

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS



**Deshidrogenación Catalítica
del Alcohol Etilico para la
Obtención del Acido Acético**

TESIS PROFESIONAL

J. LUIS LLAGUNO MAYAUDON



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**Deshidrogenación Catalítica
del Alcohol Etilico para la
Obtención del Acido Acético**

T E S I S

Que para obtener el título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a :
JOSE LUIS LLAGUNO MAYAUDON

MEXICO, D. F.

1964

A LA MEMORIA DE MI MADRE

A LA MEMORIA DE MI HERMANO

A MI PADRE

A MIS HERMANOS

A MIS TIPOS

A CARMEN

A ALEJANDRO

AGRADEZCO LA COLABORACION DEL ING.
QUIM. ENRIQUE I. TOLSA, ASI COMO LA DEL ING. QUIM. -
PABLO H. HOPE POR LA DIRECCION Y REVISION DE ESTA -
TESIS.

C A P I T U L O S

- I.- INTRODUCCION
- II.- MATERIALES Y METODOS
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS
- V.- DISCUSION
- VI.- RESUMEN Y CONCLUSIONES
- VII.- BIBLIOGRAFIA

C A P I T U L O I

INTRODUCCION

Varios procesos catalíticos para la deshidrogenación de muchas sustancias incluyendo los alcoholes han sido propuestos y establecidos por investigadores en este campo en el que muchos factores deben ser perfectamente bien regulados para obtener resultados favorables; de los primordiales son : presión, temperatura, pureza del material por tratar, catalizador empleado y los métodos de obtención de dicho catalizador.

Uno de los objetos de este trabajo consistió en estudiar un método simple y eficiente para la obtención del ácido acético a partir de alcohol y usar catalizadores efectivos para este proceso.

El ácido acético o ácido etanoico cuya fórmula química es $\text{CH}_3 - \text{COOH}$, es un líquido incoloro con un peso molecular de 60.05, tiene un olor irritante y picante; en la práctica doméstica se le encuentra como constituyente del vinagre, en una proporción alrededor del 2 %. Cuando este ácido se encuentra en estado muy puro, se le denomina ácido acético glacial, debido a que sus cristales tienen apariencia de hielo; es extraordinariamente irritante a la piel y puede llegar a producir llagas. La función principal de este ácido es como disolvente para resinas, aceites esenciales y muchos otros compuestos. Es un ácido moderadamente activo, monobásico y su constante de disociación es $K = 1.75 \times 10^{-5}$, forma sales con la mayoría de los metales, con el plomo por ejemplo

mente corrosiva y muy poco conductora de la electricidad; pero con la adición de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico, la corriente pasa y el ácido es descompuesto en CO, CO₂ y O₂.

El ácido acético es el segundo miembro de los ácidos alifáticos y contiene por lo tanto dos carbonos, uno de los cuales integra un carboxilo; consecuente a tal estructura presenta diversas reacciones en los diferentes puntos de su molécula.

El presente trabajo se puede dividir en dos procesos :

- a).- Deshidrogenación del alcohol para obtener aldehído acético, y
- b).- Oxidación de este aldehído para rendir ácido acético como meta final.

En el primer proceso, el alcohol se deshidrogena según la siguiente reacción :



En este paso se usó un catalizador de cobre-cromo en proporciones de 99.2 partes de cobre por 0.8 partes de cromo, variando la temperatura.

En el segundo proceso el acetaldehído es oxidado :



En este paso se usó un catalizador o transportador de oxígeno : butirato de manganeso, variando la presión.

Siendo bajo el costo del alcohol industrial y fabricándo se en cantidades considerables en México y por otra parte la gran demanda del ácido acético, que en la actualidad no puede satisfacer se ya que en la República Mexicana sólo existen tres plantas que - produzcan el ácido acético; y entre las tres tienen una producción - que no es suficiente aún para saturar el mercado Mexicano; además, tomando en consideración el precio, es obvio que este se presta a una aplicación industrial remuneradora.

CAPITULO II

MATERIALES

Y

MÉTODOS

La principal materia prima de que se hizo uso en el presente trabajo, es el alcohol etílico, ya que es el punto inicial del proceso. La razón que se ha tenido para ello es la fuerte producción de mieles incristalizables provenientes de los Ingenios azucareros, gran cantidad de la cual está siendo exportada a diferentes países y otra aprovechándose para el forraje de ganado por medio de los alimentos balanceados. Por otra parte, los Ingenios azucareros cuentan con equipos de fermentación y destilación cuya capacidad no está completamente aprovechada.

Los siguientes datos pueden dar una idea de la producción de mieles incristalizables durante los años 1955, 1956, 1957, 1958; así como la producción de alcohol en los mismos años.

Durante el año de 1955 se produjeron 657,008 toneladas de mieles, de las cuales solamente 36,304 ton. se usaron para la producción de alcohol.

La producción de alcohol en ese año y con una concentración de 94-96° fue de 30,895 litros. El alcohol producido con otras graduaciones fue de 11,068,824 litros.

Las mieles producidas en el año de 1956 fueron 6,291,720 ton. de las que solo 70,231 ton. se usaron para la fabricación de alcohol.

La producción de alcohol en ese año, con una concentración de 94-96° fue de 33,066,182 litros; la de alcohol de otras graduaciones fue de 5,333,442 litros.

La cifra de mieles producidas en 1957 fue 2,475,447 ton., de las que 489,295 ton. se usaron para obtener alcohol.

La producción de alcohol fue de 39,852,277 litros con una graduación de 94-96°, y de otras graduaciones fue de 615,024 litros.

Durante el año de 1958 se produjeron mieles incristalzables por 362,554 ton., de las que 108,700 ton. solo se usaron para producir alcohol.

El alcohol producido en ese año fue de 48,684,250 litros de 94-96° y el alcohol de diferentes graduaciones fue de 2,294,886 litros.

Tanto las importaciones como las exportaciones de alcohol etílico en los años antes citados ofrecen cifras tan raquíticas que no vale la pena de mencionarlas. Sí, en cambio, se citarán las importaciones del ácido acético durante los años de 1959 y 1960.

En el año de 1959 se importaron 192,380 Kg. de ácido acético principalmente de Estados Unidos y Alemania.

La cifra alcanzada por importaciones de ácido acético en el año de 1960 fue de 570,087 Kg. siendo los Estados Unidos el principal proveedor.

Lo anteriormente expuesto expresa la gran cantidad de alcohol que se podría obtener de las maderas incristalizables, así como el considerable aumento en el consumo del ácido acético.

La pureza del alcohol o sea su porcentaje, se determina por medio de su densidad, bien sea usando la balanza de Mohr-Westphal o con el picnómetro; éste último método fue el que se usó en la determinación. Cabe también emplear el alcoholómetro de Gay Lussac, que da directamente el porcentaje en volumen de alcohol en el producto.

La acidez del alcohol, expresada en ácido acético, se valora por titulación con hidróxido de sodio centésimo normal y usando como indicador la fenolftaleína (8).

El alcohol usado en las experiencias tenía una concentración de 95 %, la que se determinó por medio del picnómetro.

Existen diferentes métodos de obtención del ácido acético, de los cuales se pueden mencionar los siguientes: "destilación seca de la madera" y "procesos de síntesis".

En el proceso de la destilación seca de la madera, el -

ácido acético puede encontrarse en forma libre, o bien como acetatos de calcio, potasio u orgánicos.

Varios procesos de síntesis se han usado para la manufactura del ácido acético entre los cuales están: a partir de etileno, de acetileno y por oxidación del alcohol etílico.

En el primero, el etileno es absorbido en ácido sulfúrico (7), de 97 %, formando ácido etil-sulfúrico el cual, por hidrólisis, forma alcohol y regenera sulfúrico. Este alcohol se oxida en doble fase para obtener el ácido acético.

A partir de acetileno la reacción se efectúa en presencia de ácido sulfúrico y sales de mercurio (Hg) , formando aldehído por la adición de agua; este aldehído se oxida mediante un catalizador y aire atmosférico.

La oxidación del alcohol se efectúa en un reactor catalítico a 430-455° C usando Ag metálica como catalizador. El aldehído se oxida con aire y como catalizador acetato de Co, y acetato de cobre, con los cuales rinde anhídrido acético y ácido acético -- (17).

Proceso de elaboración del catalizador. - Se colocan -
221 g. aproximadamente de piedra pómez desmenuzada en partícu-

de nitrato de cobre anhidratado, nitrato de cromo monohidratado y agua. La preparación de esta mezcla se hace disolviendo 545 g. de nitrato de cobre, 1 g. de nitrato crómico en 50 g. de agua - - (15).

Las partículas impregnadas son luego secadas, bien -- sea con una corriente de aire caliente o en cápsulas de porcelana -- tapadas perfectamente para evitar proyecciones y colocadas a 110° C primer, en una estufa y después en una mufla a la temperatura -- de 600°C, hasta que en la reacción cesen los vapores de óxido ní-- trico. Las partículas, ahora cubiertas con una capa de óxido de -- cobre, son colocadas dentro de la cámara catalítica y reducidas -- con una corriente de alcohol a una temperatura de más o menos -- 250°C. Esto produce unos 337 g. aproximadamente de catalizador cuya proporción debe ser observada por medio de análisis que sea de : cobre, cromo = 99.2 : 0.8.

Experimentos hechos han demostrado que un cataliza-- dor del tipo descrito tiene una duración de tres veces más que el -- catalizador cobre - plata (10). Esta gran duración del cataliza-- dor está demostrada por el hecho de que, conteniendo 3.5 % de cre-- mo y 96.5 % de cobre, puede estar en servicio durante 250 horas -- con una reducción de actividad del 30 %.

El catalizador puede contener arriba del 5 % de cromo

pero preferentemente debe contener entre 1,5 %. Siempre se tendrá en cuenta que el porcentaje del cromo se calculará como elemento y basado en el peso del cobre presente.

Proceso de elaboración del butirato de manganeso. - Se hace una solución de ácido sulfúrico en agua con una concentración aproximada de 20 %, se agrega su peso en ácido oxálico y se calienta a ebullición, agregándose poco a poco bióxido de manganeso. Cuando ya no se disuelva más y la solución conserva en suspensión algo de bióxido negro, se filtra y la solución clara se neutraliza hasta virar el anaranjado de metilo a color amarillo (15).

Por otra parte se toma cierta cantidad de ácido butírico parecida a la del sulfúrico usado en la preparación anterior y se disuelve en agua hasta obtener una solución al 10 %. Se neutraliza con carbonato de sodio hasta tener una solución clara y que no enrojece la fenolftaleína, acto seguido se filtra y se mezclan ambas soluciones. El butirato de manganeso precipita, se lava con agua, se prensa y se seca; después se pulveriza para, con ello, facilitar su disolución en el acetaldehído. Las reacciones involucradas en esta preparación son como sigue :





Este catalizador no funcionará en el caso de que no esté suficientemente puro, lo cual se logra manipulando con sumo cuidado, lavándolo abundantemente y pulverizándolo para que su superficie de contacto sea bastante grande.

Otra materia usada en el trabajo es el acetaldehído que por oxidación rinde ácido acético. Este aldehído se puede obtener en varias formas: como en el presente estudio, es decir por deshidrogenación catalítica del alcohol etílico, por oxidación catalítica del mismo, a partir de etileno y usando para su obtención el acetileno.

En la manufactura a partir de acetileno (7), la pureza de este debe ser de 99.5-99.7 %, se burbujea el acetileno continuamente a través de una suspensión de sulfato mercuríco en ácido sulfúrico de 18-25 %. La reacción es efectuada en un cambiador de calor Duriron de 15 Paig.

Considerando el calor de la reacción (11) :



y la temperatura óptima de 70-80°C, ésta debe ser mantenida por un gobierno cuidadoso del agua para los enfriadores del cambiador.

El acetaldehído al igual que una pequeña cantidad de acetileno que no reacciona (cerca del 4 %), es totalmente extraído lavando con agua saturada con salmuera. El acetileno que no reacciona es recirculado para nuevo uso y la solución de aldehído se calienta y alimenta dentro de una torre de rectificación donde sale con 99.9 % de pureza (7).

El aire es uno de los factores más importantes en este estudio, ya que su función principal es la oxidación del acetaldehído a ácido acético, además de regenerante del catalizador en la primera fase del proceso.

De la reacción :



Se obtiene la cantidad de aire requerida en México.

Altura barométrica de México	586 mm.
Temperatura del ambiente	22.5°C
Carga de la autoclave	1100 g. de acetaldehído
Catalizador	5.5 g. de butirato de Mn.
Agua	22.0 g.

Valumen de oxígeno

$$\frac{22.4 \times 295.8^\circ\text{K} \times 760 \text{ mm.}}{273 \times 586 \text{ mm.}} \times \frac{1100}{88} = 394 \text{ l.}$$

Volumen de aire

$$\frac{394}{0.2\%} = 1970 \text{ l.}$$

El agua no debe tener especificaciones de ninguna especie ya que trabaja casi exclusivamente como enfriador en las diferentes etapas del proceso en general.

Acetaldehído : determinación cualitativa. Reactivo por usar : nitrato de plata alcalino (14)

Tres gramos de este reactivo se disuelven en un poco de agua usando un matraz aforado de 100 ml., se agregan tres gramos de sosa Q.P. seguidos por 20 ml. de hidróxido de amonio concentrado, aforándose la mezcla a 100 ml.

Prueba : 10 ml. de muestra se diluyen con igual cantidad de agua en un frasco de tapón esmerilado, se adiciona 1 ml. de reactivo alcalino y se deja reposar en un lugar oscuro durante una hora, se filtra y se agrega ácido nítrico con unas gotas de ácido clorhídrico. El precipitado de cloruro de plata indica que no hay reducción en la sal de plata y en consecuencia una cantidad depreciable de aldehído en la muestra.

La determinación cuantitativa de acetaldehído se puede

En un matraz Erlenmeyer se colocan 50 ml. de clorhidrato de hidroxilamina neutra al azul de bromo-fenol. Se pesa en una balanza analítica y se obtiene la lectura P_1 . Después se toma en un tubo de ensaye una muestra de acetaldehído y se agrega al matraz, se vuelve a pesar y se obtiene la lectura P_2 . La diferencia de $P_2 - P_1$ representa el peso de la muestra, la cual se procede a titular con hidróxido de sodio 0.5 N y usando como indicador acetato de bromo-fenol; la coloración varía de amarillo a verde.

El método de la fuchina es el siguiente :

Reactivo : Alcohol libre de aldehído.

En un matraz de destilación se colocan 1500 ml. de alcohol de 95 % y se le agregan 25 g de NaOH; toda la mezcla se destila, dejando unos 100 a 150 ml. de residuo aproximadamente. A este destilado se le agregan 2.5 g. de clorhidrato de metafenileno diamina, colocando todo en una matraz con refrigerante a reflujo y en baño maría; después de calentar un rato se procede a destilar unos 200 ml. separando los primeros 100 ml. y guardando los segundos en un frasco de tapón esmerilado para su uso.

Se disuelven 0.5 g. de fuchina en 500 ml. de agua, se agregan 5 g. de SO_2 disuelto en agua (100 ml. de agua saturada con SO_2 a $20^{\circ}C$ contiene 11.29 g. de SO_2 , a $15^{\circ}C$ contiene 13.5 G). La determinación se efectúa con una solución 0.1 N de yodo (1 ml. =

0.0017 g. SO_2).

La solución de fuchina se afara a 1000 ml. y se deja reposar hasta que quede completamente incolora. Esta solución mantiene su concentración solo unos cuantos días.

Solución tipo de acetaldehído. - Cinco gramos de aldehído amoniacal son purificados por extracciones repetidas con éter; con todo y éter se muele en un mortero dejándola decantar. La sal se seca con aire y después se coloca en un desecador sobre ácido sulfúrico concentrado. Se disuelve 1.386 g. de la sal en 50 ml. de alcohol de 95 % y se le agregan 22.7 ml. de solución normal y alcohólica de ácido sulfúrico (49.04 g. de H_2SO_4 se llevan a 1000 ml. con alcohol de 95 %). La sal, se lleva a 100 ml. con alcohol de 95 %. Para compensar el sulfato de amonio precipitado se agrega 0.8 ml. de alcohol, se deja reposar toda la noche y se filtra 100 ml. de este reactivo contienen 1 ml. de etanal.

Reactivo tipo : 2 ml. de la solución anterior se diluyen con una solución al 50 % de alcohol hasta 100 ml. (1 ml. = 0.0002 g. de acetaldehído).

Procedimiento : 10 ml. de la solución de alcohol libre de aldehído se diluyen con 50 % ml. de aldehído libre de alcohol -- 50 % en volumen), se agregan 25 ml. de la fuchina decolorada y la mezcla se deja reposar durante 10 minutos a 15°C . La solución se

compara colorimétricamente bien sea usando tubos de Nessler o con colorímetro (14).

Determinación cuantitativa del ácido acético. - El examen cuantitativo del ácido acético se efectúa por medio de titulación y haciendo uso de hidróxido de sodio 0.1 N.

Para concentraciones mayores del 79 % se puede hacer uso del punto de congelación del ácido, teniéndose un error aproximado del 0.075 %, tomando en consideración que el ácido se encuentre libre de anhídrido acético. La tabla # 1 representa la concentración del ácido acético con relación a su punto de congelación.

T A B L A 0 1 (7)

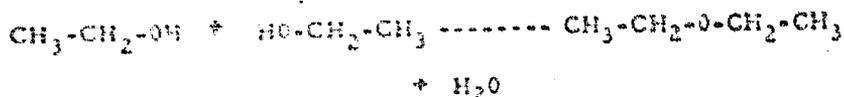
Temperatura de congelación del ácido acético .

% de ácido acético	Temperatura en °C
100.00	16.70
99.60	15.65
98.50	14.00
97.30	11.55
94.50	7.10
90.10	4.30
88.70	0.50
88.00	1.05
80.00	7.40
79.50	8.10

C A P I T U L O I I I

P A R T E
EXPERIMENTAL.

La molécula de etanol sujeta a condiciones reguladas de temperatura, tiene posibilidad de sufrir una serie de reacciones que se consideran en la siguiente forma :



La dirección que toma la reacción (10), es función no solamente de la temperatura, sino de la actividad catalítica del material de contacto empleado. La alúmina dirige preferentemente hacia la deshidratación, en cambio los metales del grupo II la dirigen hacia los fenómenos de deshidrogenación; sin embargo, no dejan de efectuarse diversas reacciones probables, sobre todo la formación de etileno cuyo problema debe enfocarse cuidadosamente a fin de obtener los rendimientos óptimos en acetaldehído.

Los estudios que se han realizado sobre la acción catalítica de diversos cuerpos sobre la velocidad y la dirección de la reacción son numerosos pero el que interesa a este proyecto se puede resumir en la siguiente :

Sabatier y Senderens (1), encontraron que los alcoho-

los se oxidan a través de cobre -

reducida a 100°C , forman aldehído y liberan hidrógeno.

En los ensayos, los varios catalizadores : cobre y cobre plata sobre tierra de infusorios, cobre-plata sobre piedra pómez y plata sobre una rejilla o tela de cobre. La deshidrogenación que mejor resultado dió fue la efectuada con cobre-plata sobre piedra pómez a una temperatura de $100-150^{\circ}\text{C}$, el principal producto es el aldehído. La cantidad de oxígeno consumido es menor que la requerida teóricamente por la oxidación externa. La función del oxígeno del aire es eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador, combiniándose con él y formando agua.

Descripción del aparato usado en la deshidrogenación.

En un equipo como el que se exhibe en la figura # 1, consistente en una pequeña caldera de fierro (1°) (12.7 cm. de diámetro por 25.4 cm. de altura), llena de etanol y calentada eléctricamente con gobierno termostático, el alcohol se calienta a 100°C , para lo que se requiere que la presión se eleve a 31 psig. Esta caldera alimenta una cámara catalítica (3°) (tubo de fierro de 5.15 cm. de diámetro por 50 cm. de altura), calentada eléctricamente y regulada por medio de un termostato. La temperatura se regula mediante el termostato (Parlow), $250-275^{\circ}\text{C}$, y por medio de una llave se admite mayor o menor cantidad de vapores de alcohol. Estos vapores pasan antes a un precalentador (2°), (tubo de fierro de 5.15 cm. de diámetro por 50 cm. de altura y tendido en la

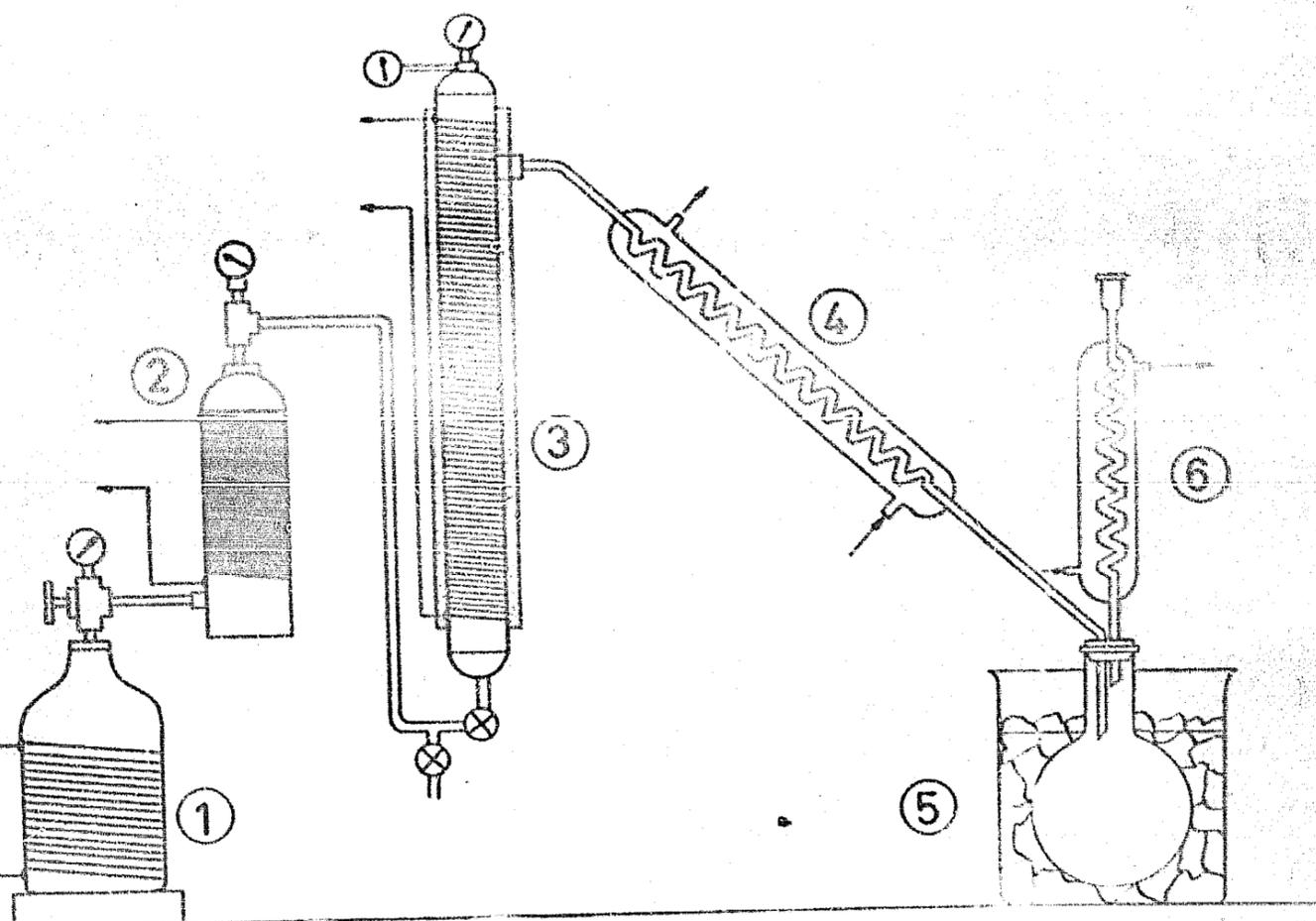


FIGURA 1

parte interior una lámina de fierro en forma de mamparas para -- que los vapores de alcohol tengan mayor superficie de calefacción). -- que se encuentra entre la caldera de alcohol y la cámara catalítica en donde adquiere la temperatura de trabajo. Enseguida de la cámara de catalisis se encuentra un refrigerante (4°) que tiene como objeto condensar los vapores que vienen del reactor. Después de que estos pasan por el condensador llegan hasta un matraz de fondo redondo (5°) cuya capacidad es de un litro, el cual está enfriado con hielo seco con el objeto de mantener el condensador a una baja temperatura; así mismo se conecta al matraz un segundo refrigerante (6°) que trabaja con salmuera para evitar que los gases arrastren vapores de acetaldehído.

La reacción efectuada en la cámara catalítica rinde -- los siguientes productos : acetaldehído, etileno, metano y alcohol no transformado, amén de una cantidad regular de hidrógeno de -- una pureza bastante elevada. La observación de la operación se efectúa en forma analítica y los resultados se encuentran en el capítulo correspondiente.

Una vez terminada la reacción (12 horas), se procede a analizar el condensado para lo cual se obtienen muestras del matraz, determinándose las cantidades de alcohol, agua y aldehído.

Una vez terminado el análisis se destila el condensado ca

lentado a baño maría, para lo cual se coloca al matraz una columna de rectificación (ésta se hizo uso de un aoxhlet en cuyo interior se colocan bolas de vidrio, de las que surven para empaque), esta columna está comunicada con un refrigerante que trabaja con salmuera en lugar de agua con objeto de que haya mayor refrijo.

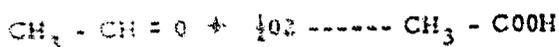
El recipiente en donde se recoge el aldehído para está enfriado con hielo seco para evitar su vaporización y éste se guarda en un frasco de boca esmerilada tapándolo y teniéndolo listo para ser usado en el siguiente proceso que tiene a ser la fase de la obtención práctica del ácido acético, producto que es la meta final de este trabajo.

Transformación del acetaldehído en ácido acético

La transformación del acetaldehído en ácido acético es una reacción de óxidación en la que se emplea un catalizador adecuado. Según [18] se usa en esta reacción el acetato de manganeso que funciona como un transportador de oxígeno, el que actúa sobre el aldehído oxigenándolo y obteniéndose el ácido correspondiente. Las reacciones probables son las siguientes :



Sumando estas reacciones se tiene :



Como se ve al sumar estas reacciones (10), el manganeso desaparece y por ello se le consideraba un catalizador. Sin embargo el mecanismo parece ser el más exacto en vista de que el aldehído anhídrido no reacciona en lo absoluto en este estado (18) y precisa una cierta cantidad de humedad para desencadenar la reacción cuyas fórmulas anteriores exigen la presencia de esta sustancia para el buen éxito de la oxidación, aunque al final ésta también desaparezca de la suma ecuacional, por lo que también se le considerara un catalizador necesario.

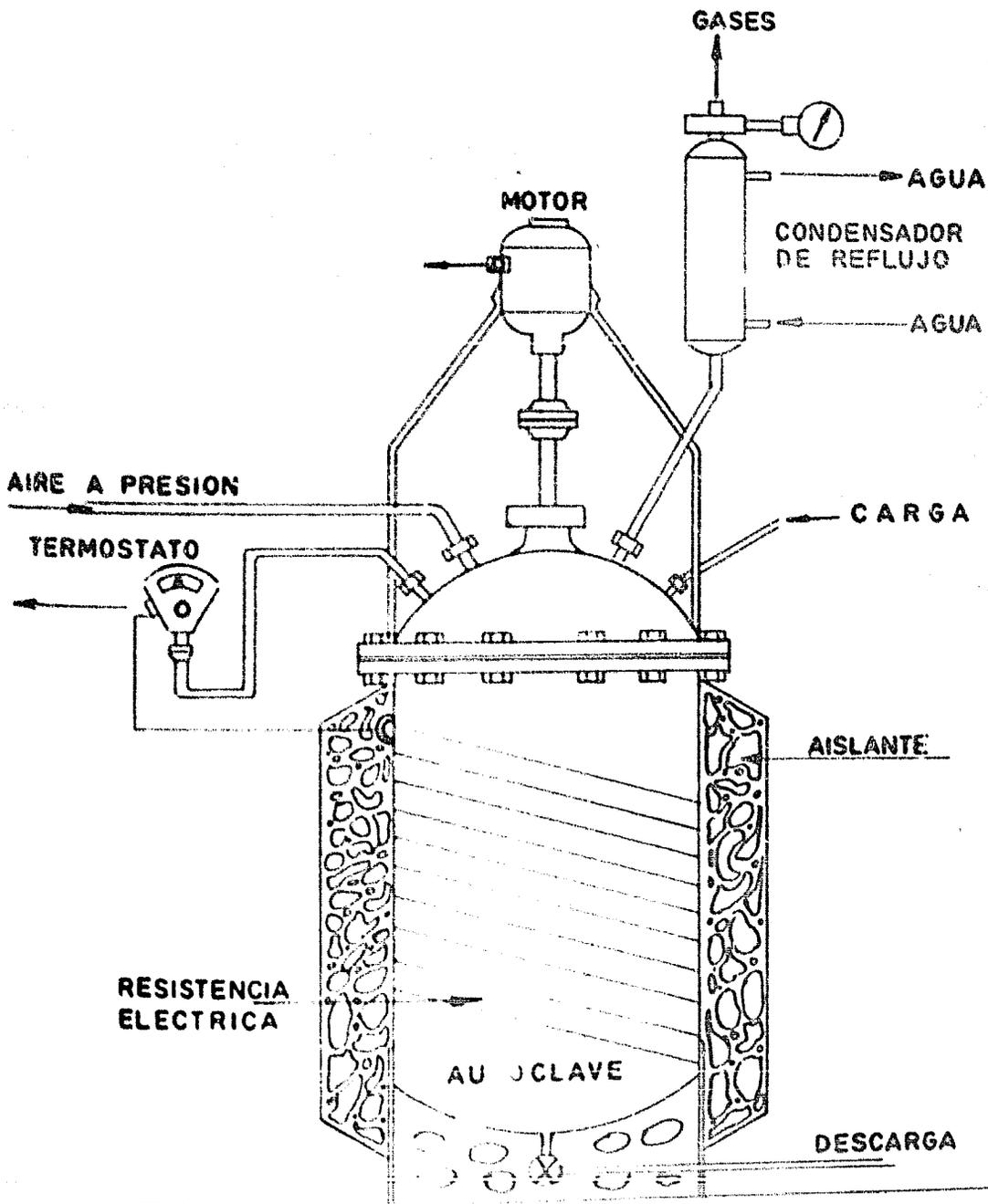
Por otra parte, el trabajo efectuado en la oxidación del aldehído en forma catalítica se desarrolló haciendo uso de butirato de manganeso en lugar de acetato de manganeso; principalmente se escogió aquel por dos razones :

- a). - Su mayor solubilidad en acetaldehído.
- b). - Como punto de comparación en efectividad con respecto al acetato de manganeso.

Descripción del aparato usado en la oxidación.

El experimento se efectuó en una autoclave (figura 72)

de acero inoxidable, con un volumen de 100 ml. y una capacidad de presión de 10 - -



cm. de diámetro con 35 cm. de altura. Estaba provista de mecanismo de agitación turbulenta, calentador eléctrico termostáticamente gobernado y además un limitador de presión interior a 10 atmósferas con interruptor eléctrico en la admisión de aire. Este limitador atravesaba una trampa de salmuera que condensaba a reflujo el aldehído. Precisa este aditamento para evitar pérdidas de consideración de la materia prima, a pesar de lo cual los resultados no fueron cuantitativos como se podrá observar en el cuadro experimental.

La temperatura de operación fue de 120°C en cada uno de los experimentos y la presión varió desde la atmosférica hasta 6 atmósferas respectivamente en las 7 experiencias efectuadas. El calentamiento debe ser previo a la entrada de aire a fin de destruir el ácido peracético (7) cuya acumulación es peligrosa por ser extraordinariamente explosivo.

Como la cantidad de acetaldehído obtenida en las experiencias del primer proceso no fue suficiente para trabajar con ella en la obtención de ácido acético se tuvo que adquirir en el mercado lo suficiente para iniciar el estudio de la oxidación. El acetaldehído que se usó tenía una pureza de 94 % existiendo en él como impurezas : alcohol etílico, agua, anhídrido acético y trazas de ácido acético.

CAPITULO IV

RESULTADOS

En este capítulo están incluidos los resultados así como las determinaciones analíticas de las materias primas que se usaron en las diferentes etapas del proceso completo.

La tabla # 1 expresa los resultados obtenidos durante las experiencias efectuadas en el primer paso del proceso (deshidrogenación del alcohol etílico).

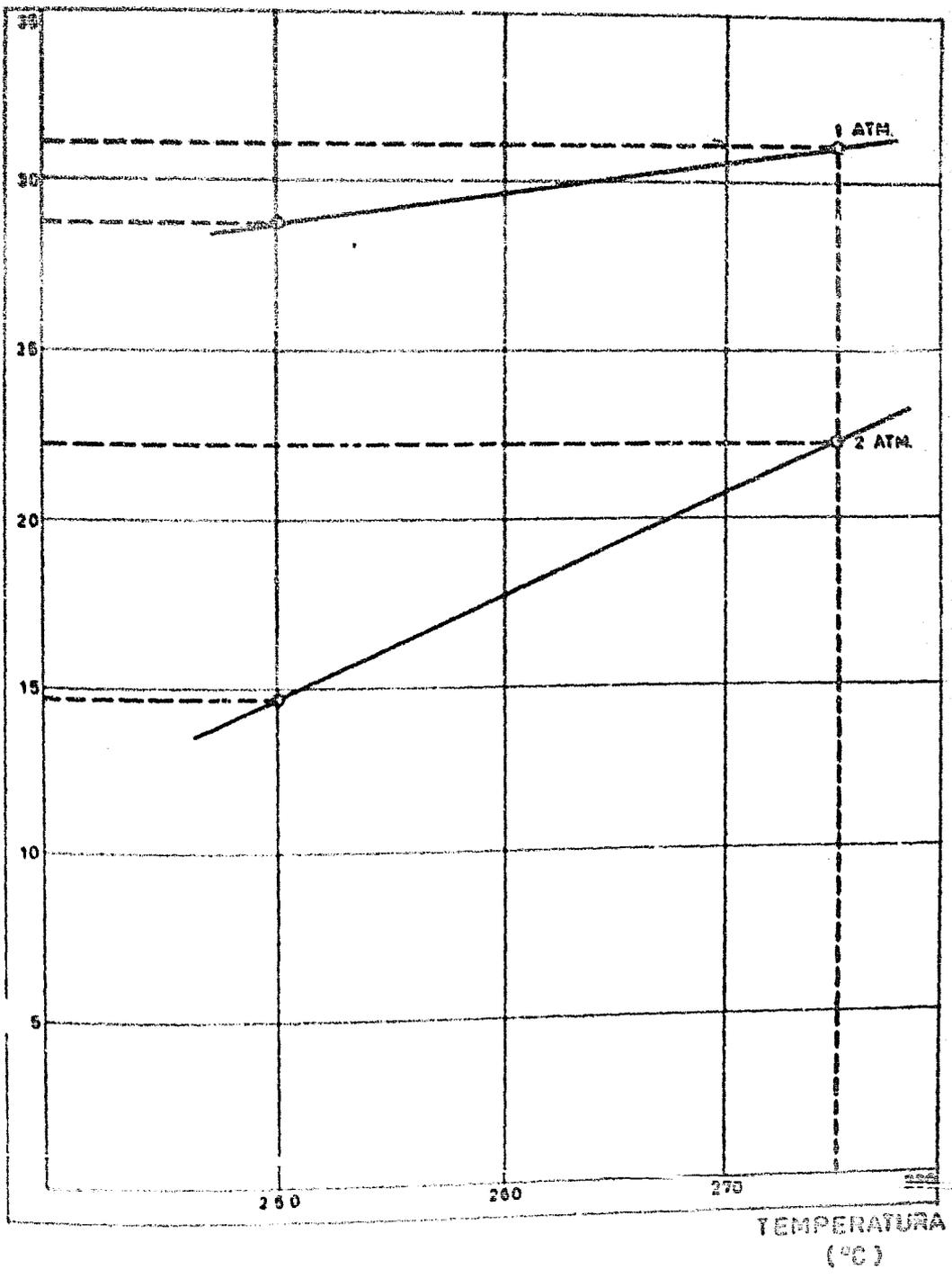
T A B L A # 1

Experimento No.	1	2	3	4
Alcohol en g.	500	500	500	500
Tiempo de horas	12	12	12	12
Temperatura en °C	250	250	275	275
Presión en at.	1	2	1	2
Condensado en g.	487	492	476.5	488.5
Agua del destilado g.	31.5	32.2	43.2	32.6
Acetaldehído en g.	140.3	73.1	148.6	108.6
Etanol contenido	315.2	386.7	293.7	347.3

Para observar mejor el efecto de variaciones de presión y temperatura en la cámara catalítica, estos resultados quedan demostrados en la gráfica # 1.

La tabla # 2 expresa los resultados obtenidos en el segundo paso del proceso (oxidación de acetaldehído).

ETANAL
(%)



TEMPERATURA
(°C)

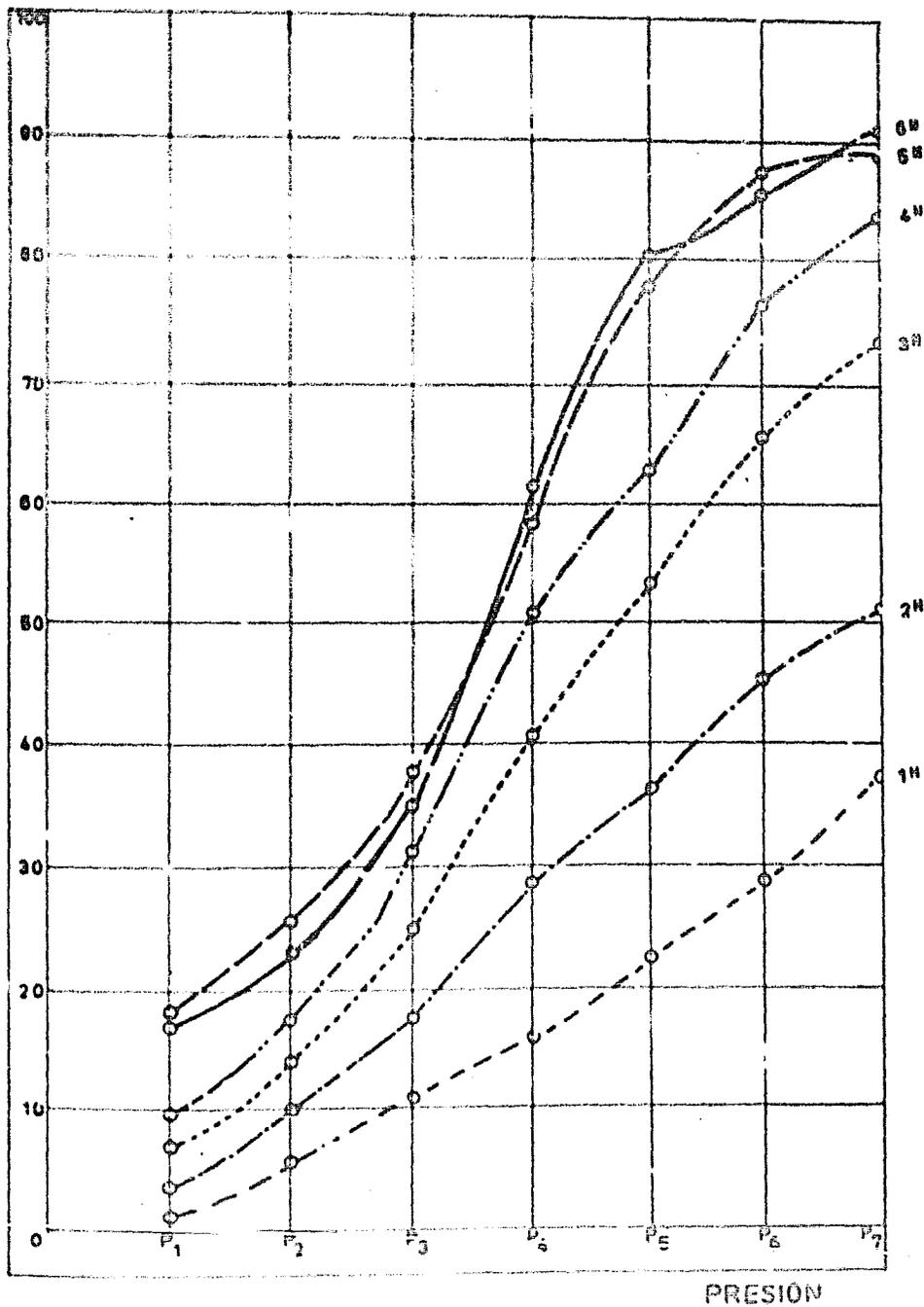
T A B L A # 2

Exp. No.	Presión en at.	Temp. °C	Carga en g.	Tiempo en horas					
				1	2	3	4	5	6
1	atm.	120	1100	2	6.1	7.5	10.2	17.6	40.7
2	1	120	1100	6.3	10.2	14.6	17.5	23.0	25.0
3	1	120	1100	10.0	10.1	25.3	31.6	35.8	37.4
4	3	120	1100	15.9	20.8	41.1	50.6	59.6	60.5
5	4	120	1100	22.0	36.3	53.5	63.2	79.5	80.5
6	5	120	1100	29.2	45.6	65.7	76.8	86.7	88.0
7	6	120	1100	37.6	51.2	73.6	84.3	89.2	90.3

El conjunto de las siete experiencias de la tabla # 2 se puede expresar en las gráficas 2 y 3 .

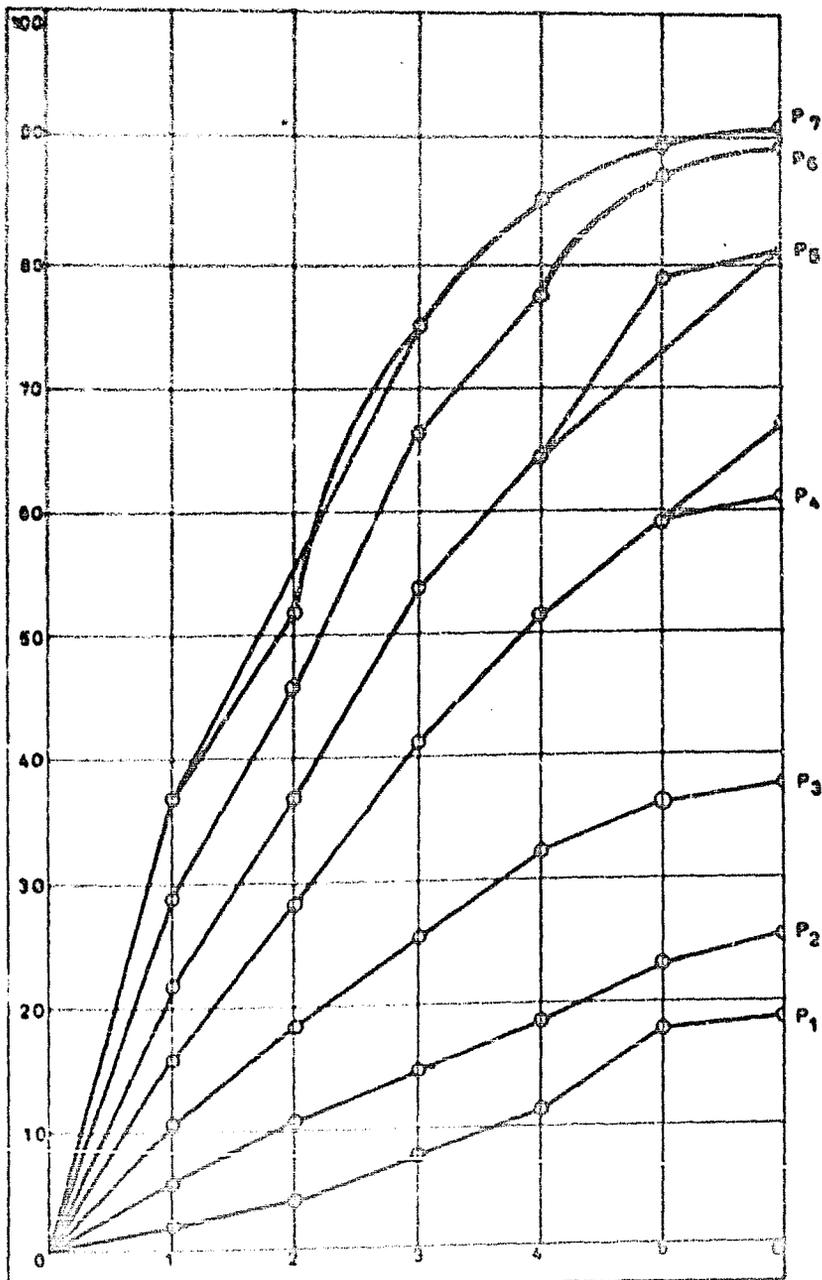
oxidación del aldehido

ACIDO
ACETICO
(%)



oxidación del aldehido

% ACIDO
ACETICO



C A P I T U L O V

D I S C U S I O N

En este capítulo se estudian las ventajas y desventajas del trabajo dividido en dos procesos :

Primer proceso. - Una de las ventajas principales de éste es que se parte de una materia prima cuyo costo es bajo, (alcohol obtenible de la fermentación de las mieles incristalizables de los Ingenios azucareros), los rendimientos son lo bastante aceptables para obtener un costo de aldehído bueno; lógico es decir que las pérdidas en acetaldehído se multiplicarían ligando ambas reacciones, es decir que el aldehído no tuviera contacto absoluto con la atmósfera, pasando de ser producto obtenible a materia prima inmediata y continua.

Tanto la presión como la temperatura no ofrecen mayores obstáculos siendo que las dos no son muy elevadas y por tanto el peligro de algún accidente en los momentos de operación sería en grado mínimo.

Los tiempos de operación no son muy grandes; y aun-- que no se experimentó más de doce horas debido en forma primordial a cálculos de costos que exigían como límite ese tiempo, parece ser que aún trabajando más tiempo los rendimientos no se elevan en más de 1%.

Otra de las ventajas es la fuerte cantidad de hidrógeno de una concentración tal que no se necesitaría de un equipo muy --

complicado para su purificación total.

Entre las desventajas del proceso se tiene el hecho de que aunque en una escala pequeña se obtienen productos interesantes = dios que imparifican el acetaldehído.

Otra de las desventajas que se tuvo en la experimentación fue la difícil preparación del catalizador, para el cual que si no estaba lo suficientemente puro la reacción se efectuaba con un decremento muy elevado del rendimiento, así que prácticamente no había de hidrogenar, y para solucionar se pudo conseguir mejorando la cantidad de hidrógeno = purificado.

Segundo proceso. - Reacción de Grignard la reacción parte de este trabajo se ha efectuado con el catalizador en forma de H_2 haciendo este proceso se presentan algunas ventajas sobre la hidrogenación en primer término, los reactivos que se utilizan son bastante baratos, se pudo conseguir en la labor = purificado.

Aunque la presión a la que se tuvo que trabajar es un poco elevada por el carácter de la temperatura es relativamente baja = purificado.

cesitándose para su completa concentración de una columna empacada en la que se rectifica hasta concentraciones deseadas.

Una de las situaciones más ventajosas que se presentan en la oxidación del aldehído es que, variando ligeramente las condiciones de trabajo, se puede obtener el anhídrido acético cuya demanda en el mercado industrial, para diferentes síntesis orgánicas, es muy elevada.

Como desventajas principales se tienen por ejemplo : - el equipo especial para soportar las presiones y corrosión que pudiera causar el ácido peracético y productos intermedios siendo este equipo de costo elevado por el precio de los materiales.

Un problema que debe enfocarse cuidadosamente es la formación del ácido peracético ya que éste, además de ser sumamente explosivo, es extraordinariamente corrosivo. Se sugiere, para evitar lo primero, el calentamiento del acetaldehído antes de dar entrada al aire de oxidación. Para evitar la corrosión debe usarse un material resistente como el acero inoxidable tipo 316" - ya que, según (13), es de bastante buena aceptación.

CAPITULO VI

RESUMEN

Y

CONCLUSIONES

1.- En el primer reactor la reacción principal es la --
obtención del aldehído acético o hidrógeno; sin embargo, hay reac-
ciones secundarias que dan varios compuestos como : metil etílico,
agua, etileno, y ácido acético.

2.- La conversión por paso aumenta o disminuye según
sea la temperatura, como lo demuestra la gráfica respectiva.

3.- Los rendimientos de acetaldehído decrecen por mo-
tivos de envenenamiento del catalizador, el cual se regenera agre-
gando una corta cantidad de aire para oxidarlo.

4.- Los mejores resultados para el primer proceso se
tuvieron trabajando a una presión de una atmósfera y a la tempera-
tura de 275°C.

5.- Las primeras tentativas del trabajo no tuvieron --
éxito debido a varias razones :

a).- Las partículas del medio donde se suspen-
de el catalizador (piedra pómez), estaban muy pequeñas y ofre-
cían dificultad al paso de los vapores de alcohol, originando el --
arrastre del catalizador.

b).- La temperatura no era constante, presen-
tando dificultades la regulación de la misma.

c). - En el equipo había fugas que provocaban pérdidas tanto de alcohol como de acetaldehído.

d). - La falta de refrigeración ocasionaba el arrastre del acetaldehído por el hidrógeno. Esto se observó por el fuerte olor a manzanas que existía; y momentáneamente se resolvió pasando el hidrógeno por dos lavadores con agua fría para retener el acetaldehído; pero finalmente el enfriamiento se hizo con salmuera.

6. - Según se puede observar en la gráfica # 1 hay una tendencia al decremento del rendimiento con el aumento de la presión, por lo que es deseable trabajar a la presión ambiente o menor, de no ser por la difícil condensación del aldehído que presenta un punto de ebullición muy bajo.

7. - Para la oxidación del aldehído, la cantidad de butirato de manganeso que mejor resultado dió es de 0.5 % del peso del aldehído que se use; además la solubilidad de éste, con respecto al acetato de manganeso, es mayor en el etanal, aumentando con ello la superficie de contacto entre el catalizador y el compuesto.

8. - Por medio de una destilación se puede purificar el ácido acético del catalizador y del aldehído no transformado. Además la regeneración del butirato de manganeso se puede efectuar hirviéndolo con una solución de ácido butírico.

9.- Las curvas de las gráficas # 2 y # 3, demuestran -
el aumento del rendimiento a mayor presión y temperatura cons- -
tante y siendo el tiempo razonablemente corto (seis horas).

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

1. - Chemical Abstract, dehydrogenation of alcohols to aldehydes in presence of air, 37, 5370, (1943).
2. - Edwards A. and Otto C., Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 10, 225, (1938).
3. - Hall D. and Marshall C. (to Eastman Kodak, Co.), Patente Americana 2367501, (enero 16 de 1945).
4. - Hodgman C., Wester R., and Wallace C., Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland Ohio, (1953).
5. - International Critical Tables, 4-5, Mc Graw Hill Co. Inc. New York, (1954).
6. - Jacobs M., The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, Interscience Publishers 527-30, -- New York (1944).
7. - Othmerk, Encyclopedia of Chemical Technology, - The Interscience Encyclopedia Inc. 53-69 New York, (1956).
8. - Orozco F., Análisis Cuantitativo, Edit. Porrua, - 266, México, (1949).
9. - Partridge E., Acetic acid and Cellulose acetate in the U.S.A., Ind. Eng. Chem., 23, 483, New York (1931).

- 10.- Paul H., Fundamental Principles of Catalysis, E. M. M. E. T. T., 1, New York, (1934).
- 11.- Pauling L., Nature of Chemical Bond, Cornell - University press, New York, (1945).
- 12.- Perelman N., Oxidación del alcohol por un sistema electrolítico, Tesis, E.N.C.Q., México, (1943).
- 13.- Perry J., Chemical Engineering Handbook, Mc - Graw Hill Book Co. Inc., New York, (1950).
- 14.- Scott S., Standard Methods for Analysis, The Mc Millan Co., 2, 2139, New York, (1956).
- 15.- Vogel A., Practical Organic Chemistry, Langmans Green and Co., New York, (1954).
- 16.- Ufer H. and Reppe W. (to I. G. Farbenind). Pa tente Alemana 705273, (20 de marzo de 1941).
- 17.- Weissberger A., Physical Methods of Organic - - Chemistry, Interscience Publishers Inc. 1, New York, (1949).
- 18.- Young C. and Young M., (to Carbide and Carbon Chemical Co.). Patente Americana 1977750, (octubre 23 de - - 1934).