



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

32
2 y

**ESTUDIO EXPERIMENTAL
DE LA SINTESIS DEL
PENTAERITRITOL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
MAURICIO FIERRO EVANS



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

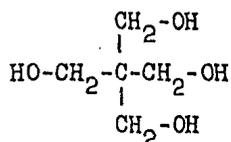
INDICE

I. Introducción y Objetivos	1
II. Síntesis del Pentaeritritol	7
1.- La Síntesis del Pentaeritritol	7
2.- Cinética de la Reacción	9
3.- Procesos de Producción	11
3.1 Producción por lotes	12
3.2 Producción continua	13
III. Sistema y Procedimiento Experimental	18
1.- Sistema y Procedimiento	18
2.- Método Analítico	20
IV. Presentación y Discusión de Resultados	23
V. Conclusiones y Recomendaciones	35
Bibliografía	37

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

El pentaeritritol (2,2-bis(hidroxiometil)- 1,3 propanodiol), es un alcohol neopentilico tetrahídrico descubierto accidentalmente por Tollens en 1882 como subproducto de la reacción entre formaldehído impuro e hidróxido de bario. Un análisis posterior de esta reacción reveló que la impureza era acetaldehído, el cual, en medio alcalino, condensaba con el formaldehído para formar el pentaeritritol.



El Pentaeritritol tiene actualmente una gran variedad de aplicaciones (1).

Su principal uso se encuentra en la composición de recubrimientos de superficies, especialmente en la manufactura de resinas alquídicas. Los recubrimientos formulados con resinas alquídicas basadas en pentaeritritol son de secado rápido y tienen excelente firmeza, brillo y retención del color. La tetrafuncionalidad del pentaeritritol produce compuestos alquídicos con un alto grado de enlaces cruzados, útiles en aceites alquídicos de cadena larga ; algunas formulaciones de aceites de longitud media. Sin embargo la reducción de la funcionalidad del pentaeritritol -en los tan llamados compuestos alquídicos modificados- extiende el rango útil de las aplicaciones del pentaeritritol a todo el campo

de los compuestos alquídicos. Empleando una mezcla de polioles, vgr., una mezcla de pentaeritritol-etilén glicol en la reacción alquídica es una manera de reducir la funcionalidad.

El pentaeritritol es particularmente utilizado para barnices preparados in situ. Las resinas de ésteres preparadas en presencia de aceites son económicas ya que no se requieren pasos de separación en la preparación del barniz. Estos barnices se usan en el acabado de muebles, "primers" metálicos y acabados de pisos. Las resinas estéricas del pentaeritritol se emplean también para hacer breas impermeabilizantes, en adhesivos y en la manufactura de otros tipos de aceites, que se usan como endurecedores de arena para producir moldes muy resistentes para la industria metalúrgica.

Incorporando un haluro de pentaeritritol en las preparaciones de resinas alquídicas se reduce la funcionalidad del poliol y al mismo tiempo le imparte al poliéster la propiedad de retardancia a la flama. También se preparan recubrimientos que retardan la flama incorporando pentaeritritol en el sistema de pigmentos de la pintura. Cuando tal recubrimiento es expuesto al calor o flama, se hincha y forma una costra delgada aislante que no deja pasar el oxígeno del aire necesario para la combustión.

Los ésteres del pentaeritritol derivados de ácidos orgánicos de C_6-C_{10} están siendo usados como bases para lubricantes de turbinas de aviones y máquinas automotrices con una excelente estabilidad a altas temperaturas y un buen punto de flujo lento.

Los ésteres derivados de ácidos carboxílicos más largos, C_3-C_{12} son útiles como plastificantes para las resinas de cloruro de polivinilo; son de especial interés para los fabricantes de aislantes eléctricos debido a su baja volatilidad y buenas características eléctricas, pero principalmente porque estos ésteres mantienen sus propiedades eléctricas con el paso del tiempo.

La reacción del pentaeritritol con epóxidos produce compuestos que se utilizan como surfactantes o como esqueletos de detergentes sintéticos. La capacidad del pentaeritritol para formar complejos metálicos permite su utilización en composiciones de detergentes en donde actúa como agente suavizador del agua, y en las resinas de cloruro de polivinilo donde atrapa trazas de metales que catalizan la descomposición térmica de la resina.

La nitración del pentaeritritol con ácido nítrico concentrado produce el tetranitrato de pentaeritritol el cual es usado como ingrediente en fulminantes detonantes y en composiciones de "primers". Aunque se usa pentaeritritol de alta pureza en esta síntesis, la presencia de una pequeña cantidad de dipentaeritritol (0.1 - 0.5%) ayuda a formar un producto de gran densidad que facilita el llenado de los fulminantes. También se ha encontrado que el tetranitrato del pentaeritritol tiene un efecto vasodilatador prolongado sobre las arterias coronarias grandes y es usado en el tratamiento de la angina de pecho.

Como se puede apreciar, el pentaeritritol es una sus-

tancia muy versátil y que tiene aplicaciones en diferentes tipos de industrias. En México se consume bastante pentaeritritol pero no se produce aquí, pese a que la tecnología de la síntesis del pentaeritritol es muy simple y que en México se producen las materias primas para su elaboración. Todo el pentaeritritol que se consume en el país se importa de diferentes países según podemos apreciar en la Tabla 1. (2).

En los últimos cuatro años y medio se han importado un total de 17 387.5 toneladas de pentaeritritol con un costo aproximado de 21 millones de dólares, cantidad suficiente para construir una planta productora de pentaeritritol en México.

El objetivo de esta tesis es hacer un estudio experimental de las variables que afectan a la reacción y que son las siguientes:

Tipo de catalizador.

Temperatura de la primera etapa de la reacción.

Temperatura de la segunda etapa de la reacción.

Relación de concentración de los reactivos.

Tiempos de reacción de cada etapa.

TABLA 1
 DIRECCION DE SERVICIOS AL COMERCIO EXTERIOR
 IMPORTACIONES DE PENTAERITRITOL

VOLUMEN (KgB)

PAIS	1979	1980	1981	1982	En-Jun 1983
ALEMANIA OCCIDENTAL	1000	--	--	--	--
BRASIL	--	--	20000	--	--
CHILE	792580	836657	687900	392350	68000
ESPAÑA	--	23036	--	18011	11000
ESTADOS UNIDOS	3011242	2384914	4085408	3222352	1558594
ITALIA	50091	--	70450	50000	--
JAPON	--	--	--	86400	17500
TOTALES ANUALES	3854913	3244607	4863758	3769113	1655094

TOTAL: 17, 387.5 Toneladas

TABLA 1 (cont.)
DIRECCION DE SERVICIOS AL COMERCIO EXTERIOR
IMPORTACIONES DE PENTAERITRITOL

PAIS	COSTO (D11s)				En-Jun 1983
	1979	1980	1981	1982	
ALEMANIA OCCIDENTAL	3777	--	--	--	--
BRASIL	--	--	27390	--	--
CHILE	898003	1042741	927922	527676	88028
ESPAÑA	--	31054	--	20245	11176
ESTADOS UNIDOS	2971713	3010467	5254066	4109389	1778844
ITALIA	55791	--	71613	57310	--
JAPON	--	--	--	95321	17915
TOTALES ANUALES	3929284	4084306	6280991	4809941	1895963

TOTAL: 21 090 485 D11s.

CAPITULO II

SINTESIS DEL PENTAERITRITOL

1.- La síntesis del pentaeritritol.

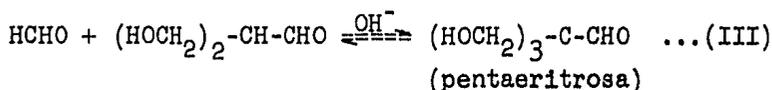
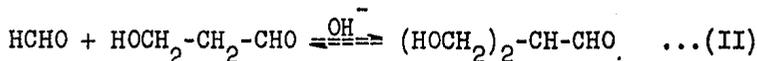
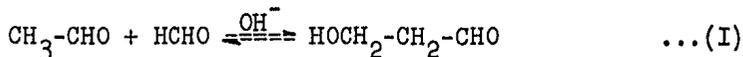
El pentaeritritol es producido comunmente a partir de formaldehído y acetaldehído en fase líquida y en medio alcalino; este álcali puede ser hidróxido de sodio o de calcio.

En la síntesis del pentaeritritol se distinguen dos pasos importantes que pueden entenderse mejor desde el punto de vista de las reacciones orgánicas: a) la condensación aldólica que se lleva a cabo entre aldehídos que contienen hidrógenos alfa -en este caso el acetaldehído- ya que los hidrógenos alfa de los aldehídos son muy reactivos, y b) la reacción de Cannizzaro que se lleva a cabo entre aldehídos que no contienen hidrógenos alfa, para producir una molécula de alcohol y una de ácido orgánico o su sal respectiva.

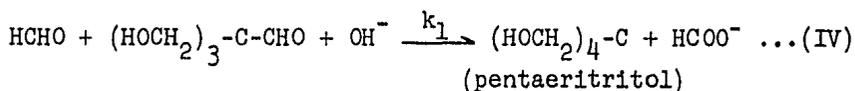
Se ha encontrado que las condensaciones aldólicas son muy rápidas y que el paso controlante es la reacción de Cannizzaro.

Los pasos de la reacción son los siguientes:

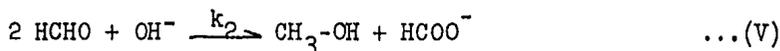
a) Reacciones de condensación:



b) Reacción de Cannizzaro:



Existe una reacción colateral de importancia que es la reacción de Cannizzaro del formaldehído:



pero esta reacción sólo se vuelve importante por arriba de los 60°C y a altas concentraciones de formaldehído.

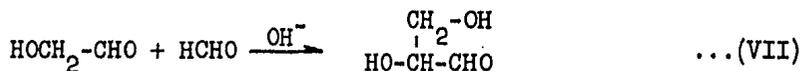
Las reacciones (I), (II) y (III) son catalíticas y no consumen base. También son reversibles, pero afortunadamente, el equilibrio se desplaza continuamente a la derecha por la reacción de Cannizzaro (IV) que no es reversible. En la reacción de Cannizzaro la base es un reactivo y no un catalizador y se consume estequiométricamente.

El formaldehído también puede reaccionar consigo mismo y formar productos parecidos a azúcares que eventualmente se "caramelizan" e imparten color y olor a la reacción (3).

El primer paso de esta reacción es muy lento formando aldehído glicólico:



Esta reacción se vuelve importante a altas concentraciones de formaldehído y a temperaturas mayores de 60°C, y se favorece en presencia de iones metálicos divalentes. Una vez que esta reacción ocurre, la condensación aldólica más rápida tiene lugar:



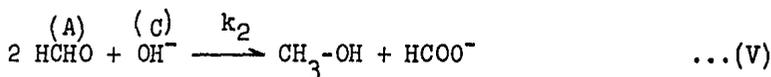
y como resultado, la formación de azúcares parece ser autocatalítica y sucede rápidamente una vez que se ha iniciado.

2.- Cinética de la reacción.

Peters y Cupit (4) efectuaron un estudio cinético de la síntesis del pentaeritritol y observaron que la reacción controlante es la de Cannizzaro (IV) y sigue una cinética de tercer orden:



y que la única reacción colateral importante que involucra al formaldehído y al ión hidroxilo es la reacción de Cannizzaro del formaldehído:



quedando las ecuaciones de rapidez expresadas de la siguiente forma:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 ABC \dots(1)$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 ABC + k_2 C(A)^2 \dots(2)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 ABC + k_2 C(A)^2 \dots(3)$$

en donde:

A = concentración de formaldehído.

B = concentración de pentaeritrosa.

C = concentración de hidróxido de sodio o de calcio.

Estos autores estudiaron la reacción colateral del for-

maldehído y observaron que ésta es muy lenta comparada con la reacción de Cannizzaro de pentaeritrosa-formaldehído.

Bajo estas condiciones, $dA/dt = dB/dt = dC/dt$ y se puede utilizar la ecuación (1) para describir el sistema. Integrando la ecuación (1) tenemos:

$$\frac{1}{(A_0 - B_0)(B_0 - C_0)(C_0 - A_0)} \ln \frac{A}{A_0} \frac{B}{B_0} \frac{C}{C_0} = k_1 t \quad \dots(4)$$

Si definimos:

$$a = B_0 - C_0$$

$$b = C_0 - A_0, \quad X = \frac{A}{A_0} \frac{B}{B_0} \frac{C}{C_0} \quad \text{y} \quad N = \frac{1}{abc}$$

$$c = A_0 - B_0$$

tendremos la ecuación (4) expresada así:

$$N \ln X = k_1 t \quad \dots(5)$$

una gráfica de $\ln X$ contra t debe dar una línea recta con una pendiente de k_1/N , lo cual correspondió con los datos experimentales de estos autores.

También se determinaron las constantes k_1 y k_2 de las reacciones (IV) y (V) obteniéndose los siguientes valores:

$$k_1 = 1.82 \cdot 10^{-17} \exp(-22,800/RT) \quad 1^2 \text{ moles}^{-2} \text{ hr}^{-1} \quad \dots(6)$$

$$k_2 = 4.85 \cdot 10^{-15} \exp(-23,645/RT) \quad 1^2 \text{ moles}^{-2} \text{ hr}^{-1} \quad \dots(7)$$

Comparando las ecuaciones (6) y (7) vemos que k_1 es como 100 veces mayor que k_2 y es por ésto que en el análisis cinético se puede despreciar la reacción (V).

3.- Procesos de producción.

Normalmente en la producción del pentaeritritol se obtiene también una cierta cantidad de dipentaeritritol y polipentaeritritoles. La proporción de pentaeritritol relativa a dipenta y polipentaeritritoles se puede controlar de varias formas como sigue.(5):

1) La relación molar de formaldehído a acetaldehído se puede variar; el uso de 4 moles de formaldehído por mol de acetaldehído da un producto final rico en di y polipentaeritritol. Pero si la relación molar de formaldehído a acetaldehído es de 8 a 1 o mayor, el producto final tiene un bajo contenido de di y polipentaeritritoles.

2) El contenido de di y polipentaeritritoles se puede variar usando diferentes catalizadores. Por ejemplo, el uso de hidróxido de calcio como agente condensador sin variar otras condiciones conduce a un menor contenido de di y polipentaeritritoles que cuando se usa hidróxido de sodio.

3) La manera en que se lleve a cabo el proceso de condensación también influye en la relación de monopentaeritritol a di y polipentaeritritoles. Así pues, un incremento en el tiempo de residencia en la primera etapa de la reacción provoca un incremento en el contenido de di y polipentaeritritoles.

4) Una adición de pentaeritritol a los reactivos provoca un incremento en el contenido de di y polipentaeritritol.

La síntesis del pentaeritritol se ha estudiado en reactores de tanque intermitentes y en reactores tubulares con-

tinuos:

En el primer caso Ramsay, (6) reporta un rendimiento del 80% utilizando hidróxido de calcio como catalizador y usando una relación entre 0.65 a 0.85 moles de álcali por mol de acetaldehído; una relación de formaldehído a acetaldehído de 5 a 1; una temperatura de reacción entre 40 y 50°C y un tiempo aproximado de reacción de 3 horas.

Por otra parte, Meissner, et.al. (5) llevaron a cabo la reacción en forma continua en un tanque de 5 lt. introduciendo 273.6 moles totales/hr usando una relación de formaldehído a acetaldehído de 6 a 1 y una relación de hidróxido de calcio a acetaldehído de 0.6 a 1. La temperatura fue mantenida a 20°C y el tiempo de residencia fue de 8 minutos. De este tanque la mezcla se pasó a otro de la misma capacidad y a una temperatura también de 20°C y un tiempo de residencia de 8 minutos. Del segundo tanque la mezcla pasó u una tubería de 95 m. de largo y 15 mm. de diámetro. La tubería se calentó externamente y la temperatura se mantuvo a 40°C; el tiempo de residencia fue de 24 minutos. El rendimiento final en base al acetaldehído fue de 88%.

Estos mismos autores también efectuaron la reacción utilizando hidróxido de sodio en exceso del 20% en base al acetaldehído; una relación de formaldehído a acetaldehído de 6 a 1 y las mismas condiciones anteriores de temperatura y tiempos de residencia, obteniendo un rendimiento del 91.5%.

3.1.- Producción por lotes.

En un proceso comercial, (7) el formaldehído, sosa y acetaldehído se alimentan al reactor en una relación en masa de 8:1.1:1 respectivamente a una temperatura de 28°C. La temperatura se incrementa rápidamente a 60°C. que se mantiene durante 45-60 minutos; después de los cuales la mezcla alcalina se neutraliza con ácido acético hasta un pH de 6 y el exceso de formaldehído se separa mediante destilación. La corriente libre de formaldehído se concentra en un evaporador al vacío a un 35-40% de solución de pentaeritritol. Mediante enfriamiento se provoca la cristalización del pentaeritritol, mientras que el formiato de sodio permanece disuelto. El producto filtrado y lavado tiene una pequeña cantidad de formiato de sodio (cenizas). Este es redissuelto en agua caliente, acidificado a pH de 2, y tratado con ozono a una temperatura de 95-105°C para remover el color y al mismo tiempo hidrolizar los di y polipentaeritritoles. Enfriando se obtiene un producto blanco y cristalino de una pureza de 97.5-98%. (ver figura 1).

3.2.- Producción continua.

Este proceso de producción de pentaeritritol es el de una planta de la Hercules Powder Co. con una capacidad de 30.27 Ton/día. (3). (ver figura 2).

El acetaldehído se envía al reactor desde los carros-tanque o los tanques de almacenamiento a través de un sistema cerrado. Por razones de seguridad el acetaldehído se encuentra como a 300 m. de la unidad de pentaeritritol, y

PROCESO DE PRODUCCION POR LOTES
CELANESE CORP.

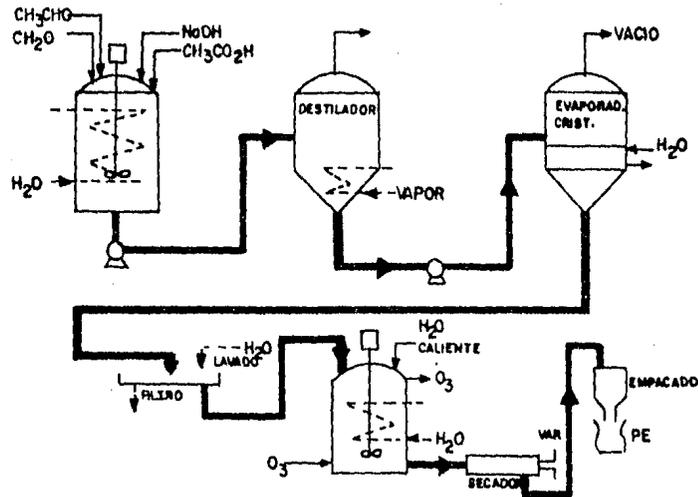


FIGURA 1

una tubería de 38.1 mm. lo conduce hasta el reactor.

Entonces el acetaldehído es introducido al reactor del pentarritrol mediante presión con nitrógeno en el tanque de pesado. El reactor de acero inoxidable está equipado con un agitador de alta capacidad y dispositivos de enfriamiento. El reactor está montado sobre unas celdas de carga que se usan para pesar el contenido del reactor todo el tiempo.

Mientras tanto, el formaldehído, ya en el área, es pesado directamente. El hidróxido de calcio es transportado como solución al 25% en agua. La temperatura es un punto delicado y es cuidadosamente controlada y en ningún momento sobrepasa los 50°C. El tiempo de reacción es de unas 2 horas.

La mezcla de reacción final se bombea a los tanques de precipitación (que también son de acero inoxidable con agitadores y refrigerantes). Se agrega carbonato de sodio para precipitar el carbonato de calcio, y formando el formiato de sodio. Se agrega carbonato de sodio a los tanques de precipitación para neutralizar el hidróxido de calcio.

La mezcla -formiato de sodio, pentaeritritoles y el carbonato de calcio suspendido- se bombea hacia un filtro rotatorio continuo donde el carbonato y los polipentaeritritoles insolubles se separan. Un lavado libera cualquier adherencia de compuestos orgánicos solubles. Una filtración posterior es un paso opcional.

Las corrientes de reciclado y filtrado son vertidas en un tanque de acero inoxidable agitado. Estas corrientes son concentradas en un evaporador de triple efecto.

PROCESO DE PRODUCCION CONTINUA

HERCULES POWDER CO.

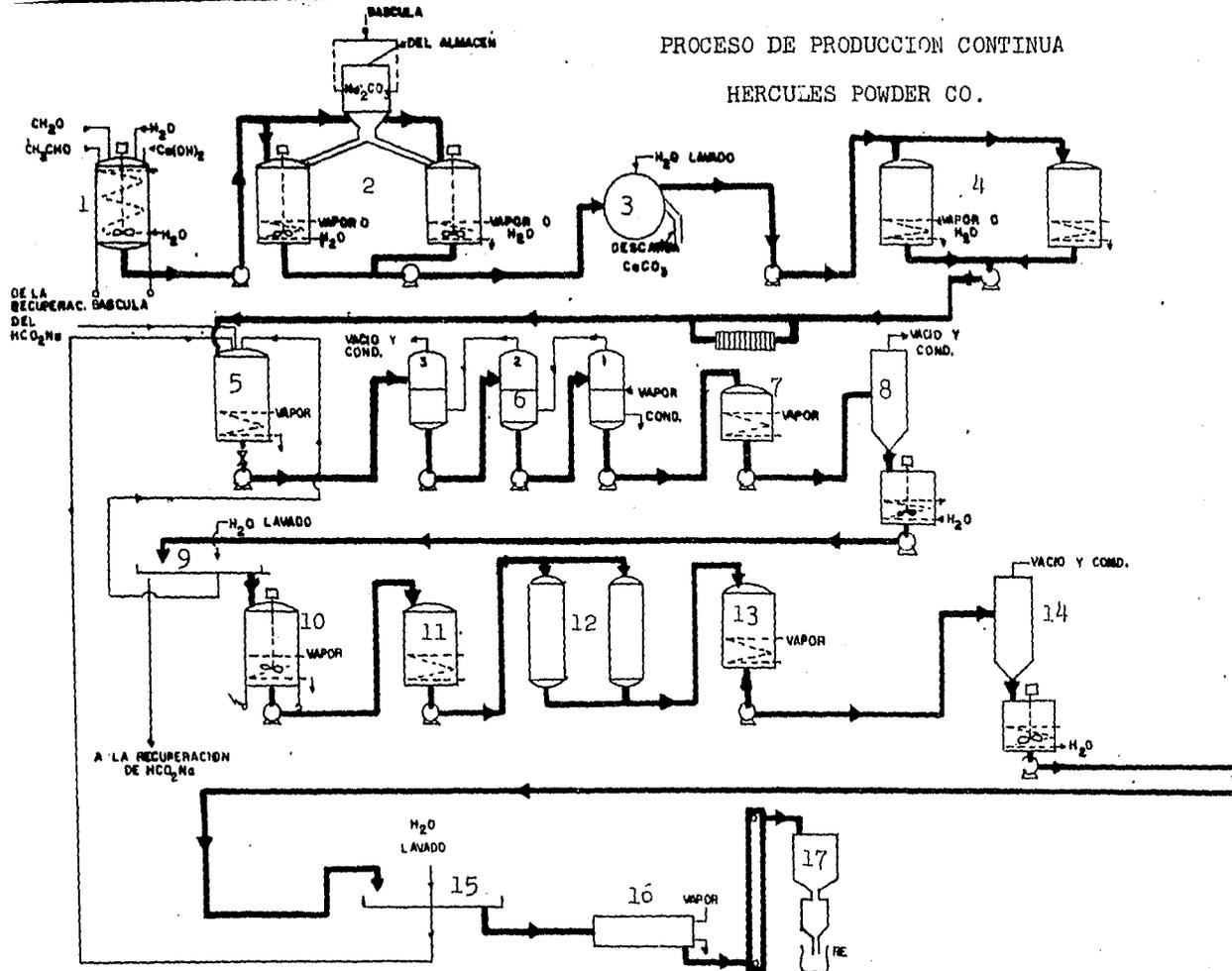


FIGURA 2

EXPLICACION DE LA FIGURA 2

- 1.- REACTOR..
- 2.- PRECIPITADORES.
- 3.- FILTRO ROTATORIO CONTINUO.
- 4.- TANQUES DE ALMACENAMIENTO.
- 5.- TANQUE DE ALIMENTACION A LOS EVAPORADORES.
- 6.- EVAPORADORES DE TRIPLE EFECTO.
- 7.- TANQUE DE ALIMENTACION AL CRISTALIZADOR.
- 8.- CRISTALIZADOR AL VACIO.
- 9.- FILTRO.
- 10.- DISOLVEDOR.
- 11.- TANQUE DE ALIMENTACION A LOS INTERCAMBIADORES DE IONES.
- 12.- INTERCAMBIADORES DE IONES.
- 13.- TANQUE DE ALIMENTACION AL CRISTALIZADOR.
- 14.- CRISTALIZADOR AL VACIO.
- 15.- FILTRO.
- 16.- SECADOR ROTATORIO DE VAPOR.
- 17.- SECCION DE EMPACADO DEL PENTAERITRITOL.

Un equipo de vacío y unos condensadores mantienen una presión absoluta de 76.2 mm Hg. en el tercer efecto; y una presión de 381-508 mm Hg. en el primero.

El sistema es automático y no requiere de operación manual. La operación se registra en cartas y gráficas, y cada etapa en la operación de la planta de pentaeritritol es controlada desde un solo tablero de control.

Después de los evaporadores, la corriente llega a un tanque contenedor, que se mantiene a 80°- 100°C para que el pentaeritritol permanezca disuelto.

De allí, la corriente pasa a un cristalizador al vacío para enfriar a la temperatura ambiente mediante un ciclo controlado. La presión en el equipo puede llegar hasta 101.6 mm Hg. absoluta. Aquí precipitan tanto mono- como dipentaeritritoles.

El primero de los dos filtros rotatorios separa el pentaeritritol de las aguas madres. Este filtrado se va a la sección de formiato de sodio para un tratamiento posterior y una recuperación adicional de pentaeritritol. Hace unos años, este sólido separado era aceptable comercialmente; pero ahora está muy lejos de serlo.

El segundo lavado se recicla al tanque de alimentación de los evaporadores. Después de la descarga se coloca al sólido en una solución de agua hirviendo pero a altas concentraciones. Esta se pasa a través de una columna intercambiadora de iones para separar todas las trazas de formiato de sodio. La concentración de sólidos de esta etapa es medida por absorción de rayos gamma.

Finalmente, la solución se vierte en otro tanque alimentador del cristalizador, que está a la temperatura necesaria para evitar cualquier cristalización.

Ahora, la solución purificada de pentaeritritol se enfría nuevamente a la temperatura ambiente, a lo largo de una curva temperatura contra tiempo, bien definida para lograr el crecimiento de cristales deseado. Esto se lleva a cabo en otro cristalizador al vacío, similar al utilizado anteriormente. Los cristales de pentaeritritol purificados se separan en el segundo filtro rotatorio más pequeño que el primero. Después del lavado final, el sólido filtrado se descarga y se seca. El filtrado y el agua de lavado se mandan al tanque alimentador del evaporador.

El equipo de secado es un tubo rotatorio de acero inoxidable con circulación de aire forzada. Se utilizan colectores de polvo y el aire se puede precalentar. El pentaeritritol seco se manda a un tanque acumulador para los pasos finales de empaclado.

Recuperación del Formiato de Sodio.

El procesado posterior de las aguas madres para recuperar formiato de sodio y cantidades adicionales de pentaeritritol hacen la diferencia entre un proceso rentable y uno incosteable en la fabricación del pentaeritritol. En este diseño, las unidades de recuperación son parte integral de la operación, no separadas de ninguna forma de las unidades principales.

Las aguas madres son concentradas en un evaporador-cris-

talizador hasta el punto en el que el formiato de sodio precipita de la solución. Se separa del pentaeritritol en solución mediante centrifugación sin enfriamiento. Esta etapa se lleva a cabo por lotes ciclos de carga y lavado controlados automáticamente. El formiato de sodio se seca en un equipo similar, pero más pequeño, que el usado con el pentaeritritol.

El filtrado de las centrifugas se enfría y el pentaeritritol se precipita. Después de filtrar en un filtro a presión, estos cristales se disuelven en agua, y se le añade carbón activado. La solución se filtra de nuevo y se recircula al tanque de alimentación de los evaporadores. (ver figura 3).

CAPITULO III

SISTEMA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.- Sistema y Procedimiento.

Para llevar a cabo la reacción se utilizó un reactor de vidrio de seis bocas con una capacidad de 100 ml. y una co-
raza exterior por la que se hacía pasar el baño de tempera-
tura constante. (ver figura 4).

Se efectuaron ocho corridas: cuatro usando NaOH y cua-
tro usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalizadores. En la tabla inferior
se resumen las condiciones de cada corrida.

CORRIDAS EFECTUADAS CON NaOH

	°C		min.	
1) F:A=5:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 60$	$t_1 = 30$	$t_2 = 120$
2) F:A=5:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 80$	$t_1 = 30$	$t_2 = 120$
3) F:A=5:1	$T_1 = 22$	$T_2 = 60$	$t_1 = 30$	$t_2 = 120$
4) F:A=5:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 60$	$t_1 = 30$	$t_2 = 120$

CORRIDAS EFECTUADAS CON $\text{Ca}(\text{OH})_2$

	°C		min.	
5) F:A=8:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 60$	$t_1 = 45$	$t_2 = 60$
6) F:A=8:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 50$	$t_1 = 45$	$t_2 = 60$
7) F:A=8:1	$T_1 = 0$	$T_2 = 40$	$t_1 = 45$	$t_2 = 60$

RECUPERACION DEL FORMIATO DE SODIO

HERCULES POWDER CO.

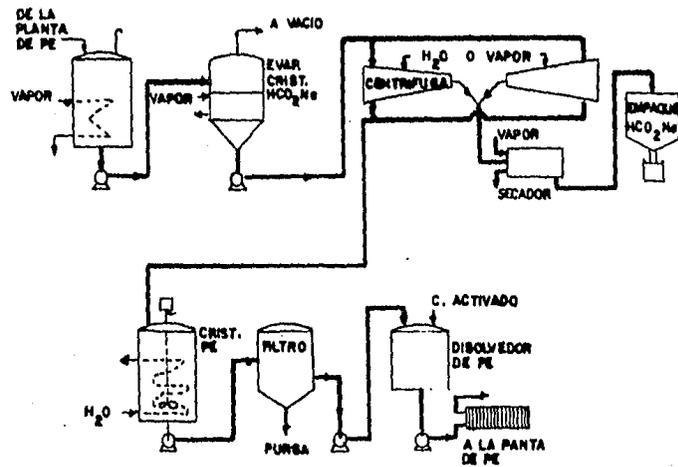


FIGURA 3

SISTEMA EXPERIMENTAL

- 1 - REACTOR
- 2.- AGITADOR MAGNETICO
- 3.- TERMOPAR
- 4.- BURETA CON ACETALDEHIDO
- 5.- BAÑO DE TEMPERATURA CTE.

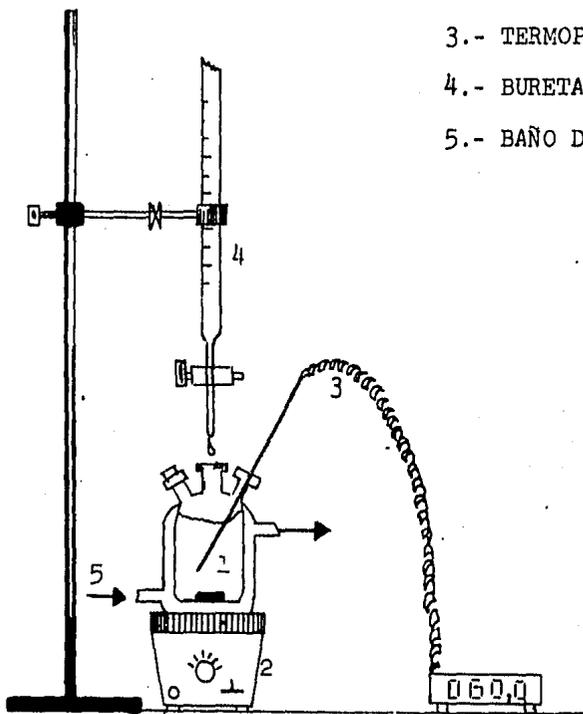


FIGURA 4

3) F:A=8:1 $T_1 = 20$ $T_2 = 50$ $t_1 = 45$ $t_2 = 60$

En donde F:A indica la relación molar de formaldehído a acetaldehído en la mezcla de reacción; T_1 es la temperatura de la primera etapa de la reacción, T_2 la de la segunda; t_1 y t_2 , son los tiempos de reacción de la primera y segunda etapas respectivamente.

Para llevar a cabo la reacción se preparaban las soluciones 3.985 M de formaldehído, 0.797 M de acetaldehído y 1.3 M de NaOH para las corridas de relación 5:1. Y 4 M de formaldehído, 0.5 M de acetaldehído y 1.3 M de NaOH en las corridas de relación F:A de 8:1.

Para las corridas efectuadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ las concentraciones de formaldehído y acetaldehído fueron de 4 M y 0.5 M respectivamente y de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue de 0.45 M.

Una vez preparadas las soluciones se colocaban en el reactor la de formaldehído y la de hidróxido de sodio o suspensión de hidróxido de calcio y se hacía pasar por la coraza del reactor el baño de agua helada midiendo la temperatura con un termopar digital inserto en una de las bocas del reactor y agitando continuamente con un plato magnético y mantenimiento un régimen de agitación alto para que los resultados no dependieran de ésta. Cuando en el reactor se alcanzaba la temperatura deseada se comenzaba a adicionar el acetaldehído gota a gota con una bureta; esto se hacía muy lentamente con el objeto de mantener su concentración muy baja para evitar que el acetaldehído sufriera la condensación al-

dólica consigo mismo y además para evitar que la temperatura se disparara pues las condensaciones aldólicas son muy exotérmicas.

Al término de la adición del acetaldehído se cerraban las válvulas del baño de agua helada y se comenzaba a circular el agua caliente del baño colora y se mantenía así durante las dos horas que tardaba la reacción de Cannizzaro. Se necesitaban como 5 minutos para que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura del baño colora.

De la mezcla de reacción se tomaban tres muestras de 10 ml cada una. La primera se tomaba al término de la adición del acetaldehído para medir la concentración de catalizador y de aldehídos totales y las dos muestras del final se utilizaban una para medir pentaeritritol y la otra para medir catalizador y aldehídos totales.

2.- Método Analítico.

Para la determinación de aldehídos se colocaban las muestras en un matraz erlenmeyer de 250 ml que contenía un exceso conocido de HCl 1 N para neutralizar todo el catalizador presente y parar así todas las condensaciones aldólicas y reacciones de Cannizzaro. Las muestras se titulaban con NaOH 1 N hasta el vire con fenolftaleína. Con esta titulación se calculaba la concentración de álcali presente en la mezcla de reacción.

Después de la titulación del catalizador, las muestras se titulaban con una solución de bisulfito de sodio (8), preparado -in situ- para evitar su oxidación, con un exceso de

H₂SO₄ agrgado a una solución de sulfito de sodio (Na₂SO₃). Posteriormente se titulaba potenciométricamente el exceso de H₂SO₄ 1 N con una solución de NaOH 1 N y se graficaban los datos de pH contra mililitros de hidróxido para determinar el punto de equivalencia. La concentración total de aldehídos (-CHO) presentes en la mezcla de reacción se calculaba a partir de esta titulación y mediante la ecuación:

$$\% \text{ aldehídos} = \frac{A * N_{\text{NaOH}} * PM_{\text{comp.}} * 100}{\text{gr. muestra} * 1000}$$

donde:

A= cantidad teórica de solución std. de NaOH necesaria para titular los 50 ml. de ácido std. menos los mililitros de NaOH std. usados para titular la muestra.

La muestra tomada al final se utilizaba para determinar pentaeritritol por el método del dibenzal (9).

Se tomaba la muestra, se colocaba en un matraz erlenmeyer de 125 ml. y se calentaba casi a ebullición; se agrgaban 15 ml de una solución 5:1 en volumen de metanol:benzaldehído y 12 ml de ácido clorhídrico concentrado; se dejaba reaccionar 15 minutos a temperatura ambiente y se colocaba la muestra después en un baño de hielo durante una hora o más. De aquí se filtraba el precipitado al vacío con un kitasato y en un shoot puesto a peso constante previamente. El filtrado se lavaba con una solución 1:1 metanol:agua. Finalmente se secaba el precipitado durante dos horas en una estufa a 60°C y se pesaba. La cantidad de pentaeritritol de la muestra se obtiene con la fórmula:

$$\text{peso \% de PE} = \frac{(W + 0.0269) * 43.59}{w}$$

donde:

W= peso del precipitado en gr.

w= peso de la muestra en gr.

0.0269= factor de corrección por solubilidad.

43.59= factor gravimétrico: (gmol de PE/gmol dibenzal)*100

PE= pentaeritritol.

CAPITULO IV

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en las diferentes corridas llevadas a cabo se muestran en la tabla 2.

Para obtener estos resultados se efectuó cada corrida por lo menos dos veces y en algunos casos hasta tres.

Si observamos los resultados y las gráficas siguientes vemos que los resultados obtenidos son bastante lógicos pues en casi todos los casos concuerdan con lo esperado.

En la tabla 2, la columna de rendimiento está definida como las moles de pentaeritritol obtenidas entre las moles de acetaldehído alimentadas. Estos rendimientos son un poco bajos sobre todo en las corridas de NaOH. Esto se puede deber a la calidad del hidróxido usado o al método de análisis utilizado para medir pentaeritritol.

En la gráfica 1 podemos ver que a mayor temperatura de la segunda etapa se obtiene mejor rendimiento, lo cual es perfectamente lógico, aunque a 80 °C se presentó el problema de la caramelización. Cabe señalar que se trazó una línea recta pues sólo se contaba con dos puntos lo que no implica que el comportamiento sea lineal.

En la gráfica 2 vemos que la relación rendimiento - temperatura no es lineal.

En el caso en que la temperatura de la primera etapa de la reacción es mayor también vemos un aumento en el rendimiento.

TABLA # 2

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL

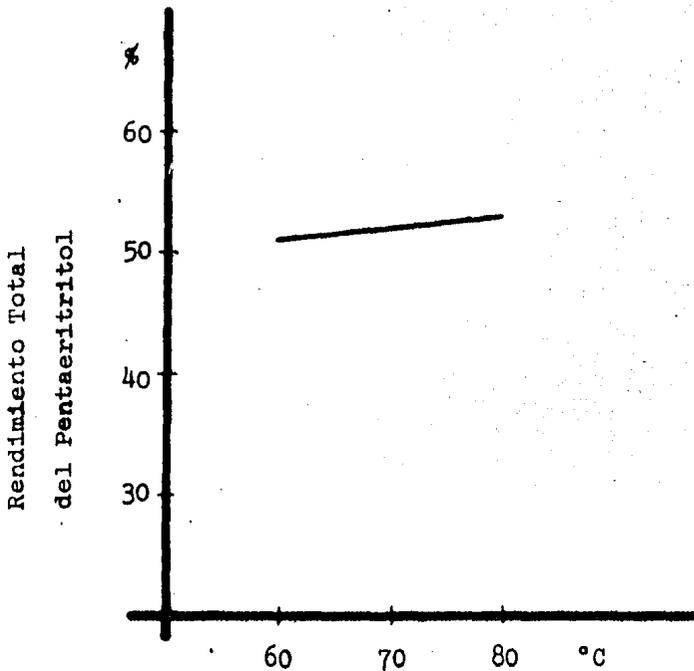
CORRIDA	CONCENTRACIONES MOLARES	INICIALES	FIN CONDENSACION	FIN CANNIZZARO	RENDIMIENTO %
1	NaOH	0.4163	0.3543	0.1121	51.1
	ALDEHIDOS TOTALES	3.9866	2.2000	0.1933	
2	NaOH	0.4163	0.3758	0.0572	52.8
	ALDEHIDOS TOTALES	3.9866	2.4100	--	
3	NaOH	0.4163	0.3087	0.0476	56.3
	ALDEHIDOS TOTALES	3.9866	1.2166	0.4833	
4	NaOH	0.4163	0.3758	0.0524	53.5
	ALDEHIDOS TOTALES	4.0000	2.5360	0.7133	
5	Ca(OH) ₂	0.1390	0.1207	0.0096	68.7
	ALDEHIDOS TOTALES	4.0000	2.7766	--	
6	Ca(OH) ₂	0.1503	0.1333	0.0238	63.1
	ALDEHIDOS TOTALES	4.0000	2.5333	--	
7	Ca(OH) ₂	0.1503	0.1428	0.0524	57.3
	ALDEHIDOS TOTALES	4.0000	2.7600	0.4166	
8	Ca(OH) ₂	0.1503	0.1237	0.0190	66.0
	ALDEHIDOS TOTALES	4.0000	1.9060	0.0566	

to del pentaeritritol (gráfica 3), usando NaOH como catalizador. Lo mismo sucede en el caso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (gráfica 4).

También un aumento en la relación formaldehído a acetaldehído provoca un aumento en el rendimiento total. (gráfica 5).

En las gráficas 6 a 9 se grafica la variación en la concentración de los reactivos con respecto al tiempo. Cabe señalar que para trazar estas gráficas se utilizó la ecuación (4) del Cap. II pues sólo se contaba con los puntos inicial y final de la curva en cada caso. Estas curvas obviamente representan una cinética de tercer orden para la reacción de Cannizzaro.

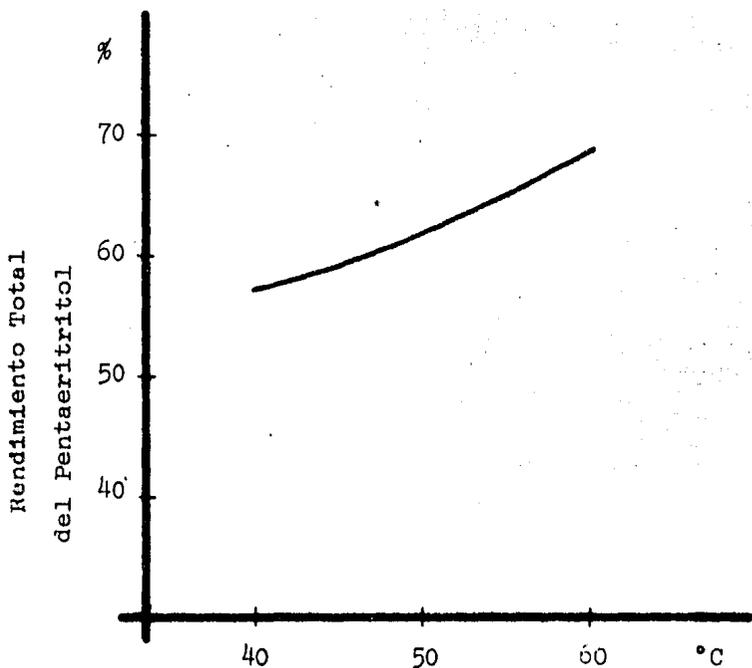
La gráfica 10 representó el efecto de la temperatura en el rendimiento total del pentaeritritol. Esta es una curva teórica obtenida mediante la solución numérica de las ecuaciones cinéticas de las reacciones (IV) y (V) del Cap. II. También se obtuvo una curva de selectividad contra tiempo mediante esta solución numérica. Ver gráfica 11.



Temperatura de la 2a. etapa de reacción

Tiempo de reacción: 2 hrs.

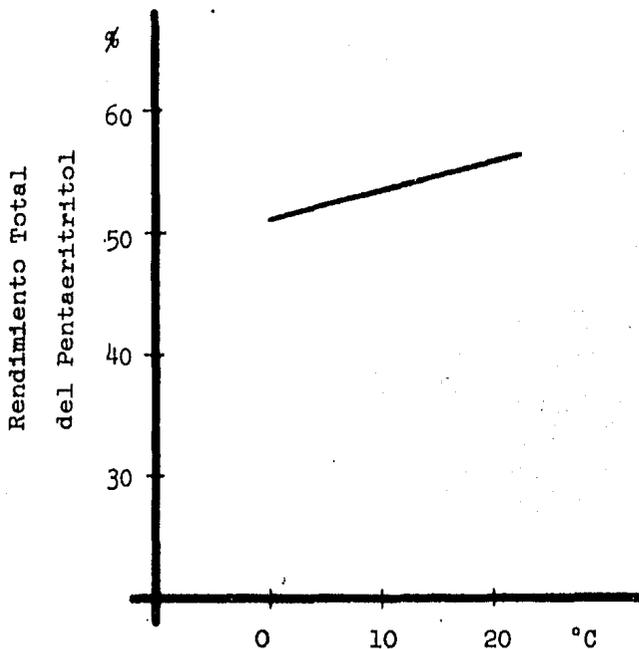
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL RENDIMIENTO TOTAL DEL PENTAERITRITOL USANDO NaOH	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 1
FACULTAD DE QUIMICA	



Temperatura de la 2a. etapa de reacción

Tiempo de reacción: 2 hrs

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL RENDIMIENTO TOTAL DEL PENTAERITRITOL USANDO $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 2
FACULTAD DE QUIMICA	

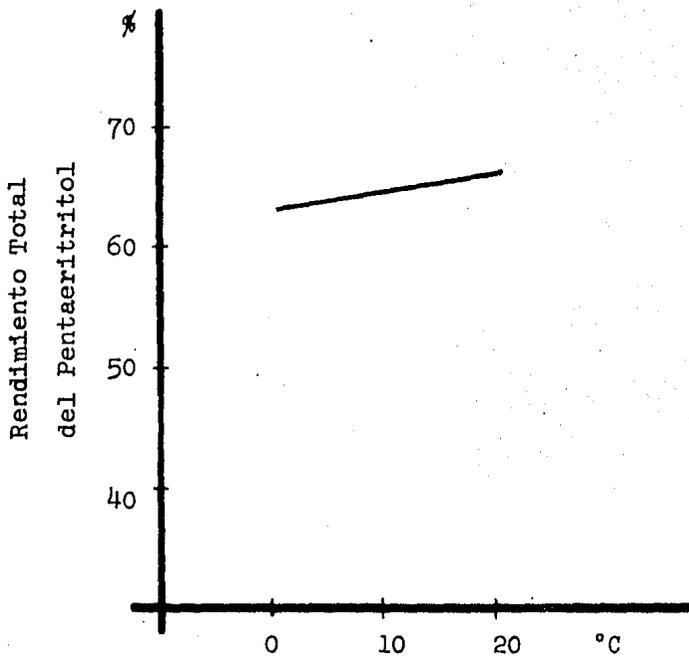


Temperatura de la 1a. etapa de reacción

Tiempo de reacción: 30 min.

Temperatura 2a. etapa: 60 °C

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA PRIMERA ETAPA DE LA REACCION EN EL RENDIMIENTO TOTAL DEL PENTAERITRITOL USANDO NaOH	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 3
FACULTAD DE QUIMICA	

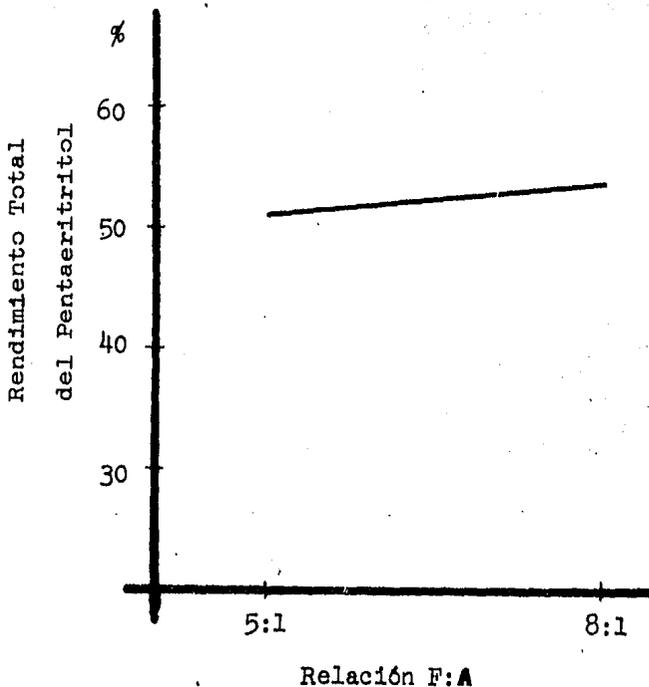


Temperatura de la 1a. etapa de la reacción

Tiempo de reacción: 45 min.

Temperatura de la 2a. etapa: 50 °C

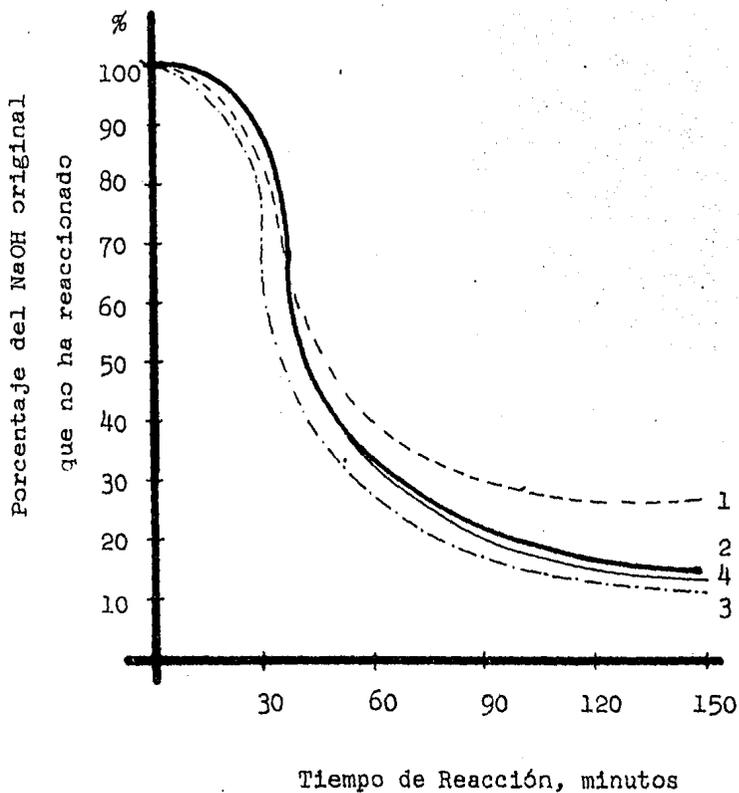
EFECTO DE LA TEMPERATURA DE LA PRIMERA ETAPA DE LA REACCION EN EL RENDIMIENTO DEL PENTAERITRITOL USANDO $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 4
FACULTAD DE QUIMICA	



Temperatura 1a. etapa: 0 °C

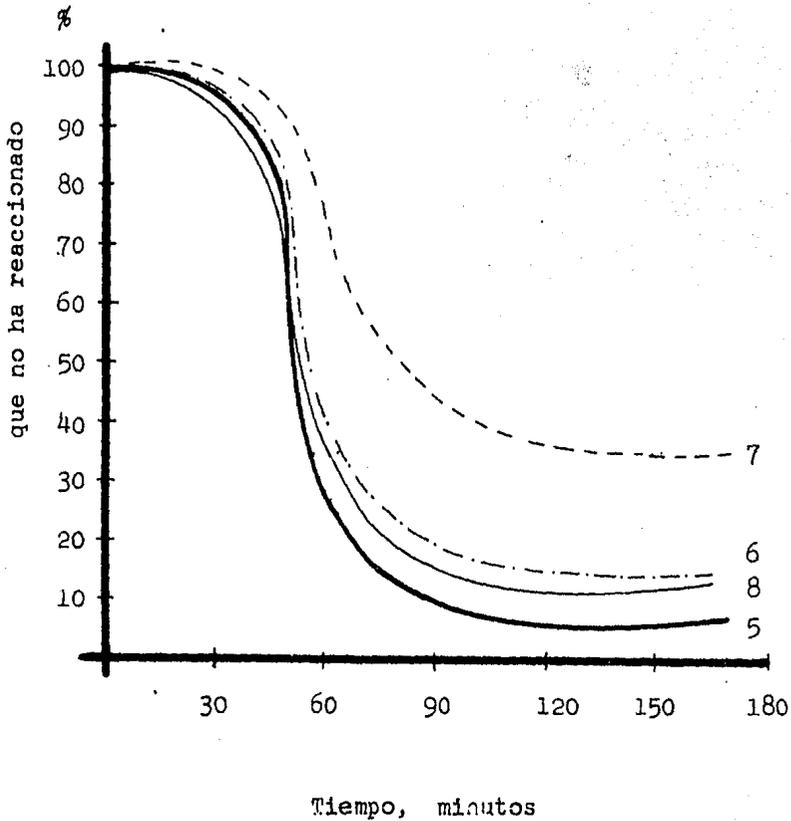
Temperatura 2a. etapa: 60 °C

EFECTO DE LA RELACION F:A EN EL RENDIMIENTO TOTAL DEL PENTAERITRITOL USANDO NaOH	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 5
FACULTAD DE QUIMICA	

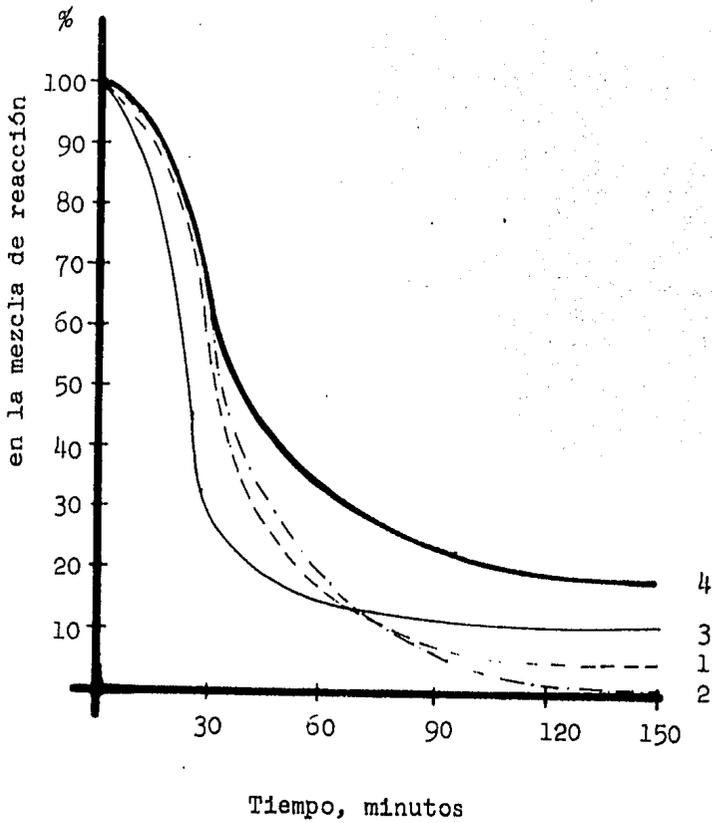


EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION EN LA CONCENTRACION DEL NaOH EN LA MEZCLA DE REACCION	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 6
FACULTAD DE QUIMICA	

Porcentaje del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ original



EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION EN LA CONCENTRACION DEL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ EN LA MEZCLA DE REACCION	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA
FACULTAD DE QUIMICA	7



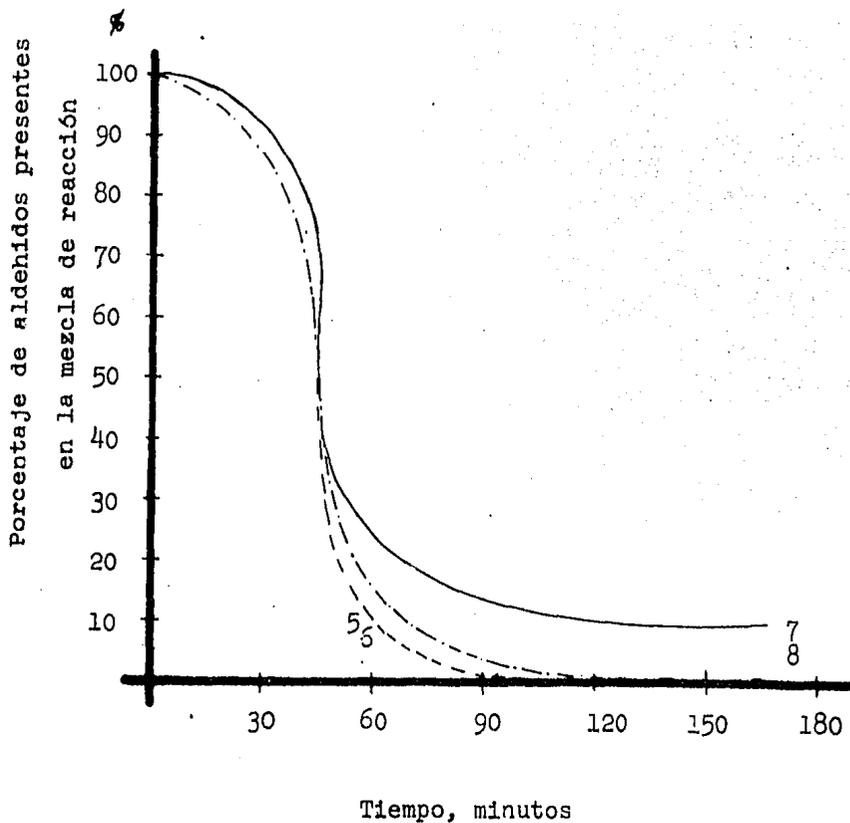
EFFECTO DEL TIEMPO DE REACCION EN LA
 CONCENTRACION DE ALDEHIDOS EN LA
 MEZCLA DE REACCION USANDO NaOH

ESTUDIO EXPERIMENTAL
 DE LA SINTESIS
 DEL PENTAERITRITOL

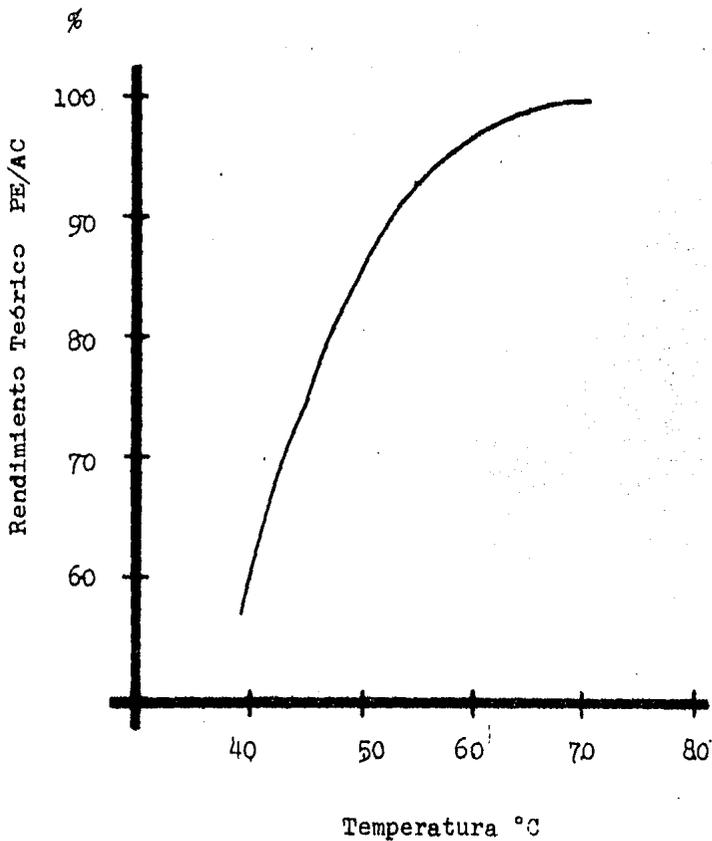
GRAFICA

8

FACULTAD DE QUIMICA

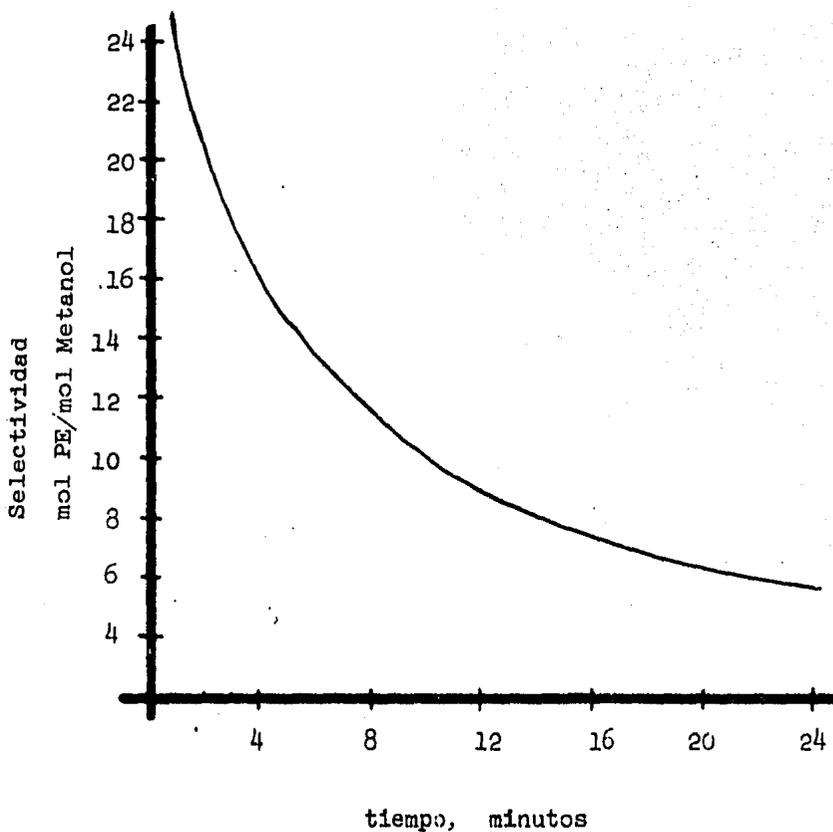


EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION EN LA CONCENTRACION DE ALDEHIDOS EN LA MEZCLA DE REACCION USANDO $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA
FACULTAD DE QUIMICA	9



tiempo de reacción constante

CURVA TEORICA. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL RENDIMIENTO DEL PENTAERITRITOL.	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 10
FACULTAD DE QUIMICA	



Temperatura = 40°C

CURVA TEORICA. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCION EN LA SELECTIVIDAD DEL PENTAERITRITOL.	
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SINTESIS DEL PENTAERITRITOL	GRAFICA 11
FACULTAD DE QUIMICA	

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Utilizando NaOH como catalizador, la temperatura más alta que se recomienda usar para evitar la caramelización del formaldehído es de 70°C, pues por encima de esta temperatura las reacciones parásitas son más rápidas que la de Cannizzaro y en unos minutos la mezcla de reacción que es transparente se enturbia y toma un color ámbar y un olor característico.

En los casos en que se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ esta temperatura máxima es de 45 °C. La diferencia de temperaturas máximas entre el NaOH y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se debe a que el segundo es un catalizador más activo que el primero. Por eso también podemos observar que los rendimientos de las pruebas efectuadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como catalizador son más altos que los de las corridas hechas con NaOH.

La única desventaja que presenta el uso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es que el cloruro de calcio producido al neutralizar la mezcla de reacción no es soluble y por consiguiente es necesario filtrarlo para separarlo de las aguas madres. En el caso del hidróxido de sodio, el formiato de sodio es mucho más soluble que el pentaeritritol y no hay problemas al separarlos por cristalización.

Para un estudio posterior se recomienda usar concentraciones mayores de catalizador ya sea NaOH ó $\text{Ca}(\text{OH})_2$. También sería interesante analizar las dos etapas de reacción a una so-

la temperatura y lo más adecuado sería utilizar un método de análisis cromatográfico en la determinación de pentaeritritol, pues es más rápido y más preciso que el método gravimétrico, y además cabe señalar que fue precisamente debido a la lentitud del método de análisis que no se podían tomar más muestras en cada corrida.

Se recomienda también montar un sistema de reacción continuo para hacer determinaciones de velocidades de reacción pues se tiene un mejor control sobre las condiciones de reacción.

Y para completar este estudio se pueden realizar estudios básicos y de proceso sobre las etapas de purificación y cristalización.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Kirk & Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology; Vol 1, pp. 778-789; New York, 1978.
- 2) Dirección de Servicios al Comercio Exterior del Instituto Mexicano de Comercio Exterior. Av. Alfonso Reyes # 30, México, D.F.
- 3) M. Salkind; H.F. Ahern; A. Albert; Pentaerythritol; Ind. Eng. Chem. 50, 1106 (1958).
- 4) M.S. Peters; C.R. Cupit; Kinetics of Pentaerythritol-production reactions; Chem. Eng. Sci.; 10, 57 (1959).
- 5) Australian Pat. 55,654 (Junio 16, 1960), F.O. Meissner; E. Hahn; W. Belitz.
- 6) U.S. Pat. 2,011,589 (Julio 8, 1932), T.R. Paterson.
- 7) U.S. Pat. 2,790,836 (Abril 30, 1957), R.C. Mitchel.
- 8) Siggia; J.G. Hanna; Quantitative Organic Analysis via Functional Groups; 4th. ed. John Wiley & Sons. 1975.
- 9) Snell & Ettore; Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis; Vol. 13; pp. 592-298; Interscience Publishers, 1971.

10) M.S. Peters; J.A. Quinn; Pentaerythritol Production Yields;
Ind. Eng. Chem. 47, 1710 (1955).