracción masa de sobresaturación de 0.025.

Las pruebas en su mayoría se realizaron en la celda de -

la figura 1, el cristal original empleado es de aproximadamente 2mm. de tamaño. También se emplearon otras celdas, entre las que se puede incluir tenemos una celda delicada de vidrio totalmente fundido, la que se usó para examinar los efectos de las impurezas, las cuales pueden proceder de los adhesivos y materiales de las tapas. El microscopio se montó horizontalmente y se ajustó mediante una pieza ocular reticulada, de esta forma se pudo medir el crecimiento del cristal con una precisión de  $\pm 10$  micras. La temperatura de circulación a través de la chaqueta se manejó con una precisión de  $0.03^{\circ}\text{C}$ .

Para efectos prácticos se supuso que la simetría de la celda es aproximadamente esférica y el líquido completamente estable, entonces haciendo uso de la ley de Fick, la velocidad de crecimiento esperada bajo condiciones estándar resultó ser de  $1.5 \times 10^{-8}$  m/seg.

De acuerdo a la relevancia de los problemas por resolver en la celda de crecimiento del cristal simple asociado con la montura de los cristales originales y secundariamente la nucleación, se hizo un intento para nuclear y desarrollar los cristales de pentaeritritol sobre un sustrato. Para tal caso se elaboró una celda de acero limpio con capacidad aproximadamente  $50\text{cm}^3$  y un sustrato de estaño blanco, siguiendo las instrucciones del diseño de Walton (39). De esta manera se pudieron medir los cristales nucleados con un microscopio, el cual se ajustó con una pieza ocular, ajustando la imagen,

con lo que el tamaño del cristal se midió con una precisión de  $\pm 5$  micras. También se supuso que la forma de la celda se asemeja a la de un disco con difusión bidimensional, por lo que la velocidad de crecimiento esperada por la difusión controlada de masa resultó ser también de  $1.5 \times 10^{-8}$  m/seg., para el tamaño promedio de los cristales sujetos a medición.

Finalmente cuando se dispuso de la solución de pentaeritritol suficientemente purificado, se procedió a emplear la cama fluidizada anteriormente descrita para determinar la velocidad de crecimiento, para lo cual se seleccionó arbitrariamente el intervalo de temperatura de operación, el cual fue mayor de  $25^{\circ}\text{C}$  y menor de  $40^{\circ}\text{C}$ , con un intervalo de sobresaturación mayor de 0.005 y menor de 0.02 fracción masa. No obstante también se emplearon camas de siembra de aproximadamente 5g y un tamaño promedio de 730 micras. Como consecuencia del gran tamaño original, las pruebas originales efectuadas sobre la cama fluidizada, así como la velocidad de crecimiento estimada mediante el control de la difusión de masa para tal cristal a su velocidad terminal se calculó como aproximadamente  $0.83 \times 10^{-6}$  m/seg. bajo las condiciones estándar.

En lo concerniente a la purificación de las impurezas, Kuznetsova y Gavritova intentaron la purificación del pentaeritritol mediante extracción en solución acuosa con carbón -- activado y recristalización (40). Para ello efectuaron 25 pasos semejantes, después de los cuales se aumentó el punto de

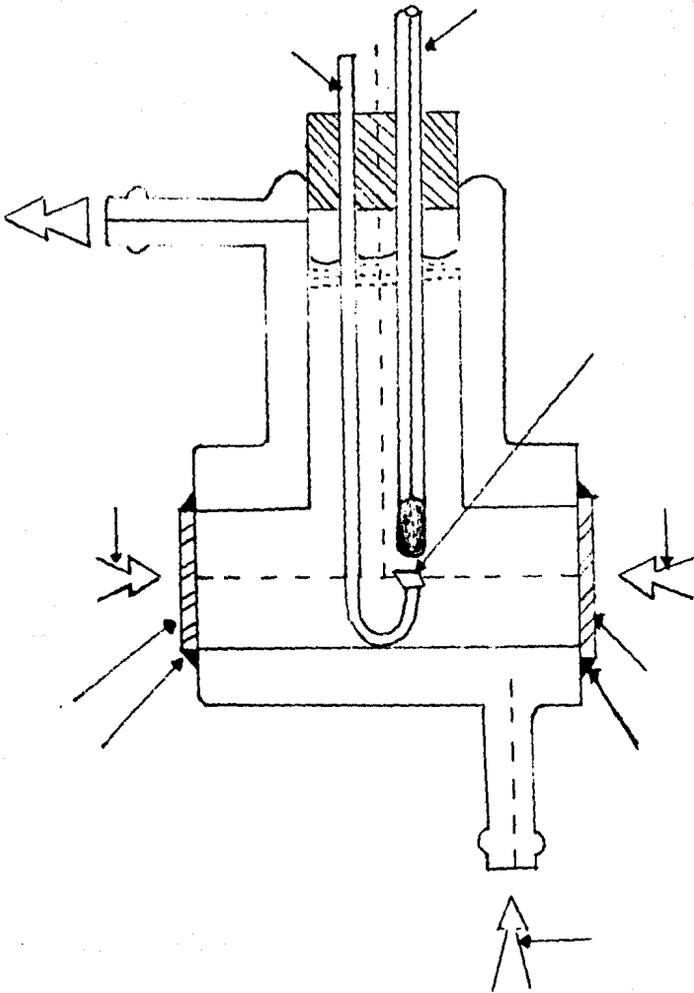


Figura 1.- Celda de crecimiento del cristal simple básico, capacidad de 75cm<sup>3</sup>. 1.-Termómetro graduado en 0.1°C ; 2.- Cristal - original montado sobre una varilla de vidrio con adhesivo Durafix; 3.- Microscopio; 4.-Plano Óptico; 5.-Adhesivo -- Araldita; 6.-Circulación de agua de la unidad de termostato controlada a  $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ ; 7.-Lámpara de 60W; 8.-Varilla de vidrio J-soporte.

fusión de su producto final de 190°C a únicamente 200°C. No obstante esta comparación no coincidió con los valores de las temperaturas de fusión usualmente reportados ya que éstos generalmente se encuentran en el intervalo de 261-262°C. En lo referente a sus velocidades de crecimiento resultantes, éstas fueron del orden de  $10^{-8}$  m/seg. para temperaturas de 80 a 90°C, no obstante los valores para la sobresaturación no se midieron. En estudios recientes hechos por Damien (41), se describe un aparato, el cual puede emplearse para el crecimiento de cristales grandes de pentaeritritol a temperaturas similares, obteniéndose con dicho aparato velocidades de crecimiento del orden de  $10^{-9}$  m/seg, pero al igual que el caso anterior, no se efectuaron las medidas de sobresaturación y no se proporcionan los detalles de la purificación.

Debido a que los resultados mostraron que el carbón no parece ser muy efectivo en la eliminación de las impurezas inhibientes del crecimiento del pentaeritritol, se decidió emplear un filtro molecular en intentos preliminares, con objeto de purificar nuevamente el pentaeritritol hidrolizado. Sin embargo posteriormente Rehnatullah, (42) usando una celda de crecimiento de un sólo cristal, mostró lo contrario, cuando encontró que el carbón resultó ser realmente un agente purificante efectivo, cuando se usa después de la hidrólisis ácida. Mediante dos extracciones sucesivas y recristalizaciones posteriores con carbón, no se alcanzó un incremento en la veloci

dad de crecimiento, por lo que hubo necesidad de adoptar un procedimiento estándar, en el cual se usó una tercera extracción y recristalización como una precaución de seguridad.

Para los casos en que se obtuvo grandes velocidades, se supuso tentativamente que dicha mejora espectacular alcanzada fue ocasionada por una reducción en la concentración de la impureza clave por debajo del nivel umbral, más bien que por la adición de una nueva impureza inhibitoria o por la aceleración con el carbón. Se realizó un ensayo con objeto de identificar la impureza, comparando el material hidrolizado con el material que ha sido hidrolizado y al cual se le ha tratado con carbón. Los métodos de comparación empleados fueron: espectroscopía infrarrojo, espectroscopía de masa, difracción de rayos X en polvos y rnm (resonancia magnética nuclear).

Para obtener un resultado de posible consideración sobre el origen de la impureza, se adicionó al pentaeritritol impurificado con un cierto número de sustancias, las que fueron examinadas en una celda de cristal simple, con objeto de variar el desarrollo, sin que fuese notablemente afectada la velocidad de crecimiento. Las pruebas se terminaron empleando formaldehído, dado los resultados obtenidos en las nuevas pruebas, también se adicionó azúcar en el substrato de la celda.

TABLA 1.- Lista de impurezas usadas en la celda de crecimiento del cristal simple para probar el efecto de inhibición

---

Adhesivo Durofix	Topanol -o (antioxidante)
Poliestireno adhesivo	Sosa Cáustica
Resina Araldita AY 1054endurecedor HY 951	Hidróxido de calcio
Neopreno	Formaldehído
Carbón	1,1,1-tri(hidroxietil)etano
Sicolapse 437 (antiespumante)	Acido clorhídrico
Aceite lubricante	

---

De las impurezas disueltas en la solución, las cuales se enlistan en la tabla 1, sólo la sosa cáustica, el formaldehído y el 1,1,1-tri(hidroxietil)etano, en menor proporción, -- menguaron notablemente la velocidad de crecimiento. Puesto -- que las muestras originales de pentaeritritol comercial, esta -- ban ligeramente, ácidas, sólo quedaba por considerar al for-- maldehído y posiblemente al 1,1,1-tri(hidroxietil)etano. La tabla 2 proporciona los resultados obtenidos, cuando se empleó el formaldehído como impureza en el substrato de la celda.

**TABLA 2.- Efecto de la adición de impureza de formaldehído y azúcar en el substrato de la celda de crecimiento.**

Concentración de la impureza en la solución. Formaldehído (partes por millón)	% Azúcar	vi m/seg X 10 <sup>-8</sup>	vFB/vi
0	0	3.2	(10)
2	0	0.65	49
5	0	0.30	107
10	0	0.11	300
20	0	-	00
0	2	2.4	13
2	2	0.29	112
5	2	0.13	252
10	2	-	00
0 <sup>a</sup>	0	1.4	23

<sup>a</sup>Después de la hidrólisis todo el formaldehído se destruyó mediante reflujo con peróxido de hidrógeno, pero no se usó carbón en la etapa de purificación; VFB=velocidad de crecimiento en cama fluidizada para solución de pentaeritritol puro, - bajo condiciones estándar (32 x 10<sup>-8</sup> m/seg).

Cabe comentar que los aditivos empleados en este estudio mostraron que se puede emplear aceite lubricante y agentes antiespumantes de silicón, para los procesos de manufactura y -- que el equipo puede construirse usando adhesivo Araldita y empaques de neopreno en la conexión de tubos. Lo anterior se -- opone a la sugerencia original de que la impureza clave pudo -- ser un aceite de hidrocarburo.

Las tres técnicas experimentales empleadas para determinar las velocidades de desarrollo del pentaeritritol puro, bajo condiciones estándar, proporcionaron diferencias notables. No obstante tales técnicas se consideraron apropiadas debido a que las velocidades de crecimiento fueron tan altas que fue menester considerar el control de la difusión en el cristal sencillo, así como la difusión en el sustrato de la celda. El hecho de que la velocidad de crecimiento en la celda de cristal sencillo resulte superior a la obtenida en la celda de sustrato probablemente se deba a una apreciación del autor.

No obstante opuestamente a los datos publicados se observó de la tabla 2 que el azúcar disminuye la velocidad de crecimiento tanto del pentaeritritol puro, como del experimento inhibido con formaldehído. Sin embargo la última -- prueba de la tabla 2 indica que por lo menos se presentó con otra impureza inhibiente. Para tal caso, después de la hidrólisis ácida de la muestra 3, ésta se reflujo con peróxido de hidrógeno con objeto de separar el formaldehído, pero no se realizó la extracción con carbón. Se sugiere que la impureza inhibiente puede ser 1,1,1-tri(hidroxietil) etano  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$ , dado que ésta pudo presentarse en el pentaeritritol, debido a que el acetaldehído original para la obtención del pentaeritritol contenía propionaldehído como impureza.

También se proponen como otras impurezas inhibientes al 1,1,1-tri(hidroxiethyl)propano  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3]$  y neopentil glicol  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ , los que se pudieron obtener debido al n-acetaldehído e isobutiraldehído contenidos respectivamente en la materia prima para la obtención del pentaeritritol. En una patente (43) se recomendó que además de la hidrólisis ácida, se emplee el proceso del tratamiento de licores de pentaeritritol con ozono. De tal aplicación sólo se solicitó como mejora el color del producto, pero no se hizo mención de la oxidación del formaldehído. La patente hace énfasis, en que dicho proceso recomendado sólo es útil si se efectúa después de la hidrólisis. Sin embargo se observó claramente que el tratamiento previo con ozono no elimina el formaldehído producido subsecuentemente por la hidrólisis. Otra patente (44) recomendó emplear peróxido de hidrógeno, no obstante que no se recomendó la separación del exceso de formaldehído. Sin embargo el empleo de este último producto recomendado se reclamó como un método de destrucción del formato de amonio obtenido durante la separación de la contaminación con tierra metálica alcalina.

Dado la función clave que desempeña el formaldehído, cuando éste se presenta como impureza adicionada, fue menester analizar las muestras originales para así poder determinar el verdadero efecto de la adición de formaldehído. También se empleó un perfeccionamiento del método estándar del sulfito (45), el cual arrojó una exactitud superior a la es-

timada de  $\pm$  5 partes por millón bajo una concentración de -- aproximadamente 5 partes por millón. Este método fue menester debido a que todas las muestras originales se acidificaron ligeramente. Los resultados se encuentran en la tabla 3. Con esto se encontró que era erróneo la suposición de que la energía de activación para el crecimiento parece incrementarse con el contenido de formaldehído. Lo anterior se debe a que las propias energías de activación son erróneas, puesto que éstas se basaron en soluciones que no son de confianza, en estas determinaciones la composición del formaldehído varió con la temperatura; con una muestra dada de una solución saturada a 70°C, la cual contenía aproximadamente tres tantos de formaldehído respecto de una a 30°C.

Ninguna de las muestras hidrolizadas de Rogers quedaron para el análisis directo de formaldehído, no obstante, con el presente trabajo en progreso sobre el coeficiente de distribución, se estima que las dos cristalizaciones usadas reducen el contenido de formadelhído del pentaeritritol a uno menor en dos órdenes de magnitud.

Las composiciones de la tabla 3 (26) se estimaron partiendo de la hipótesis de que una molécula de (I) libera a una de formaldehído durante la hidrólisis (el II no libera ninguna). No obstante tales estimaciones son inexactas para elaborar cualquier deducción cuantitativa, de aquí que sólo se considere que la hidrólisis por si sola puede tener un --

efecto pequeño sobre el valor de la constante de velocidad de crecimiento.

Para el proceso de purificación estándar adoptado, después de la hidrólisis, se efectúa el reflujo con peróxido de hidrógeno y posteriormente la extracción con carbón activado. También se decidió no utilizar ácido nítrico, dado el riesgo de producir el explosivo primario tetranitrato de pentaeritritol ("TNPE"). Se ha sugerido (46) recientemente que el amoníaco se pudo usar para destruir las trazas de formaldehído en el pentaeritritol. También se ha propuesto el empleo del ácido sulfúrico para la etapa de hidrólisis, dado que puede existir un riesgo para la salud durante la hidrólisis, cuando se refluja juntamente el ácido clorhídrico y el formaldehído.

TABLA 3.- Resumen del análisis y resultados de las muestras usadas en las pruebas de velocidad de crecimiento

Número de muestra <sup>a</sup>	Formal(I) (%)	Análisis Dipentaeritritol(II) (%)	HCHO <sup>b</sup> (partes por millón)	ΔE (Kj/mol)	K70°C (m/seg) x 10 <sup>-8</sup>
1	4.3	1.0	18	103	6.5
2	5.2	0.9	25	155	30
2H	0.0	0.0	~50	~125	~30
3	5.5	1.0	23	-	8.0
3H	0.0	0.0	~60	-	12.0
4	4.7	0.0	33	192	4.8
4H	0.0	0.0	~50	206	7.0
5	5.2	0.0	46	-	4.2
5H	0.0	0.0	~50	-	3.8
6	5.5	0.0	56	-	2.5
7 <sup>c</sup>	5.0	0.0	~97	-	0
Puro(FB)	0.0	0.0	0.0	83	4600000 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Numerando la muestra como en el trabajo previo (26)

<sup>b</sup>Composición del formaldehído por análisis en las muestras originales y estimación sobre las muestras hidrolizadas.

<sup>c</sup>Nota; reportado en el trabajo previo como que la velocidad de crecimiento fue aparentemente cero.

<sup>d</sup>Estimado con la ecuación (3) suponiendo régimen controlado cinéticamente.

Como conclusiones de este segundo estudio se puede decir que el formaldehído es una impureza, que reduce drásticamente la velocidad de crecimiento de los cristales de pentaeritritol; para cuando se manejan concentraciones tan bajas como 5 partes por millón en solución, éste reduce la velocidad en un

orden de magnitud. A 10 partes por millón se observó que la reducción fue superior a dos órdenes de magnitud.

En lo concerniente a otras impurezas, tales como 1,1,1-tri(hidroxietil)etano, se observó un efecto insignificante en relación al presentado por el formaldehído.

Con una eliminación química de formaldehído en el proceso de purificación, se obtuvieron velocidades de crecimiento cercanas a la estimada mediante el control de la difusión límite y excedieron los resultados anteriormente obtenidos bajo las mismas condiciones en aproximadamente tres órdenes de magnitud.

La velocidad de crecimiento de los cristales de pentaeritritol purificado se encontró ser de segundo orden con respecto a la sobresaturación para el intervalo  $0.005 < \Delta X < 0.02$  y tuvo una energía de activación de  $93.2 \pm 10.4$  KJ/mol.

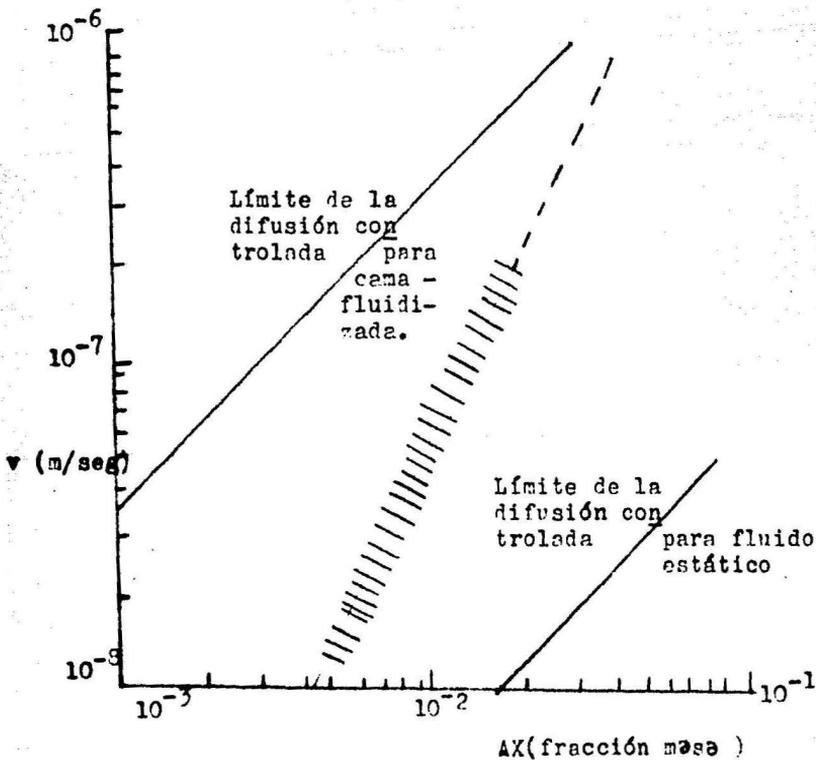


Figura 2.- Dibujo de las regiones de los límites de difusión controlada para la velocidad de crecimiento del pentaeritritol puro a 30°C  $\text{|||||}$ , Resultados de cama fluidizada (ecuación 3) para 30°C; la amplitud de la banda es dos veces la desviación estándar;  $\circ$ , resultados de la celda estática;  $\square$ , resultados en celda sustrato.

#### 4.3).- Coefficientes de Distribución de impureza.-

El último estudio realizado sobre la cristalización del pentaeritritol, es el que concierne a los coeficientes de -- distribución de impureza, éstos (47) se determinaron durante la cristalización correspondiente en solución acuosa a tempe raturas de 30<sup>o</sup>, 50<sup>o</sup> y 70<sup>o</sup>C. Los experimentos pudieron mos-- trar que el (II) no coprecipita con el pentaeritritol. Para obtener la purificación del pentaeritritol es menester que - la operación coprecipitado-cristalización rápida del (I) se efectúe a una temperatura superior a 90<sup>o</sup>C. Para el caso de la purificación con respecto al formaldehído, ésta se alcan-- zó rápidamente sólo a temperaturas inferiores a 10<sup>o</sup>C, cuando el producto es menos puro. En ambos casos se encontró que la energía libre de transferencia es aproximadamente de -40 KJ/mol.

Es conveniente dilucidar, que el presente artículo se - refiere a la cuantificación del coeficiente de distribución de formaldehído sobre el cristal de pentaeritritol y las fa-- ses en solución. No obstante también se determinaron los co-- eficientes de distribución de (I) y (II), pero se hizo énfasis en el primero debido a que los dos trabajos precedentes al presente estudio, mostraron que el formaldehído afecta -- significativamente la velocidad de crecimiento del cristal - de pentaeritritol, mientras que las impurezas de (I) y (II) presentaron tal efecto en forma insignificante. Debido al - hecho de que la asociación molecular del formaldehído en so-

lución es incierta y que la estructura molecular del (I) es también indeterminada, tales coeficientes se expresan en -- función de concentraciones de masa.

Tomando en consideración la analogía que existe con la extracción líquido-líquido, el coeficiente de distribución de una tercera impureza entre el cristal y las fases en solución, se puede definir como:

$$K = \frac{(\text{Concentración de la impureza en el cristal})^n}{(\text{Concentración de la impureza en solución})}$$

donde  $n = \frac{(\text{Asociación molecular de la impureza en fase solución})}{(\text{Asociación molecular de la impureza en fase cristal})}$

Si  $n \neq 1$ , se puede decir que los cristales poseen una baja concentración de impurezas, de tal forma que en la solución madre, K adquiere un valor menor de 1 y viceversa.

En lo concerniente a la parte experimental del presente contexto, cabe decir que todas las pruebas se efectuaron a -- 30°C, 50°C y 70°C, usando para ello termostatos con una precisión de ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Los experimentos sobre el (I) y (II) se -- llevaron a cabo en tubos de borosilicato de 2.5cm. de diámetro exterior, analizando previamente los materiales, tal como se mencionó anteriormente. Para las pruebas realizadas a -- 70°C, se tomó como base 20cm<sup>3</sup> de agua, aproximadamente 8-11 g de pentaeritritol y hasta 0.6g de (II), tales cantidades iniciales de pentaeritritol representan las razones de sobresaturación de 1.08 a 1.15, con las cuales se obtiene un intervalo

de velocidad inicial de crecimiento. Se pudo determinar que la solubilidad de (II) a 70°C es alrededor de 2.4g en 100g de agua, no obstante como ya se sabe, la solubilidad de éste disminuye a temperaturas más bajas, razón por la cual se emplearon concentraciones más bajas a las otras temperaturas de operación. Para las pruebas con (I), se empleó el equivalente de 0.7g de impureza en pruebas a 70°C, por lo que fue necesario sellar cada tubo, cubriéndolo con alambre de estaño, con objeto de proyectarlo aproximadamente 5cm dentro de la solución. El estaño posee sólo 4.2% de red cristalina no uniforme con respecto al pentaeritritol, para activar la superficie de éste, se realizaron lavados alternantes con acetona y 10% (V.V) de ácido clorhídrico, obteniéndose así un excelente substrato apto para la nucleación y el crecimiento del cristal. Los sólidos se disolvieron a 90°C y después de 1 hora el tubo se colocó en el termostato. Sin embargo se observó que al principio, el período de inducción de calor de la solución al termostato fue muy grande, por lo que éste tardó en registrar los 90°C, a la cual ocurre la nucleación. El alambre permaneció por una semana dentro de la solución, después de lo cual se separó cuidadosamente, se pesó inmediatamente, secándolo en un horno a 55°C y se repesó. El mismo procedimiento se aplicó a la solución madre. Los dos sólidos así obtenidos se pulieron finamente y se analizaron, variando de esta forma la composición del producto del alambre con la cantidad de soluto adherido a la solución madre. La

técnica anterior fue menester debido a que los procedimientos de lavado usual no proporcionan resultados satisfactorios en un balance de masa sobre la impureza.

Las pruebas de formaldehído se realizaron en botellas de borosilicato con capacidad de  $250\text{cm}^3$ , las cuales se colocaron en cápsulas de polipropileno. En cada una de éstas se introdujeron  $200\text{cm}^3$  de solución de formaldehído de una concentración adecuada, para los experimentos a  $70^\circ\text{C}$ , a ellas se adicionaron aproximadamente 70g de pentaeritritol purificado, con lo que se obtuvo cerca de 5g de precipitado, por análisis. Cada recipiente se selló y se calentó hasta alcanzar los  $90^\circ\text{C}$  para disolver el pentaeritritol, posteriormente se colocó en el termostato y se giró mecánicamente. Al igual que las pruebas anteriores se observó que el periodo de inducción fue demasiado largo para que la temperatura de la solución esté dentro de  $0.1^\circ\text{C}$  del límite de la temperatura del termostato antes de empezar la precipitación. También en estas últimas pruebas se dejó reposar la solución por 1 semana, al cabo de la cual se vació el precipitado, se lavó con acetona, se secó y se pesó. El producto así obtenido, se analizó con respecto a formaldehído tal como se describió en el segundo estudio correspondiente a la cristalización del pentaeritritol. El intervalo inicial de concentraciones de formaldehído empleadas fue de 50 a 2000 partes por millón, y se observó que a temperaturas de cristalización por encima de  $10^\circ\text{C}$  tiende a eliminarse el formaldehído que se encuentra como impureza. Esta eliminación mejora hacia

temperaturas altas.

En lo concerniente a los resultados de este tercer estudio, se puede decir, que los únicos resultados en los cuales se detectó (II) en el coprecipitado (en exceso del error experimental) fueron aquéllos en los cuales hubo una concentración inicial de éste en exceso. También se observó que el precipitado es totalmente distinto del separado, presentando la forma de cristales triangulares distintos.

A menos que la cristalización se efectúe por encima de  $90^{\circ}\text{C}$ , el (I) se concentra en el pentaeritritol. Por consiguiente la obtención del producto más puro, particularmente con respecto a la impureza inhibiente formaldehído (impureza clave) se logra cuando la cristalización se realiza a la temperatura práctica más alta.

Como ya se mencionó anteriormente, los valores de K se basaron en las composiciones de la solución y no en una base seca. Como es de suponerse cuando la recristalización se efectúa con agua pura, la purificación es más eficiente, tal es el caso cuando se recristalizan pequeñas cantidades de pentaeritritol, las que contienen 100 partes por millón de formaldehído, si ésta se realiza a  $10^{\circ}\text{C}$  se obtendrá un producto con 4 partes por millón de dicha impureza y si la misma operación se realiza a  $100^{\circ}\text{C}$  entonces se obtendrá 0.9 partes por millón. Otro ejemplo es cuando se tiene pentaeritritol con 5% de (I), en éste, el producto será enriquecido a 3.4 si la

recristalización se efectúa a  $10^{\circ}\text{C}$ , no obstante disminuye a 2.1% si se recristaliza a  $100^{\circ}\text{C}$ . Se observó que la temperatura crítica a la cual no ocurre variación de concentración de II en la recristalización, es aproximadamente  $34^{\circ}\text{C}$ . También se pudo observar que la difusividad de (I) en la red cristalina del pentaeritritol, es insignificante.

CAPITULO V

APENDICE 1

RESUMEN DE CONDICIONES DE LOS METODOS DE OBTENCION Y USOS

En el presente capítulo se hace un resumen en forma tabulada de los datos más importantes de cada uno de los métodos que se describieron en el capítulo J, para cada uno de los alcoholes polifuncionales seleccionados. En tal resumen se incluyen datos como: Fórmula del alcohol polifuncional, método de producción, materia prima, reacciones, equipo del proceso, condiciones de operación, usos, etc, así como otros aspectos importantes de los procesos. El objetivo de esto es proporcionar de una manera rápida cualquier dato importante que le interese al lector.

A continuación aparece la descripción tabulada de los datos principales de dichas procesos.

**ALCOHOL ALILICO (République Francaise 1,531,137)**

1) Fórmula	$CH_2=CHCH_2OH$
2) Método de producción	Oxidación y Reducción, catalíticas de Propeno
3) Materia prima	Propeno, oxígeno y alcohol etílico
4) Reacciones	$CH_2=CH=CH_2 \xrightarrow{O_2 \text{ Cat.}} CH_2=CHCHO + CH_3-CH_2-CHO$ $CH_2=CHCHO \xrightarrow{CH_3CH_2OH \text{ del } 97\%} CH_2=CHCH_2OH + CH_3CHO$
5) Equipo de Proceso	1 Reactor oxidación-reducción; o 1 de oxidación y 1 de reducción, 1 medidor de flujo, separador frigorífico, 1 canise de enfriamiento
6) Condiciones de Operación	Temperatura de oxidación=430-510°C; Temperatura de reducción=400°C; Presión de reducción elevada ( 2 a 10 at.)
7) Catalizador	Oxidación=compuestos que tienen óxido de molibdeno, óxido de cinc, óxido de bismuto; Reducción= MgO
8) Acarreador	Se emplea soporte cuando se usa óxido de antimonio u óxido de cobre.
9) Principales impurezas - finales	Acroleína, aldehído propiónico, alcohol n-propílico
10) Ventaja del proceso	No requiere la absorción y la destilación de la acroleína, incrementa el rendimiento por paso, necesita menos agente reductor, prolonga la actividad del catalizador de reducción.
11) Desventaja del proceso	El rendimiento por paso no es muy elevado
12) U S O S	Intermediario para preparación de resinas; en la manufactura de sangre en polvo; inhibidor de la acción de catalazas en masa; disolvente en refinación de petróleo, reactivo de advertencia en refrigerantes.
13) Observaciones.	La olefina del proceso general contiene de 3 a 8 átomos de carbono, no obstante para el caso particular del alcohol alílico se emplea propeno. Para la reducción se puede emplear hidrógeno puro o impuro. El sistema catalítico puede ser estacionario o de lecho fluidizado. El rendimiento en alcohol alílico es superior en aproximadamente un 20%, con relación a procesos precedentes (que parten de acroleína). Para el caso particular del alcohol alílico se usa como materia prima un gas de síntesis que contiene propeno, oxígeno y nitrógeno.

ALCOHOL ALILICO (United States Patente 3,602,849)

- 1)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
- 2) A partir de Butirolactona
- 3) Butirolactona
- 4)
 

$\begin{array}{c} \text{H}_2-\text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{CHR} \end{array}$	$\xrightarrow{\text{Medio reactivo metal noble Grupo VIII Fase líquida}}$	$\text{CR}_2=\text{CRCHROH}+\text{CO}$
---	---	--

Asociación complejo ligando bifílico.  
 R=H, Alquilo, el mismo o diferente  
 Lactona de 4-16 carbonos
- 5) Matraz de 250 ml de 3 cuellos equipado con tubo "Dean Stark", 1 medio de destilación (Escala Laboratorio), 1 medio de calentamiento.
- 6) Concentración del catalizador = 0.002-2% en peso con respecto al medio de reacción, 10-300% de exceso de ligando bifílico, temperatura 50-400°C (100-300°C); Presión absoluta=1-200 atm (1-10 atm) preferible
- 7) Metal noble del Grupo VIII; Rutenio, Rodio, Paladio, Osmio, - Iridio, Platino; proveniente de sales; Los complejos pueden contener grupos carbonilo, oxhidrilo y un quelato
- 8) No se menciona
- 9) Eter dialílico
- 10) Se pueden obtener homólogos con substituyentes en 2 ó en 3 del prop-2-en-1-ol
- 11) Presiones altas, alto costo de la materia prima
- 12) Intermediario para preparación de resinas, en la manufactura de sangre en polvo, inhibidor de la acción catalazas en masa, disolvente en refinación de petróleo, reactivo de advertencia en refrigerantes.
- 13) Lactonas útiles =  $\gamma$ -Butirolactona; Fuentes de metales nobles son sales de halógeno (cloruro de paladio, rodio); Ligando bifílico es un compuesto de por lo menos 1 átomo con 1 par de electrones capaz de formar una unión covalente coordinada con un átomo de un metal y simultáneamente poder aceptar el electrón del metal;  $\epsilon(\text{R})_3$  donde  $\epsilon = \text{P, Sb, As, Bi}$  (trivalentes) R es el mismo o diferente alquilo; R debe contener 1-10 carbonos, el ciclo alquilo debe contener 4-10 carbonos, los arilos = 16-10 Carbonos; El proceso es continuo (o discontinuo); Los ligandos bifílicos adecuados son trimetilfosfina, trietil arsina, trietil bismutina, trifenil fosfina; Los complejos preferidos son aquéllos que comprenden 1 ligando halógeno, 1 carboxilato de C<sub>1</sub>-5 (Acetatos, propionatos etc.) (Halógeno, cloruro, yoduro, bromuro).  
NOTA: Los títulos de los números 1 al 13 de todos los cuadros sinópticos del apéndice, son los que corresponden al primer número de éstos.

ALCOHOL PROPARGILICO (United States 3,365,504)

- 1)  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 2) Proceso de Etirilización bajo condiciones anhidras
- 3) Acetileno y Formaldehído
- 4)  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_2\text{O}$  Sin presión supra-atmosférica  $\rightarrow$   $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$   
Catalizador (fase vapor)
- 5) 1 Reactor = 1 tubo vidrio pyrex  $\phi$  ext=25mm, longitud=24", 1 fuente térmica=sistema eléctrico de calentamiento, alambre de nicromo aislado enredado, 1 condensador, 1 recipiente - con 2 trampas de vapor
- 6) Exceso de  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  de 1.5:1 a 12.0:1; P=300mmHg-100 psig, -- T=150-190°C,  $\text{N}_2$ =10-70 volumen de mezcla, velocidad espacial de reactivos = 50-200 l/hr/litros ( $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_2\text{O}$ /catalizador), concentración del catalizador = 10-30% en peso sobre el sistema acarreador-catalizador, T destilación = 32-140°C.
- 7) Acetiluro de cobre, compuestos inorgánicos de cobre, ejemplo: óxido de cobre, cromito de Cu, Tungstato de Cu, 0.5-10% si el catalizador = óxido de Cu ó Bi, sílico aluminato de Cu
- 8) De Mg o silicato, ejemplo óxido de silicio, pumita, arcilla, attapulgita, trisilicato de Mg, ceolitas (sílico aluminato de Na) silicato de aluminio.
- 9) Butinodiol
- 10) No hay producción significativa de butinodiol, no usa equipos de alta presión, fácil control de los índices de alimentación.
- 11) No se menciona
- 12) Inhibidor de corrosión en soluciones ácidas, intermediario químico, estabilizador de solventes clorados, formulación de abono fumigante.
- 13) Proceso continuo; El sistema catalizador acarreador debe formar cama fija, pero se puede adaptar una cama fluida. A temperatura mayor de 200°C se desactiva el catalizador; El  $\text{N}_2$  por ser inerte se usa para aumentar la presión; Tamaño de partícula catalizador = 30-40 mallas; El método de análisis para el alcohol propargílico es determinación de propiedades físicas, espectro infrarojo, análisis para H acetilénico; Una conversión = 32% (De  $\text{CH}_2\text{O}$  alcohol propargílico) se logra con catalizador = 20% cromito de Cu y 3% cromito de bario sobre attapulgita).

1,4-BUTINODIOL(United States Patente 4,085,151)

- 1)  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 2) Proceso de etinilización
- 3) Acetileno ( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ) y Formaldehído( $\text{CH}_2\text{O}$ )
- 4)  $\text{HC}\equiv\text{CH}+\text{CH}_2\text{O}$  Fase líquida Acuosa  
Catalizador, agitación  $\rightarrow$   $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}+\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$   
1,4-Butinodiol Alcohol  
propargílico (impureza)
- 5) 1 Reactor, 1 Torre de absorción, 1 Compresor (optativo),  
1 Mezclador, 1 Agitador (Agitación mecánica, gaseosa o -  
por ondas sonoras.
- 6) T reacción:  $60-120^\circ\text{C}$  (preferible  $80-115^\circ\text{C}$ );  $\text{pH}=5.0-8.0$  -  
( $6.0-6.5$ ); el % de  $\text{CO}_2$  en el reactor deberá ser menor de  
3; reciclamiento de la fase superior del reactor:  $50-70\%$ ;  
concentración de  $\text{CH}_2\text{O}$  (% peso/medio líquido en contacto  
con lechada) =  $1-20\%$  ( $5-15\%$ ); presión del  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ :  $0.005-0.5$   
atm; índice de alimentación de  $\text{CH}_2\text{O}$  =  $50\%$  ( $75-85\%$ )
- 7) Cualquier acetiluro complejo de cobre insoluble, en forma  
de lechada; % catalizador =  $0.1-10\%$  en peso de  $\text{Cu}$ /total del  
medio líquido; área:  $5-75 \text{ M}^2/\text{gramo}$ , tamaño:  $10-20$  micras.
- 8) Gel de sílice y Carbón activado
- 9) Alcohol propargílico,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (pequeñas cantidades)
- 10) Se puede controlar el pH sin necesidad de purgar cantida-  
des significativas de  $\text{CO}_2$  del reciclamiento
- 11) Producción de  $\text{CO}_2$  por la adición del  $\text{NaHCO}_3$  a la torre de  
absorción
- 12) Galvanoplastia (Brillo) enchapados de cobre, inhibidor -  
para ácidos minerales usados en lavados de residuos; inhi-  
bidor de corrosión para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , estabilizador para hidro-  
carburos halogenados, insecticidas, hervicidas, pintura -  
defoliación, refinación de petróleo, acelerador de polime-  
rización
- 13) El pH se controla con solución "Buffer" de  $\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
El  $\text{CO}_2$  formado en la reacción se elimina en la torre de -  
absorción (la que contiene solución de  $\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); El  
proceso es continuo; La porción superior del reactor con-  
tiene (% volumen)  $25-40\%$  de  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $1-3\%$  de  $\text{CO}_2$ ,  $40-50\%$  de  
agua,  $4-7\%$  de metanol,  $4-7\%$  de  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $3-6\%$  de inertes; Tem-  
peratura de reciclamiento de la torre al reactor =  $45-60^\circ\text{C}$   
( $50-55^\circ\text{C}$ ); Presión de reciclamiento de la torre al reactor  
=  $15-30$  Psia ( $15-20$  Psia); En la torre de absorción el  $\text{CO}_2$   
forma (al reaccionar con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )  $\text{NaHCO}_3$ ; El flujo de -  
solución a la torre =  $50\%$  en peso de  $\text{NaHCO}_3$  y  $50\%$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
Debe evitarse la presencia de  $\text{O}_2$  en el sistema de reac-  
ción.

1,4-BUTINODIOL(United States Patente 4,117,248)

- 1)  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 2) Proceso de etinilización de baja presión
- 3) Acetileno y Formaldehído
- 4)  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HC}\equiv\text{CH}$ 

Baja presión	→	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH} + \text{Suspensión catali}$	
Medio Acuoso			tica.
Catalizador			

Agitación
- 5) 3 Reactores en serie, 1 agitador por reactor, 1 filtro de - presión. Las partes del filtro son: 1 recipiente, 1 entrada (filtro), 2 salidas (opuestas), 1 columna roteroria, y cuchillas de raspado.
- 6) P parcial del  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  menor de 2 atm, T reacción = 80-110°C; - alimentación acuosa de 30-40% en peso de  $\text{CH}_2\text{O}$ ; el  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  en forma gaseosa; el filtrado debe contener menos de 25 ppm de sólidos; concentración del catalizador = 3-30%; tamaño de -- partículas = 1-1000 micras, concentración de  $\text{CH}_2\text{O}$  en la alimentación = 20-50%
- 7) Complejo acetyl cuproso, precursor del catalizador con 5-35% de Cu y 2-3% de Bi (% en peso)
- 8) Silicato de Magnesio en polvo
- 9) Pequeñas cantidades de Alcohol Propargílico
- 10) No se requieren presiones elevadas
- 11) Hay problemas de filtración
- 12) Idénticos
- 13) T filtrado = 25-130°C (preferente = 90-100°C), Las altas temperaturas aumentan la etinilización la que incrementa la -- presencia del complejo acetyl cuproso y el peligro de explo sión; A bajas temperaturas disminuye la efectividad de filtración y puede precipitar y obturar el medio de filtración, La caída de presión a través del filtro es de 10-100 Psi; - La claridad de filtrado debe ser de 200 ppm (máximo); La - composición de la corriente efluente del reactor es de - -- 20-60% de butinodiol, 0.1-10% de formaldehído y 0.3-3% de alcohol propargílico; (los % están en peso); El proceso es continuo, debe evitarse la presencia de  $\text{O}_2$  en el sistema de reacción.

1,4-BUTINODIOL (Deutsches Patentamt 2,519,098)

- 1)  $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 2) Proceso de Etilización a Baja presión
- 3) Acetileno y Formaldehído
- 4)  $\text{CH}_2\text{O} + \text{HC}\equiv\text{CH}$   $\xrightarrow[\text{Agitación continua}]{\text{Medio Acuoso Catalizado}}$   $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
- 5) 3 Reactores de acero inoxidable de 38 lts. c/u  
1 Turbina de dispersión de gas  
1 Centrífuga
- 6) P<sub>a</sub> atmosférica, T reacción = 60-120°C, pH=3.0-10, concentración de CH<sub>2</sub>O en medio acuoso = 5-60%; Presión de HC≡CH = 0.1-1.9 atm, tiempo de reacción = 4-48 horas, concentración del catalizador = 1-20 partes en peso/1000 partes en peso del medio acuoso, volumen de 1º y 2º reactor = 100% (derrame al 3º reactor), catalizador con 12% Cu y 2% Bi, tiempo de estabilización = 8 hrs, conversión en 3º paso = 34.6%
- 7) Acetiluro cuproso con 5-20% de Cu y 3% de Bi
- 8) Silicato de magnesio, óxido de silicio, óxido de aluminio, (Todos en forma de polvos inertes)
- 9) Metano, CO<sub>2</sub>, metil acetileno, etileno
- 10) No se daña el catalizador, ni explota por falta de HC≡CH y CH<sub>2</sub>O
- 11) El Butinodiol no se forma rápidamente
- 12) Idénticos
- 13) Este invento es un método para la preparación de catalizadores activos para la producción de dioles acetilénicos a baja presión, eliminando dificultades técnicas; La formación del catalizador y la síntesis del alquínol ocurre con tinua y simultáneamente. Para controlar el pH se adicionan pequeñas cantidades de aceptores de ácidos (acetato de sodio); El proceso es continuo; El sistema debe lavarse originalmente con N<sub>2</sub> y luego con HC≡CH; para eliminar el O<sub>2</sub>; La conversión en el 3º reactor debe ser de 34.6% con 0.6% de CH<sub>2</sub>O y 1% de alcohol propargílico.

PENTAERITRITOL

- 1)  $C(CH_2OH)_4$
- 2) Condensación de acetaldehído con formaldehído y reducción de la pentaeritrosa
- 3) Formaldehído y acetaldehído
- 4) 

$4 CH_2O + CH_3CHO$ Acuoso Formald. Acetald.	$\xrightarrow{\text{condensación}}$	Medio alcalino Reacciones $[CHO(CHOH)_2CH_2OH]_5$ Pentaeritrosa	$\xrightarrow{\text{Reducción, reacción de Cannizzaro cruzada}}$	$C(CH_2OH)_4$ Pentaeritritol
		$CH_2O$		
- 5) 2 Reactores = 1 de condensación y 1 de reducción, 1 torre de destilación, 1 evaporador al vacío
- 6) Relación molar  $CH_2O/CH_3CHO = 5:1$  a  $15:1$ , T reacción =  $40-70^\circ C$ , tiempo de reacción =  $1/2$  hr-3hrs, temperatura inicial =  $28^\circ C$  (Adición  $CH_2O$  cáustico, relación peso  $CH_2O/CH_3CHO = 1-8$ ; La temperatura se eleva =  $60^\circ C$  y se mantiene por 45-60 minutos, luego se añade  $CH_3COOH$  para tener = pH 6
- 7) Generalmente un agente alcalino (Cualquier base fuerte como NaOH ó KOH)
- 9) No se utiliza
- 9) Polipentaeritritoles, metil éteres, dipentaeritritol
- 10) Alto rendimiento, menos de 2% dipentaeritritol, rendimiento aproximado de 91% (de alta pureza), con sobre enfriamiento se obtiene una pureza 97.5-98% (lavados y filtrados)
- 11) Hay problemas en la purificación
- 12) Recubrimientos de superficie, manufactura de resinas alquídicas, en el campo de la química, barnices, sus resinas se emplean en formulación de cemento, en adhesivos, intermediarios químicos etc.
- 13) El formaldehído se puede producir a partir de paraformaldehído, otros substitutos del  $CH_2O$  son acetaldol, crotonaldehído-a croleína, paraldehído; Cualquiera cantidad de calcio residual en el producto cataliza la descomposición del pentaeritritol a grandes temperaturas; El exceso de  $CH_2O$  suprime la propia condensación del acetaldehído, Al aumentar la relación molar  $CH_2O/CH_3CHO$  el dipentaeritritol decrece; El exceso de álcali disminuye la eficiencia (condensación de  $CH_2O$ ); El enfriamiento cristaliza al pentaeritritol; El exceso de  $CH_2O$  se se para por destilación y se concentra en un evaporador al vacío a 35-40% de pentaeritritol; El producto filtrado y lavado -- tiene color blanco con pequeñas cantidades de formiato de sodio, el resto implica purificación y redisolver en  $H_2O$  caliente a pH=2 y pasar ozono y T:  $95-105^\circ C$ , los filtrados se pueden extraer con ciclohexanona.

**NOTA:** Existen algunas modificaciones a este proceso de referencia, sin embargo no representan una modificación substancial al proceso, excepto en cuanto al equipo utilizado.

## CONCLUSIONES

De todo lo expuesto en este trabajo, se puede concluir que los alcoholes polifuncionales seleccionados son de gran importancia dada la gran variedad de usos que presentan, ya sea como intermediarios químicos, como inhibidores, como anticorrosivos, en la fabricación de poliuretanos, etc.

En lo concerniente a la parte esencial de éste, o sea a la producción de dichos alcoholes, se puede concluir que:

- 1).- De los dos métodos descritos para la producción de alcohol alílico, el de la patente No. 3,692,949 de los EE.UU. el cual emplea butirolactona como materia prima, no es un método recomendable, salvo que se emplee a escala de laboratorio. Lo anterior se deduce de que la butirolactona es una materia prima de costo elevado, lo que repercute en la economía del proceso, además la patente no menciona la eficiencia de la conversión, así como posibles problemas de purificación. En cuanto al método de la patente 1,531,137 de la República Francesa, éste presenta la ventaja con respecto al anterior, de que la formación del alcohol alílico se realiza de forma directa pasando olefinas seleccionadas, o una mezcla de éstas, por zonas catalíticas de oxidación y reducción, además de que el gas de síntesis empleado como materia prima es mucho más económico. El método de esta última patente también presenta ventajas

con respecto a aquellos métodos que usan acroleína como materia prima, pues en el de la patente 1,531,137 de la República Francesa se ahorra la absorción y destilación que requiere la acroleína, además incrementa la conversión por reactor, requiere menor cantidad de agente reductor y prolonga la actividad del catalizador para la reducción, todo esto lo hace un proceso mucho mas económico que los anteriores. No obstante sus resultados, - no han sido explicados totalmente en forma teórica.

2).- El método de producción de alcohol propargílico descrito por la patente 3,365,504 de los EE.UU. presenta la ventaja de que no requiere de presiones supraatmosféricas, lo cual hace que el equipo para el proceso sea económico, - obteniéndose el alcohol propargílico en forma continua y con un alto grado de pureza. Sin embargo debe tenerse - mucho cuidado con la temperatura de reacción, pues si ésta rebasa los 200°C, desactiva al catalizador, disminuyendo la producción de alcohol propargílico, para ello - se recomienda que la concentración del catalizador (en - el sistema catalizador-acarreador) no sea superior al -- 50% en peso, ya que la reacción es de por sí exotérmica. Una desventaja, la cual debe ser estrictamente vigilada, es la de posible formación de acetiluro de cobre en las partes del equipo, esto se puede detectar cuando el catalizador presenta un color rojo después del proceso, tal formación en cantidades considerables puede originar una

explosión. Sin embargo el catalizador del proceso presenta la ventaja de que es más estable y puede regenerarse por calentamiento a vacío o en un horno. También se obtiene una mejor conversión a presiones bajas, en comparación a otros procesos en las que éstas son elevadas.

- 3).- En lo referente a la producción de butinodiol, éste se obtiene con los mismos reactivos que se emplean para formar alcohol propargílico, salvo que las condiciones de operación son diferentes. Con respecto a los métodos descritos para la producción del 2-butino-1,4-diol, éstos son iguales pues todos consisten en una etilización a baja presión, su temperatura y presión de reacción son aproximadamente iguales, al igual que su catalizador, es decir las condiciones de operación son muy similares, sin embargo se observan diferencias en cuanto al equipo del proceso, esto se debe a que los procesos presentan algunos problemas distintos, por lo cual se emplea diferente equipo para solucionar tales dificultades. Estas pueden ser la producción de  $\text{CO}_2$  en el reactor del proceso de la patente 4,085,151 de los EE. UU., para lo cual se emplea una torre de absorción, o la dificultad de separar el catalizador del producto líquido en el proceso de la patente 4,117,248 de los EE.UU., para lo cual se emplea el filtro concentrador. Sólo estas dos patentes aportan en sí un método de producción,

ya que las patentes No. 2,519,088 de la R.F.A. y la No. 3,294,949 de los EE.UU. proporcionan métodos para elaborar catalizadores de mejor calidad y que convienen a la economía del proceso. Los dos métodos de producción -- presentan la misma desventaja que existe en la producción de alcohol propargílico, es decir, hay que evitar la precipitación de acetiluro de cobre (proveniente del catalizador) en el equipo, para evitar con ello una posible explosión.

El método de la patente 4,085,151 de los EE.UU. presenta la ventaja de que el catalizador se forma durante el transcurso de la reacción. El proceso de la patente - 4,117,248 de los EE.UU. presenta la ventaja de que la - separación catalizador-producto líquido es tan eficiente, que logra retenerse en el filtro partículas hasta - de 1 micra de diámetro, proporcionando además una conversión aceptable de formaldehído a butinodiol, pero se pueden presentar problemas de filtración.

En cuanto a las otras dos patentes la No. 2,519,088 de la R.F.A. aporta un método para la preparación de catalizadores activos, los cuales no se dañan continuamente, y no presentan el riesgo de explosión, siendo además -- útil para la obtención de cualquier diol acetilénico.

Otras ventajas de este catalizador, es que al ser quemado no detona, lo que ocurre con la mayoría de los catalizadores de Cu conocidos, sin embargo esto no tiene --

actualmente una explicación teórica, además el Cu no se puede separar del acarreador impregnado.

Las anteriores ventajas favorecen notablemente la economía del proceso. La otra patente, la No. 3,294,849 de los EE.UU. aporta la preparación de un nuevo catalizador diferente de los anteriormente mencionados, pues éste posee la característica de tener más de 15% de Cu y se prepara empleando gel de sílice. La concentración de Cu es 15-20% y 2-9% de Bi, no obstante no presenta el riesgo de explosión, proporcionando en cambio un excelente rendimiento de producción debido a su mayor cantidad de cobre, aumentando con ello la actividad, estabilidad y duración del catalizador, además las pérdidas de materia prima por reacciones colaterales son muy pequeñas con respecto a la de otros catalizadores.

En términos generales la aportación de esta última patente aunada a los procesos de las primeras dos patentes (la 4,085,151 de los EE.UU. y la 4,117,248 de los EE.UU.) proporcionarían un proceso más económico y probablemente con resultados técnicos notablemente mejores.

- 4).- En lo referente al pentaeritritol, el método descrito es el tradicional ya que existen otros procesos, pero no presentan alguna modificación notable, pues ésta sólo se refiere a algunas modificaciones en el equipo, tal como lo presentan las patentes No. 6,313,388 del Japón y la No. 170,614 de la República de Checoslovaquia, en lo de-

más las conversiones son aproximadamente las mismas, la temperatura de reacción es aproximadamente la misma para tales procesos. Estos últimos procesos requieren de 5 pasos (el 6,918,388) o repetir 5 veces el procedimiento o un sólo reactor con 3 entradas distribuidas uniformemente, como lo es el caso del método de la patente No. 170,614 de la República de Checoslovaquia, obteniéndose de esta forma un rendimiento hasta de 92%. En cuanto a la purificación del pentaeritritol, ésta ha presentado problemas, pues no se ha podido obtener un producto bastante puro, siendo el máximo de 98%, sin embargo se han realizado aportaciones importantes, tal como la descrita en la patente No. 1,565,911 de la República Francesa, con esta aportación se eliminan pérdidas considerables del producto ya que parte de éste siempre permanece disuelto en la solución madre. La ventaja de este último proceso, es que permite la recuperación de todos los integrantes relevantes de la solución de reacción a un alto grado de pureza, la eficiencia en la separación del pentaeritritol llega a ser hasta del 97%. Otras aportaciones a la purificación del pentaeritritol son las que se describen en el capítulo 4, que es la referente a la cristalización, impurezas que inhiben el crecimiento y coeficientes de distribución de impureza. Sin embargo esto sólo constituye un paso a la solución de tales problemas, ya que no se ha podido identificar todas las im

purezas que inhiben el crecimiento del cristal, pero no se ha hecho un estudio detallado de las condiciones necesarias para incrementar el rendimiento, de la cristalización en un proceso técnico real.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Tabular de Comercio Exterior (importación) - 1979
- 2.- Tabular de Comercio Exterior (importación) - 1980
- 3.- Tabular de Comercio Exterior (importación) - 1981
- 4.- Kirk Raymond E. and Othmer Donald F.  
Encyclopedia of Chemical Technology  
First Edition  
Volumen 1 (pp. 321,326-328,584-589)
- 5.- Kirk Raymond E. and Othmer Donal F.  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Second Edition  
Volume 1 (pp. 537-540,559-609)
- 6.- Kirk Raymond E. and Othmer Donal F  
Encyclopedia of Chemical Technology  
Third Edition  
Volume 1 (pp. 778-784)
- 7.- Olin de México, Manual Descriptivo de Uretanos de la  
Compañía Química.
- 8.- Marvel, C.S. and Johnson J.H.J. Am. Chem. Soc. 72. 1674(1950)
- 9.- Schneider, J.A. Pews, R.G. and Herring, J.D. Ind. Eng. Chem.  
Prod. Res. Develop (1970),9,559.
- 10.- Fenton, Donal M Catalytic preparation of allyl alcohol form  
butyrolactone.  
U.S. 3,692,849 (Cl. 260/638R; C07c, C08f), 19 Sep. 1972 Appl.  
365,489 10 Oct. 1969; 4 pp.
- 11.- Beres, Janusz; Bekierz, Gerard; Hetper, Jacek; Ciesynski,  
Henryk; Procédé de production d' alcools. (Instytut Ciekkiej  
Synteszy Organicznej résidant en Pologne)  
République Francaise No. 1,531,137  
Classification internationale: C07c  
Bulletin officiel de la propriété industrielle, n° 26 du 28  
Juin 1968  
(Demande de brevet déposée en Pologne le 15 Juillet 1966 sous  
le n° P. 115 620 au nom de la demanderesse.
- 12.- Vitcha, James, E.; Sims, Victor A. Vapor-phase production of  
propargyl alcohol under anhydrous conditions. (Air Reduction  
Co., Inc.) U.S. 3,365,504 (Cl. 260-638), Jan 1968, Appl.  
27 Oct. 1965; 3 pp.

- 13.- Prater, J. Lewis; Hedwoth. Robert L (C.A.F. Corp). Continuous low pressure ethynylation process for the production of butynediol.  
U.S. 4,117,248 (CI. 568-855; C07c 29/00), 26 Sep. 1978 Appl. 792,349. 29 April, 7 pp.
- 14.- Patente 3,920,759 de los EE.UU.
- 15.- Zak, Dennis Joseph (du Pont de Nemours, EI., and Co.);  
U.S. 4,085,151 (CI.260-6354; C07c 29/00), 18 April 1978 Appl. 811,283, 29 Jun 1977; 5 pp.
- 16.- Patente 3,650,985 de los EE.UU.
- 17.- Patente 3,650,576 de los EE.UU.
- 18.- Hort, Eugene Victor. Wayne, N.J. (V St A)  
Niederdruckverfahren zur Herstellung von Butindiol  
GAF Corp., New York (V St A)  
Aktenzeichen: F. 2,519,088 9-42  
Anmeldetag: 29. 4. 75  
Offen, legungtag; 4. 11. 76
- 19.- Patente 3,560,576 de los EE.UU.
- 20.- Otto F, Hecht(Friedel E. Hecht, administratrix) and Max E. Chiddix (Max E. Chiddix to General Aviline & Film Corp)  
Alkynols and alkynediols using a continuous phase silica gel carrier impregnated with 15-20% copper and 2-9% bismuth.  
U.S. 3,294,849 (CI.260-635). Dec. 27,1966 Appl Oct. 25,1960, and April 15,1965 4 pp.
- 21.- Patente 2,871,273 de los EE.UU.
- 22.- Patente 2,939,844 de los EE.UU.
- 23.- Minato, Yoshizo, Yasuda, Shinichi. Continuous production of pentaerythritol. (Koei Chemical Co., Ltd.) Japan. 6,818,888 (CI.16B424), 16 Aug 1968, Appl. 09 Feb. (1965), 4 pp.
- 24.- Koudelka; Ladislav; Komora, Ladislav; Guba, Gustav, Ridarsky, Andrej; Marek, Jiri; Continuous production of di - to polyhydroxy compounds by reaction of formaldehyde with aldehydes or Ketones. Czech.  
170,614(CI. C07C31/18), 15 Dec 1977, Appl. 74/2,497,06 Apr 1974; 3 pp.

25.- Koudelka Ladislav, Klucovsky Pavol, Gregor Frantisek, Adámek Milan, Guha Gustáv et Patek Vladimir.

Procédé pour séparer les composants d' une solutin obtenue par réaction de la formaldéhyde avec d' autres aldéhydes ou avec des cétones.

Brevet déposé en Tchécoslovaquie le 22mai 1967, n° 3,685/67

Déposant; Sociétes dite; Vyskumny Ustav pre Pétrochemiu Novaky, résidant en Tchécoslovaquie.

République Francaise 1,565,911

Classification internationale C07c

Date de publication de l' abrégé descriptif

au Bulletin Officiel de la propriété industrielle 2 mai 1969 (No. 18)

26.- Schnabel R., Schmidt W., and Heintz K. U.S. Pat. 2,300,598 (Nov.3,1942) (to GAF).

27.- Salkind, M.; Ahern, H.F.; Albert, A.A. Ind. Engng Chem. (1958),50,1106.

28.- Schindler, W. et al. B.P. 1,146 380

29.- Sherwood, PW. Petrol. Refiner (1956), 35 (II), 171

30.- Whetstone, J. Researcj (Lond) (1949),2,194

31.- Kuznetsova, L.I; Gavritova, I.V. In Growth of Crystals (Shubnikov A.V. and Sheftal' N.N.; Eds.) Consultants Bureau, plenum Press. (1962),3,203.

32.- Wyckoff. R.W.C. Crystal Structures, Wiley, Chichester, 2nd. edn., (1966),5,7.

33.- Well, A.F. Phil. Mag. (1946),37,187,217

34.- Suchanec, R.R. Analyt. Chem (1965),37,1361.

35.- Rogers, J.F.; Farazmand, H.; Creasy. D.E.J. Chem.Engng Data (in press)

36.- Cooke, E.G. Paint Mf (1948),18,125

37.- Johnson A.W., J. Chem.Soc. 1946, 1009-1014

38.- Clatworthy, B.; Rehmattullah, S.; Wahab, A.B.A.; Creasy, D.E. J. appl. Chem Biotechnol (1976),26,30  
Crystallisation of Pentaerythritol  
II. Growth inhibiting impurities.

- 39.- Walton A.G. The Formation and Properties of Precipitates, Wiley (Interscience), New York, (1967), P.18
- 40.- Kuznetsova, L.I.; Gavritova, I.V. In Growth of Crystals (Shubnikov A.V. and Sheftal' N.N.; Eds.), Consultants Bureau, plenum Press. (1962), 3, 203.
- 41.- Damien, J.C.; Devos, L.; More, M. Bull. Soc. Sci. Bretagne (1973), 48, 31
- 42.- Rehmatullah, S. 1973, Ph. D. Thesis, University of Aston Birmingham. U.K.
- 43.- British Patent 936,082 to Canadian Chemical Co., 9 November 1959.
- 44.- U.S. Patent 2,414,576 to Wyley, J.A. (Trojan Powder Co.,) 30 October 1945.
- 45.- Walker, J.F. Formaldehyde, Reinhold. New York. (1964), 3 rd. edn. p. 486.
- 46.- Repasova, I.; Vanko. A.; Dykyj. J.J. Chromatogr (1974), 91, 741.
- 47.- Simons T.J.; De Silva R.L.; Creasy, D.E.; J. Chem. Tech. Biotechnol. (1982), 32, 518  
Crystallisation of Pentaerythritol  
III Impurity Distribution Coefficients.