

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“RECUPERACION DE PIRIDINA A PARTIR DE LAS AGUAS MADRES DE EPOXIDO CRUDO”

T E S I S
Que para obtener el titulo de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a n :
DARIO MAURO SANTIAGO ORTIZ
RAMON URIBE RODRIGUEZ

México, D. F.

322
1975



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.

Tesis
TAS. _____
AÑO _____
FECHA 1975
PROC. H-1

BA 315



QUIM



QUIMIA

PRESIDENTE: Prof. Ruffo Pérez Pliego
VOCAL: Prof. Juan Bosco Boue
SECRETARIO: Prof. José L. Padilla de Alba
1er. SUPLENTE: Prof. Luis E. Miramontes Cárdenas
2do. SUPLENTE: Prof. Guillermo Alcayde Lacorte

Sitio donde se desarrolló el tema:

PROTEX, S. A.

Sustentantes:

Darío Mauro Santiago Ortiz
Ramón Uribe Rodríguez

Asesor del tema:

Ing. Juan Bosco Boue

Supervisor técnico:

Ing. Jorge Sánchez

A mis padres
Jesús y Consuelo
con eterna gratitud y cariño

A mi esposa
Ana María
con infinito amor

A mis hermanos
Jesús, Víctor, Antonio, Luis,
Rogelio, Elva, Rosalinda,
Anastasia y Esther

Con nuestro agradecimiento
y respeto a

Ing. Juan Bosco Boue
Quim. Ruffo Pérez Pliego
Ing. Jorge Sánchez

INDICE DE CAPITULOS

	Página
CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO II GENERALIDADES	8
CAPITULO III EXPERIMENTACION Y TECNICA DE LABORATORIO	22
CAPITULO IV DESCRIPCION DEL EQUIPO	27
CAPITULO V DESCRIPCION DE LA TECNICA	33
CAPITULO VI CONTROL DE CALIDAD	43
CAPITULO VII SEGURIDAD EN EL MANEJO	50
CAPITULO VIII BALANCE ECONOMICO	53
CAPITULO IX CONCLUSIONES	59
CAPITULO X BIBLIOGRAFIA	61

CAPITULO I

INTRODUCCION

La cabeza de negro (dioscorea mexicana) adquirió --- gran popularidad hace varios años porque en su rizoma se encontró materia prima para la obtención de la cortisona. Esta se descubrió originalmente en la corteza adrenal y posteriormente se sintetizó a partir de los ácidos biliares. Sin embargo, por no ser suficiente la materia prima, los investigadores fijaron su atención en una planta africana llamada - estrofento (*Strophantus sarmentosus*). Después buscaron ---- otras en América y encontraron de gran utilidad la dioscorea mexicana. Posteriormente se encontró que la dioscorea compo sita o barbasco era superior a la anterior, por lo que res-- pecta a su contenido de substancia activa. Se le encuentra en Poza Rica, Orizaba, Atoyac y los Tuxtles, Ver., en la Me-- sa de San Diego, Pue., en Tuxtepec, Cosamaloapan, Yavea y -- Ubero, Oax., San Joaquín y Salto de Agua, Chis., y en Macus-- pana, Tab. Su área de vegetación se extiende hasta Guatema-

la. En México se han encontrado 67 tipos de dioscoreas, algunas de las cuales tienen raíces comestibles.

Los investigadores han fijado su atención en otras dioscoreas, particularmente la floribunda y la spiculiflora, ambas del sur de México. En la actualidad se están haciendo cultivos de estas especies en Glenn Dale, Maryland, en Veracruz y Guatemala. Las dioscoreas son hierbas o arbustos con tallos herbáceos trepadores que arrancan de grandes raíces tuberosas o de rizomas nudosos.

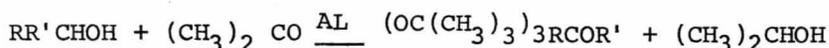
Su origen botánico es: *Derris Elliptica* y *Derris malaccensis*. Sus hojas son anchas, frecuentemente acorazonadas y reticuladas palmeadas, variando desde simples hasta compuestas. Las flores son pequeñas, dioicas, regulares, con un perianto que hace las veces de cáliz, con seis lóbulos, seis estambres y un ovario de tres cavidades. Generalmente el fruto es una cápsula triangular, membranosa o alada, que contiene semillas aladas. El rizoma es horizontal, leñoso y lleno de nudos, alargado frecuentemente comprimido, encorvado y ramificado, a menudo partido en piezas de longitud y grosor variables, llevando por debajo proyecciones laterales modulares diseminadas, con raicillas fuertes y filiformes o restos espinosos de raíces que quedan en depresiones circulares; por encima tiene cicatrices deprimidas de tallos

y porciones flexibles y retorcidas de los tallos aéreos; por el exterior muestra un color pardo mediano, un poco escamoso; fractura muy coriácea y breve; la superficie de la fractura es blanca-amarillenta o naranja-amarillenta clara, con numerosos haces leñosos amarillentos diseminados; su olor es indiferenciado, su sabor amiláceo, insípido y acre.

En la raíz se encuentran originalmente la diosina -- (que posteriormente pasa a diosgenina), otras geninas, ceras, grasas, aceites, taninos, terpenos, celulosa y materia orgánica. La raíz, después de ser sometida a un proceso de extracción, el extracto hidrolizado con ácido y el producto sometido a extracción nuevamente da la diosgenina. Este fue aislado por primera vez por investigadores japoneses y caracterizada por Marker en 1940, teniendo una doble ligadura entre el carbono 5 y el 6. Por medio de acetólisis a 200°C da el derivado no saturado (diacetato de pseudodiosgenina), que por oxidación con CrO_3 da el 16-dehidropregnenolón, con una cadena lateral de 2 carbonos y 2 dobles ligaduras, una entre el carbono 5 y el 6 y otra entre el 16 y 17.

La doble ligadura conjugada con el grupo carbonilo - puede ser hidrogenada selectivamente dando acetato de pregnenolón que, por hidrólisis, da la pregnenolona, la cual a su vez, por una oxidación de Oppenauer da la progesterona; como

sabemos, la reacción de Oppenauer para la oxidación de los -
alcoholes secundarios con terbutóxido de aluminio, es especí-
fica para el grupo hidróxido y encuentra una aplicación espe-
cial en la oxidación de alcoholes no saturados. Es una reac-
ción de equilibrio en la cual una cetona alifática inferior-
como la cetona es aceptor de hidrógeno y se usa en gran exce-
so para completar la reacción

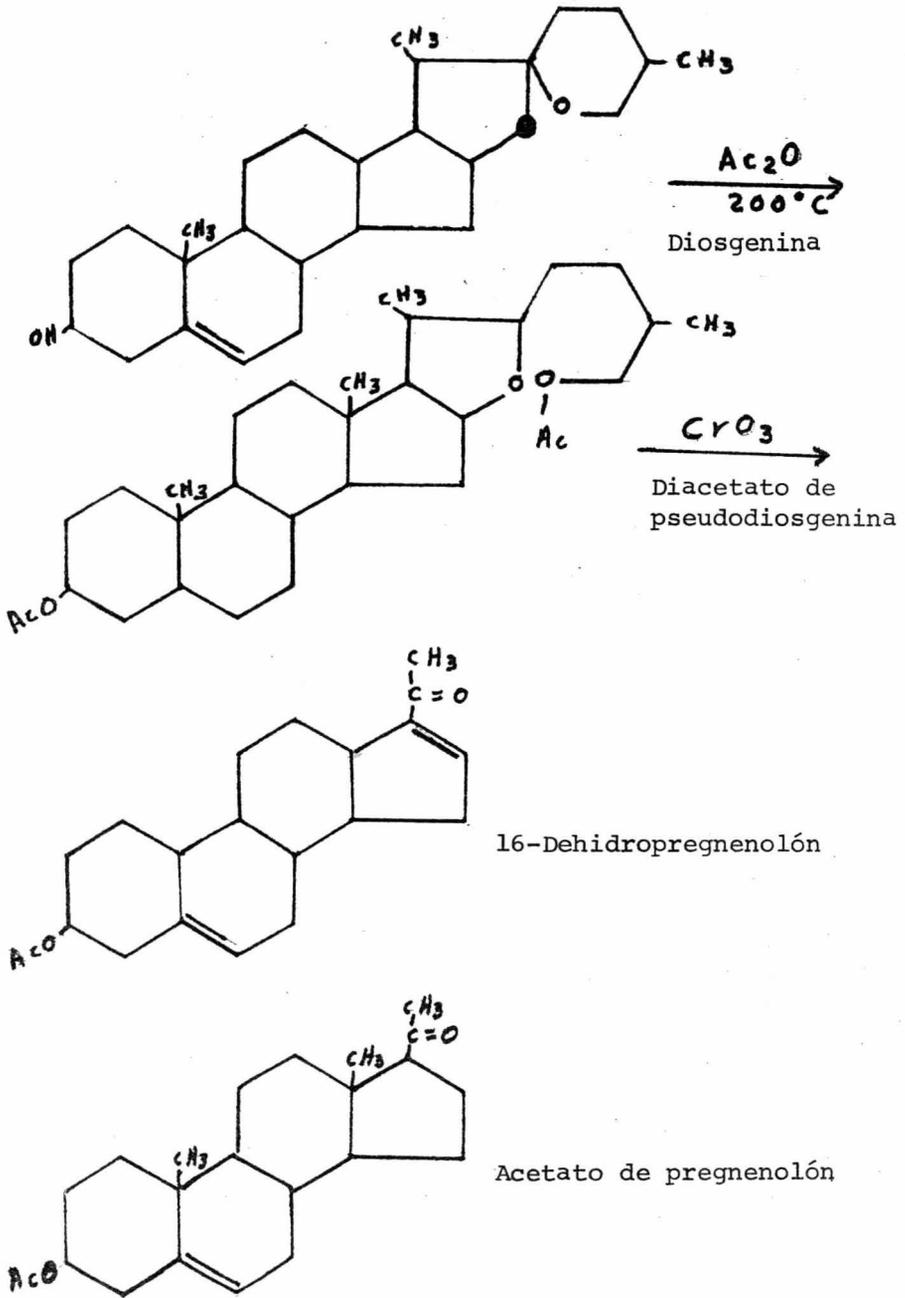


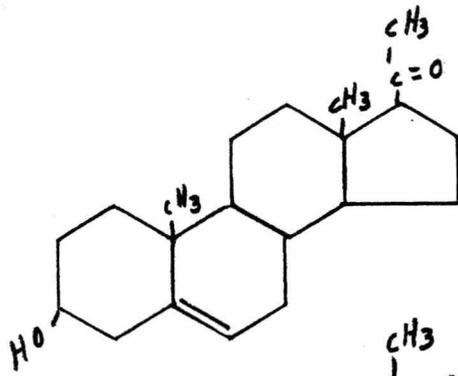
Las metilalquilcetonas se forman por la oxidación de sales -
de amonio o de metales alcalinos de ácidos grasos con peróxi-
do de hidrógeno para producir β -cetoácidos que por descarbo-
xilación dan la cetona. El 16-dehidropregnenolón con clorhi-
drato de hidroxilamina da la oxima, que es el punto de parti-
da para la obtención del D.H.A., M.D.A., la metiltestostero-
na, etc. Por último, este mismo 16-D, al ser sometido a la
acción de un peróxido, une a la molécula, entre los carbonos
16 y 17, un oxígeno, dando el epóxido crudo que puede encon-
trarse en parte como alcohol (saponificado) y en parte como
acetato. Para garantizar su total conversión a acetato es -
necesario someterlo a una reacetilación en presencia de anhi-
drido acético. Es en este paso en donde se obtienen las ---
aguas de lavado que serán ^{LD HLT. P.T. N/A} el tema del presente trabajo. Des-
pués de la filtración del producto se recibe una mezcla de -

11111 55 77

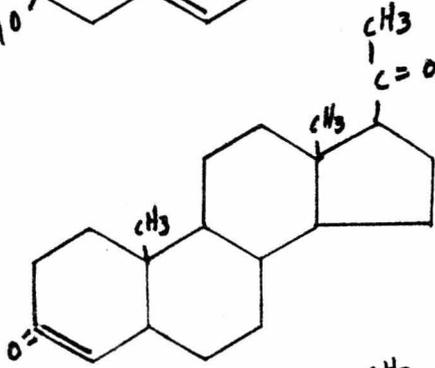
agua, piridina y ácido acético. La piridina presente, aunque en concentración muy baja (7 a 8% en volumen), vale la pena de recuperarse dado su alto costo y las dificultades que presenta su importación. Este estudio tiene por objeto establecer la recuperación de la piridina en la forma más económica y sencilla posible, tratando de llegar a un producto que llene las especificaciones del que se recibe como nuevo.

Queremos hacer notar que el porcentaje potencial de piridina, picolina y otras bases piridínicas recuperables en el proceso de coquificación, es muy pequeño. Aproximadamente 3% de la hulla extraída en los Estados Unidos es convertido en coque; esta cantidad viene determinada por la industria del acero. El volumen resultante de la producción de bases piridínicas puede aumentarse algo por una recuperación más eficiente. Las limitaciones son de tal naturaleza que imposibilitan la expansión industrial en gran escala a base de la piridina o picolina procedentes de los hornos de coque. "El único remedio para esta situación es acudir a otra fuente; por esta y otras razones se han buscado muchos caminos para la síntesis de la piridina y derivados, y estas investigaciones han conducido al descubrimiento de procedimientos de Síntesis en Escala Industrial".

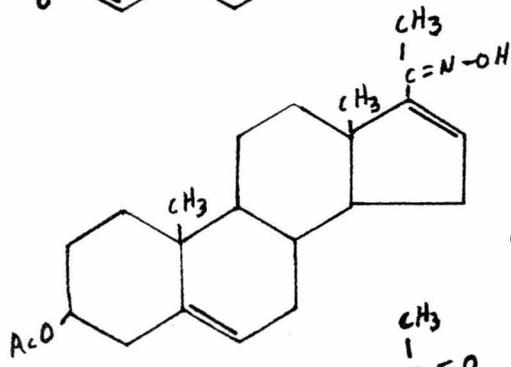




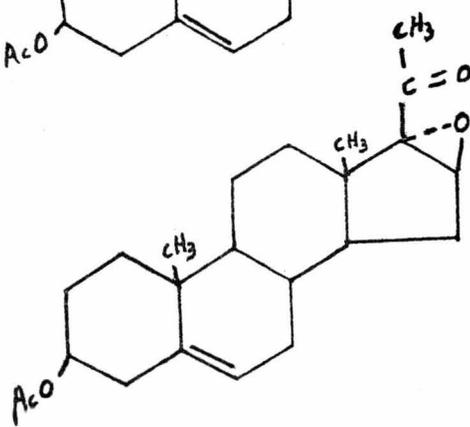
Pregnenolona



Progesterona



Oxima



Acetato de eoxi-pregnenolón

CAPITULO II

GENERALIDADES

La piridina es la primera de una serie de bases homólogas que se encuentran en la brea de hulla y en el alquitrán. Fue descubierta por Anderson en el año de 1846. Posee un extraordinario poder disolvente para la mayoría de las sustancias orgánicas e inorgánicas, de donde derivan sus principales aplicaciones.

Los homólogos de la piridina reciben nombres especiales según el número de átomos de carbono que se encuentran en las cadenas laterales, independientemente de la forma y número de éstas:

- $C_5 H_5 N$: piridina
- $C_6 H_7 N$: picolinas
- $C_7 H_9 N$: lutidinas
- $C_8 H_{11} N$: colidinas
- $C_9 H_{13} N$: pervolinas

$C_{10}H_{15}N$: coridinas

$C_{11}H_{17}N$: rubidinas

$C_{12}H_{19}N$: viridinas

Los productos de hidrogenación total en el núcleo piridínico se nombran intercalando la sílaba pe después de la primera sílaba.

Así, la piridina origina la piperidina, la picolinagenera la pipercolina y la lutidina da lugar a la lupetidina.

PROPIEDADES DE LA PIRIDINA

La piridina es un líquido claro, casi incoloro, con un olor fuerte, persistente y desagradable, que si no es manejado adecuadamente, puede causar una seria intoxicación; - más adelante veremos los cuidados que se deben tener en su - manejo.

Dyson ha emitido la atractiva hipótesis de que los - olores se pueden explicar científicamente sobre la base de - movimientos vibratorios de las moléculas, o sea, por la mutación de Raman. Si las moléculas con frecuencia Raman dentro del rango de sensación ósmica entran en contacto con el aparato olfatorio, la sensación es de olor y el tipo de éste depende de la mutación de Raman. De acuerdo a esta hipótesis,

la sensación olfatoria, tal como la visión y el oído, dependen de una longitud de onda y de una vibración. A continuación se cita la escala de Raman, en la que la piridina ocupa el lugar último.

Mutación de Raman	Tipo de olor
1700	Aldehídos y cetonas
1800	Esteres aldehídicos de terpenos
1900	Cloruros de ácidos
2100	Acetileno
2300	Hidrocarburos aromáticos clorinados
2500	Mercaptanos
2700	Eteres
2800	Hidrocarburos alifáticos más altos
3000	Hidrocarburos aromáticos
3200	Heterocíclicos y bases amínicas
3300	Piridina, pirrol, etc.

Su densidad es 0.982 g/cc a 20°C (8.20 lb/gal a 68°F).

El punto de ebullición, a 760 mm de Hg, es de 115-116°C.

Peso molecular: 79.10 g/mol g., constituida por ----
75.9% (en peso) de carbono, 17.7% de nitrógeno y 6.4% de hi-

dróg. no.

Punto de inflamación: 20°C (68°F), aproximadamente.

Temperatura de autoignición: 573.8°C (1065°F).

Solubilidad: es miscible con el agua en todas proporciones, aunque se separa de la solución con un exceso de sosa. Es también miscible en alcohol, éter, benceno, cloroformo, ácidos grasos y la mayoría de los solventes orgánicos. A continuación se cita una lista de solubilidades de algunos compuestos inorgánicos en la piridina:

Soluto	Temp. en °C	% Mol. Soluto
Zr Cl ₄	19	6.77
Cu Cl ₂	18.8	13.1
AgI	10	0.034
	121	2.81
Pr Cl ₃	15	0.68
Nd Cl ₃	15	0.568
Li Cl	15	12.0
	100	20.8
K Cl	10	0.00
K I	119	0.0524

Basado en esto se usa como solvente en las industrias de pintura, hule y esteroides así como en química analítica. Se ha empleado también como antiséptico y germicida

así como para desnaturalizar el alcohol.

Constante de disolución: 2.3×10^{-9}

Conductividad eléctrica a 18°C: 6.8×10^{-8} mhos/cm

Indice de refracción: 1.50919 a 21°C

Constante crioscópica k_f : 4.97, que corresponde al descenso molal para un soluto normal en solución diluida en el solvente, deducida de los datos del punto de congelación.

Temperatura crítica: 344°C

Presión crítica: 60 atmósferas

Viscosidad relativa (respecto al agua): a 25°C; ----
0.995.

Calor específico: de 0 a 20°C: 0.395 cal/ g °C

Calor de solución: 2,121 cal por mol de soluto, en dilución infinita.

Calor de vaporización: 107.4 cal/g a 114°C

Calor de combustión: 660 Kcal/mol

Calor de absorción de la piridina por la sílice: ---
14.4 cal/g

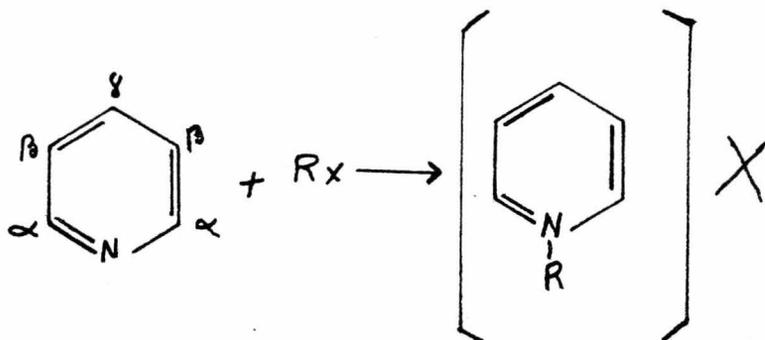
Tensión superficial: 38.0 dinas/cm a 20°C

Toxicidad: la piridina se considera como tóxica. En tiempos anteriores se le usó como inhalante para calmar el asma. En los gatos causa enfisema con bronquitis crónica.

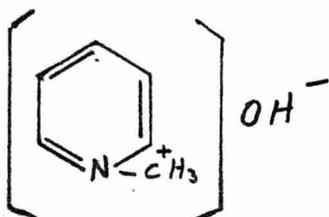
La piridina es isotérica con el benceno y el pirano.

Tiene definidas características aromáticas: se puede halogenar, sulfonar, y hasta cierto punto nitrar. Tiene además -- las propiedades de una amina terciaria.

Así, con haluros de alquilo da la sal de amonio cuaternaria, conocida como sal alquilpiridínica.



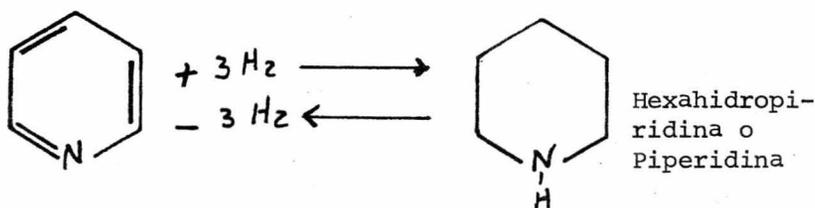
El hidróxido de la N-metilpiridina es un líquido --- fuertemente alcalino, no volátil, capaz de producir una acción semejante a la del curare. Ha sido aislado del extracto del cangrejo; aparece en la orina después de fumar o de -



haber ingerido café, formado probablemente por descarboxilación de la trigonelina. Las sales más altas alquilpiridínicas corresponden a las cuaternarias de tipo "zephiran", las que resultan excelentes germicidas. Se está usando el cloruro de cetilpiridina como antiséptico. Es un polvo blanco, -

cristalino que se presenta con una molécula de agua de cristalización. Es relativamente no tóxico. En ausencia de suero es activa a una dilución de 1 a 650,000 y en presencia de suero al 10% es activa a una dilución de 1 a 11,500. Concentraciones tan bajas como 0.03 resultan efectivas para la preservación de soluciones de gelatina y sucrosa.

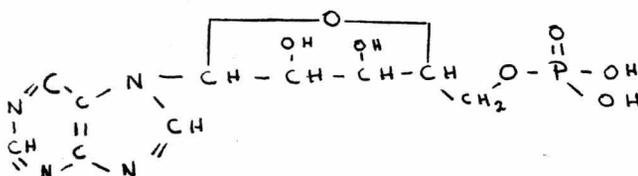
La piridina, al hidrogenarse, hace desaparecer los -dobles enlaces:



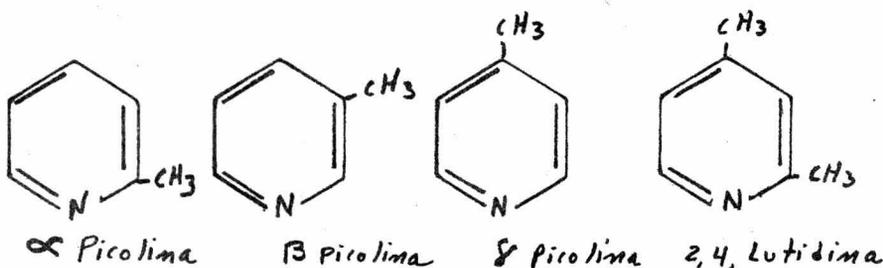
Se mezclan 20 g de piridina con 150 g de alcohol absoluto y se calientan a reflujo, en baño de vapor. Después se agregan lentamente 75 g de sodio metálico que, con el alcohol, precipita el alcoholato de sodio. Consumido el sodio, se enfría la solución, se añade el mismo volumen de agua y se destila el alcohol. El destilado lleva la mayoría de la piperidina. Se neutraliza con HCl, se destila el alcohol y se evapora a sequedad, quedando el producto como clorhidrato. Cristalizando el alcohol se obtiene el clorhidrato puro y -- cristalino, que se puede liberar con potasa. Tiene un olor característico a potasa y pimienta. Se punto de ebullición-

es 106°C, la densidad de 0.8603 g/cc y es miscible en agua - en todas proporciones. Posee todas las características de - una amina secundaria.

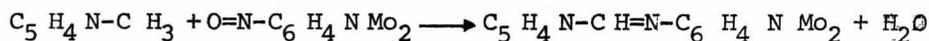
La piridina con adenosina, oxiclорuro de fósforo, al -cohol absoluto y éter absoluto da el ácido adenílico (C₁₀H₄ O₇ N₅P con P.M. de 347.2).



Los homólogos más altos de la piridina son semejan-- tes a los del benceno.



Si la piridina tiene un grupo -CH₂-substituido en la posición α o β , el grupo metilo es activo y reacciona, por- ejemplo, con compuestos aldehídicos y nitrosos.



Una reacción base para estimar el anillo de la piridina es mediante el tratamiento con bromuro de cianógeno. Reacciona después con una amina y desarrolla un derivado de glutaconaldehído de color intenso.

Los reactivos de enlace son anilina, con sensibilidad de 1 ppm, acetofonona, bencidina, naftilamina, p-metilaminofenol y p-aminoacetatofenona. Esta es conocida como reacción de Koenig.

El acetato de fierro aumenta la sensibilidad. La luz es un factor de peso en la reacción, sobre todo si la amina es de alto peso molecular. Un sistema de dos fases de alcohol-agua da gran incremento a la sensibilidad con bencidina, para ayudar al desarrollo del color. Esta reacción se ha aplicado a la determinación de piridina y compuestos relacionados.

La piridina, precipitada como silicomolibdato de amonio, se disuelve y se reduce a azul de metilo con sulfito y glicina, en solución alcalina. Los álcalis fuertes dan color café en presencia de cloroformo. No hay interferencia de piperadina, quinaldina, pirroles y otros homólogos. Al añadir a la piridina una solución de sal de cobre y después solución de tiocianato precipita $\text{Cu} (\text{C}_5 \text{H}_5 \text{N})_2 (\text{CNS})_2$. Este

complejo resulta difícil de extraer con cloroformo para hacer su estimación. Por ello se desarrolla con ácido barbitúrico para lecturas fluorométricas o nefelométricas con ácido fosfotungstínico y se lee en ácido sulfúrico a 255 milimicrones en la región ultravioleta. Puede existir presencia de homólogos.

La preparación más importante en el laboratorio de la colidina, la 2,4,6-trimetilpiridina (punto de ebullición de 172°C) o colidina por antonomasia, se efectúa mediante la síntesis de Hantzsch.

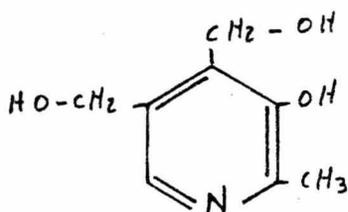
Otra colidina interesante es la 2-etil, 5-metilpiridina, producto constante y característico de la deshidrogenación de los alcaloides de los grupos de la solanina y la veratrina.

Entre los homólogos de la piperidina se encuentran substancias sumamente tóxicas como los alcaloides venenosos de la cicuta (*conium maculatum*). En dicha planta se hallanconiinas, coniceinas y conhidrinas.

Otro alcaloide importante derivado de la piridina es la nicotina del tabaco (α - (β -piridil) N metilpirrolidina- $(C_{10} H_{14} N_2$ con P.M. de 162.3).

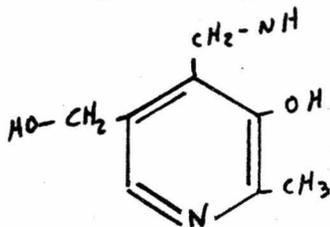
Un alcaloide muy próximo a la nicotina, tanto en su estructura química como en sus propiedades farmacológicas es la anabasina de *Anabasis aphylla*, producto en que el núcleo de N-metilpirrolidina de la nicotina está sustentado por un anillo de piperidina combinado en posición α , por lo tanto, se trata de una α (β -piridil) piperidina.

Uno de los derivados naturales más importantes de la piridina es la adermina, vitamina B₆ o piridoxina, descubierta por R. Kuhn en 1939.

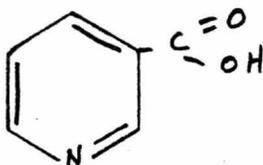


Se trata de una piridina con un metilo en 2, un oxhidrilo fenólico en 3 y dos grupos de alcohol primario en 4 y 5. La vitamina B₆ es otro de los componentes del complejo hidrosoluble B. En 1945, el propio Kuhn encontró que los animales alimentados con adermina excretan una sustancia mucho más activa que la que estimó como verdadera vitamina, mientras que la que hasta entonces había considerado como vitamina B₆ pasaba a ser una precursora o provitamina. La nueva sustancia difería de la anterior por tener uno de los OH alcohóli-

cos substituido por un NH₂.

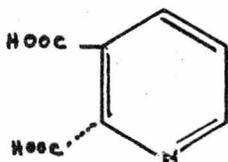


Los tres ácidos piridinmonocarboxílicos se conocen como picolínico (en α), nicotínico (en β) e isonicotínico.

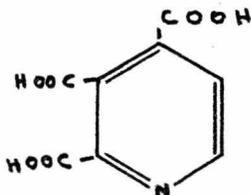


La N-metilbetaina del ácido picolínico, isómera de la trigonelina en posición α recibe el nombre de homarina -- por haberse encontrado en la langosta y en los músculos de muchos otros crustáceos. Es de observarse que el isómero α se encuentra en el reino animal y el β en el vegetal.

Los ácidos policarboxílicos de la piridina son:



Acido cincomerónico



Acido α carbocincomerónico

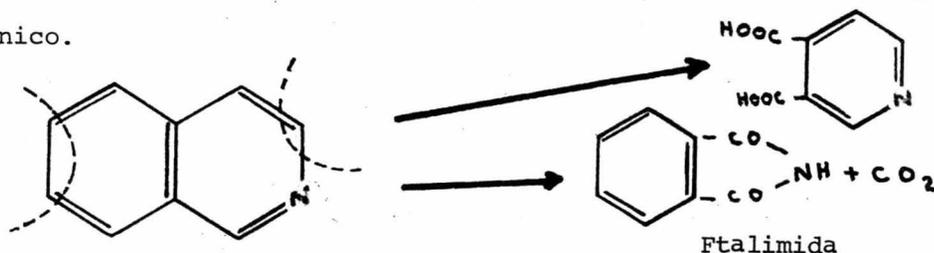
El cincomerónico se obtiene por oxidación de la papa verina, El ácido α -carbocincomerónico proviene de la lepidina oxidada con permanganato (en medio alcalino o neutro) -

que da el ácido piridintricarboxílico (2, 3, 4, ó α, β, γ).

El ácido berberónico se obtiene por oxidación de la yohimbina.

El ácido quinolínico proviene de la quinolina oxidada con permanganato.

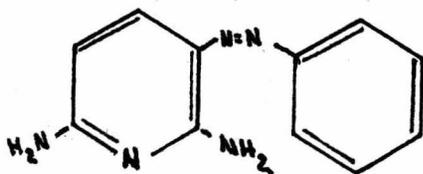
La isoquinolina por oxidación, da el ácido cincomerónico.



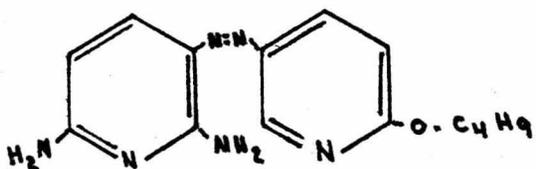
Todas estas oxidaciones conviene llevarlas a cabo en medio alcalino, ya que el pH básico favorece el ataque del núcleo bencénico por hacerse más resistente el heteronúcleo con el átomo de hidrógeno.

De las aminopiridinas, derivan interesantes medicamentos, el más importante de los cuales es la sulfapiridina. Anteriores al descubrimiento de las sulfas son dos colorantes azoicos, derivados ambos de la α -aminopiridina, y empleados ambos en infecciones colibacilares de las vías urinarias. Modernamente han sido substituídos en gran parte por las sulfas y la penicilina. Se trata del pyridum y la neotropina.

Pyridium



Neotropina



CAPITULO III

EXPERIMENTACION Y TECNICA DE LABORATORIO

Las pruebas de laboratorio se efectuaron sobre el --
filtrado recolectado cada quince días, por espacio de seis -
eses.

Como primer paso se determinó el contenido de ácido-
cético de la solución, empleando sosa 0.5 N y como indica--
or fenolftaleína.

Muestra No.	Vol. de muestra	Normalidad de la sosa	Ml gastados	Mili- equiv.	% Acido acético
1	10	0.5018	33.95	0.060	10.2210
2	10	0.5018	37.80	0.060	11.3808
3	10	0.5018	43.50	0.060	13.0698
4	10	0.5018	41.50	0.060	12.4948
5	10	0.4980	38.30	0.060	11.4440
6	10	0.4980	41.20	0.060	12.3105
7	10	0.4980	42.50	0.060	12.6990
8	10	0.4980	38.80	0.060	11.5934
9	10	0.5030	36.40	0.060	10.9855
10	10	0.5030	41.90	0.060	12.6454
11	10	0.5030	43.40	0.060	13.0980
12	10	0.5030	43.80	0.060	13.2188

PROMEDIO

12.1034

Posteriormente se efectuó una comprobación de este porcentaje, mediante adición de cal a la solución hasta alcanzar un pH de 7.0. En los puntos iniciales se hizo la medición con papel y al acercarse al final ésta se efectuó con un potenciómetro Beckman.

De acuerdo a la reacción estequiométrica, 2 moles de ácido acético, con P.M. de 120, reaccionan con una mol de hidróxido de calcio, con P.M. de 74, para dar una molécula de acetato de calcio, con P.M. de 158 y 2 moles de agua.

Muestra No.	Vol. de muestra	G de Ca(OH) ₂	Contenido de ac. acético %
1	100	6.78	10.99
2	100	7.34	11.90
3	100	8.50	13.79
4	100	8.29	13.44
5	100	7.59	12.31
6	100	8.00	12.97
7	100	8.24	13.37
8	100	7.69	12.47
9	100	7.28	11.81
10	100	8.21	13.31
11	100	8.50	13.79
12	100	8.81	14.29
PROMEDIO	100	7.94	12.87

La diferencia en el porcentaje obtenido se puede deber a la pureza de la cal cargada.

A continuación se hizo la determinación del contenido de piridina de la mezcla, usando para la valoración ácido

clorhídrico 0.5 N y como indicador azul de bromofenol al --- 0.04%, siguiendo la técnica que se detalla en el capítulo co rrespondiente a control de calidad.

El contenido de piridina en la mezcla que será carga da al precalentador se obtiene dividiendo el por ciento prome dio anotado en la tabla siguiente por 1 menos 0.1210 (conte nido promedio de ácido acético).

Muestra No.	Peso de muestra	Vol. de HCl Ml	Normalidad del HCl	Mili-equiv.	% C ₅ H ₅ N
1	3.0025	6.10	0.4947	0.07910	7.9496
2	3.1215	6.35	0.4947	0.07910	7.9602
3	3.0120	6.30	0.4947	0.07910	8.444
4	2.9915	6.45	0.4947	0.07910	8.4370
5	2.9995	6.50	0.5018	0.07910	8.6014
6	3.0015	6.50	0.5018	0.07910	8.5957
7	3.0010	6.30	0.5018	0.07910	8.3326
8	2.9870	6.25	0.5018	0.07910	8.3050
9	2.9755	6.05	0.5105	0.07910	8.2104
10	3.0005	6.15	0.5105	0.07910	8.2766
11	2.9980	6.60	0.5105	0.07910	8.8896
12	3.1050	6.90	0.5105	0.07910	8.9730
PROMEDIO				0.07910	8.4145

La prueba de extracción se hizo sucesivamente con --- tres solventes: heptano en primer lugar, hexano a continua-- ción y por último benceno.

Heptano El primer caso se efectuó probando a extraer un vo lumen de mezcla con dos volúmenes de heptano, agi-

tando, dejando separar las dos capas y eliminando la inferior mediante un embudo de separación. La concentración inicial y la final casi fueron idénticas, por lo que se descartó esta posibilidad.

Hexano La segunda prueba se efectuó tratando otra muestra con dos volúmenes de hexano. Referido al contenido original de piridina, el porcentaje extraído fue de 10%. La fracción inferior se volvió a tratar con un volumen de hexano y el porcentaje extraído ascendió hasta 20%. La tercera extracción, con un volumen, elevó la extracción a 28%. Con la cuarta, efectuada con un volumen de hexano, el porcentaje eliminado fue de 34.5%, prosiguiendo con las extracciones de hexano se llega cerca de la eliminación de la piridina, pero por el alto número de ellas que es necesario, resulta poco práctico trabajar con volúmenes tan grandes de solvente si se considera el tiempo y la mano de obra necesarios para procesarlos y las pérdidas mecánicas que siempre van en relación con el total manejado.

Benceno En la tercera prueba la mezcla se trató con benceno en una relación de 2 a 1. La segunda extracción se hizo con una relación de 1 a 1 y la terce-

ra se repitió con esta misma proporción. Después de la segunda extracción el olor de la mezcla fue casi nulo, por lo que la tercera viene resultando un lavado para la eliminación de la piridina residual.

Considerando que esas tres extracciones se iban a llevar a cabo sobre una mezcla azeotrópica con mayor contenido de piridina, se hicieron unas pruebas de extracción directa, para poder determinar el volumen mínimo necesario de benceno para llevar a cabo la extracción. Se efectuó una extracción directa con relación de 1 a 1 habiendo resultado exhaustiva. Se hizo después otras dos con 0.5 volúmenes y 0.25, respectivamente. La primera resultó positiva, no así la segunda que dejó alrededor de 40% de la piridina. La última prueba se efectuó con relación de 1 a 3 (0.33 vol. de benceno) y también resultó negativa. De ahí se ve que el volumen mínimo necesario para efectuar directamente la extracción es de 1 a 2.

Más adelante se tratará de establecer, sobre bases económicas, que resulta más conveniente: efectuar la extracción después de haber destilado la mezcla azeotrópica o efectuar la extracción directamente sobre la mezcla recién neutralizada.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DEL EQUIPO

La descripción que a continuación se hace del equipo está ordenada de acuerdo a los números o letras que, para cada unidad, se dieron en el diagrama de flujo.

(1) y (1)a: Tanques de almacenamiento: dos unidades idénticas, con capacidad de 6844.2 litros. Tienen forma vertical cilíndrica, con fondo cónico, construídos de lámina de acero inoxidable de 3/16" (4.76 mm) para el cuerpo y de 3/8" (9.52 mm) para el fondo. Las dimensiones son: altura en la parte recta de 2400 mm (94.5"); fondo cónico con profundidad de 203 mm (8") y diámetro interior de 1880 mm (74"). Se usan en forma alternada, ya que, al llenarse el primero, se empiezan a recibir las aguas de lavado en el segundo, mientras el otro se somete al proceso de precipitación y neutralización.

(a): Bomba portátil marca Worthington, accionada --

por un motor Duty Master a prueba de explosión (clase 1, grupo D) de 2 HP, 2940 rpm, 3 fases, 50 ciclos, 220-440 volts y 6.2-3.1 amperes.

(2) Tanque receptor de la solución neutralizada: - capacidad de 12,249 litros, de forma vertical cilíndrica con fondo cónico. Construido con lámina de fierro de 3/16" ---- (14.76 mm) para el cuerpo y de 3/4" (19.04 mm) en el fondo.- Las dimensiones son 2921 mm de altura en la parte recta ---- (115"); fondo cónico con profundidad de 190.5 mm (7.5") y -- diámetro interior de 2286 mm (90"). La descarga se puede -- efectuar por el fondo, lateralmente o por la válvula acoplada a la purga del segundo de los tres niveles que posee el - tanque.

(b) Bomba Worthington 1 1/2 CNF-52, acoplada directamente a un motor Duty Master a prueba de explosión (clase-1, grupo D) de 2 HP, 2940 rpm, 3 fases, 50 ciclos, 220-440 - volts, 6.2-3.1 amperes.

(3) Precalentador: construido totalmente de acero-inoxidable del tipo 304 de 3/16" de espesor (4.7 mm) de forma cilíndrica horizontal, con cabezas elipsoidales. Sus dimensiones son: 3658 mm (143.8") de largo, cabezas de 101 mm- (4") y diámetro interno de 971 mm (38.2"), lo que da una capacidad total de 2670.5 litros. Está provisto en su inte---

rior de dos serpentines de calentamiento de 2" (50.8 mm) de diámetro, con 2 codos de 180° de radio corto en cada uno y con una superficie media total de transmisión de 30.1 ft² -- (2.80 m²).

La descarga de condensado de ambos está unida a un solo tubo que está provisto de su by-pass (desviación) así como purga en el colador y la respectiva trampa de vapor.

(c) Bomba para descarga y purga del precalentador: Se trata de una bomba Worthington modelo 1-CNG 42; directamente acoplada a un motor IEM de 1.5 HP, 2920 rpm, 220-440 volts, 50-60 ciclos, 3 fases, 4.4-2.2 amperes.

(4) Columna de destilación de platos construída totalmente de lámina de acero inoxidable tipo 316 de 1/4" (6.3 mm), con diámetro interior de 626 mm (24.6") provista de 12- platos con espaciamiento de 457 mm (18") entre plato y plato. La presión de diseño fue a vacío absoluto a 232°C; la presión de prueba hidrostática de 4.21 Kg/cm² y la capacidad interior es de 1892.5 litros.

(5) Condensador: Construído de lámina de acero inoxidable tipo 304 de un solo paso, con circulación de agua -- por dentro de los turbos (con objeto de facilitar las maniobras de limpieza). La envolvente, los espejos y las mampas--

ras son de S.S. 304 y los cabezales son de fierro (ya que só lo están en contacto con el agua y el inoxidable resulta innecesario). Tiene un área de transmisión de 120 pies cuadrados (11.148 m^2) constituida por 37 tubos de 1" de diámetro y 10 pies (3048 mm) de largo, dispuestos en arreglo triangular partiendo de una fila central de 7 tubos, las dos siguientes de 6, las próximas de 5 y las situadas más cerca de la envolvente de 4. El espaciamiento de centro a centro de los tu--tubos es de 1.5" (3.81 cm) y el diámetro de la envolvente es de 6" (152.4 mm).

(d) Bomba para la recirculación de condensados: el tanque receptor de condensado está provisto de un flotador - que, al alcanzar determinado nivel, acciona una bomba Aurora, modelo 1-4, acoplada a un motor Duty Master de 1450 rpm, 220-440 volts, 50 ciclos, 3 fases, 2.2-1.1 amperes. Esta bomba envía el condensado al tanque desareador de la zona de calderas para de allí ser alimentado a la unidad. Este aprovechamiento del calor sensible que posee el condensado representa un ahorro de combustible, además de la ventaja que representa el no tener que someter nuevamente esta agua al tratamiento.

(6) Tanque de producto: Construido de lámina de -- acero inoxidable 304 de 4.7 mm (3/16"), de forma cilíndrica-vertical y con capacidad de 240 litros. Sus dimensiones son:

diámetro de 573 mm (22.56"), altura en la parte recta de 915 mm (36") y fondo cónico de 51 mm (2"). Se halla provisto de dos niveles con sus correspondientes válvulas, con objeto de apreciar la interfase con toda claridad.

(e) Bomba para enviar el destilado y el reflujo. - Se trata de una bomba Worthington tipo 1-CNG-42, directamente acoplado a un motor IEM de 1.5 HP, 2920 rpm, 220-400 ---- volts, 50-60 ciclos, 3 fases, 4.4-2.2 amperes.

Como todos los antes mencionados, este motor es -- también de la clase 1, grupo D, que corresponden a aquellos -- que están a prueba de explosión.

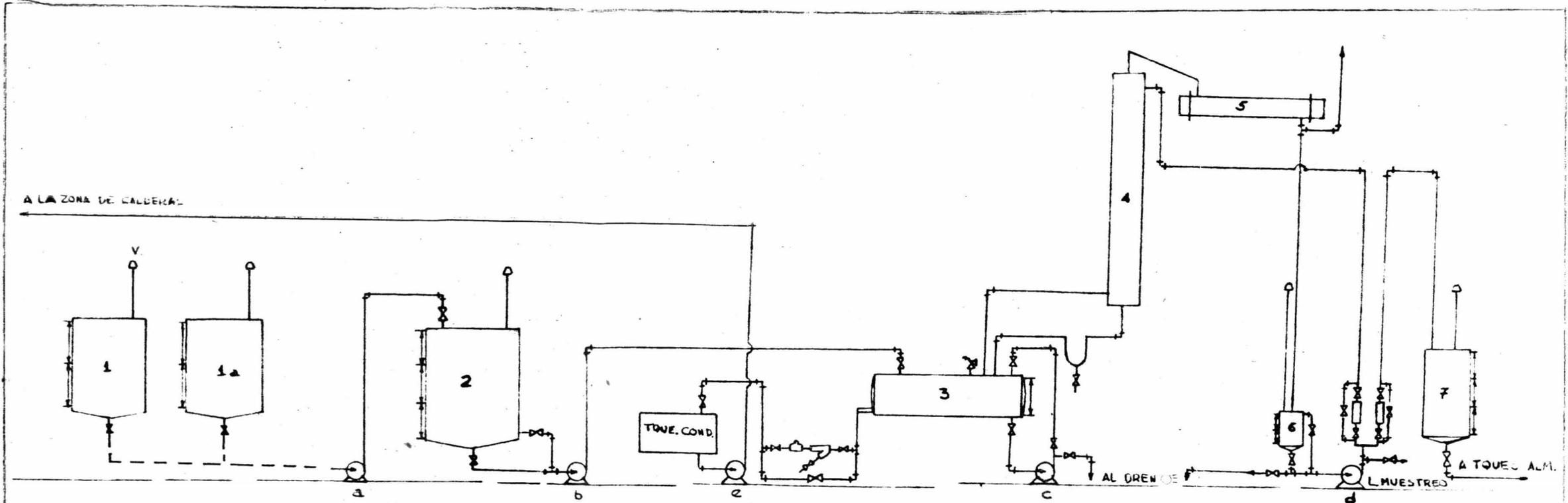
(7) Tanque de almacenamiento de producto: Construído de lámina de acero inoxidable de 1/8" (3.2 mm), de espesor y de forma cilíndrica vertical, con capacidad de 1000 galones (3785 litros). Sus dimensiones son: 2283 mm (89.8") - 50 mm (2") en el fondo cónico y diámetro de 1128 mm (44.4"). Está provisto de tres niveles con válvulas, a modo de abar-- car en su totalidad el tanque.

Además de lo antes expuesto se tiene, como instrumentos de control: manómetros de 0 a 8 Kg/cm² para las bombas, manómetro de la misma denominación sobre la línea de vapor de alta presión, un manómetro de 0 a 2 Kg/cm² para regis

trar una posible presión dentro del precalentador y sendos -
manómetros para los serpentines de calentamiento. Hay un --
termo-registrador de doble pluma, una de ellas para regis---
trar la temperatura en el interior del precalentador y la --
otra para marcar la temperatura de los vapores antes de en--
trar al condensador.

Asimismo, hay un indicador de temperatura de 0 a -
150°C, para marcar en todo momento la temperatura del condenu
sado.

La línea del destilado y la de reflujo que derivan
de la descarga del tanque marcado como No. 6, están provis--
tas de rotámetros con capacidad hasta de 20 lt/minuto y cuyo
reflujo se controla mediante las válvulas instaladas a ese^o -
efecto antes y después del rotámetro.



TESIS PROFESIONAL	
RECUPERACION DE PIRIDINA	
DE A.M. DE ACETATO EPOXIDO	
F. C.Q.	1975

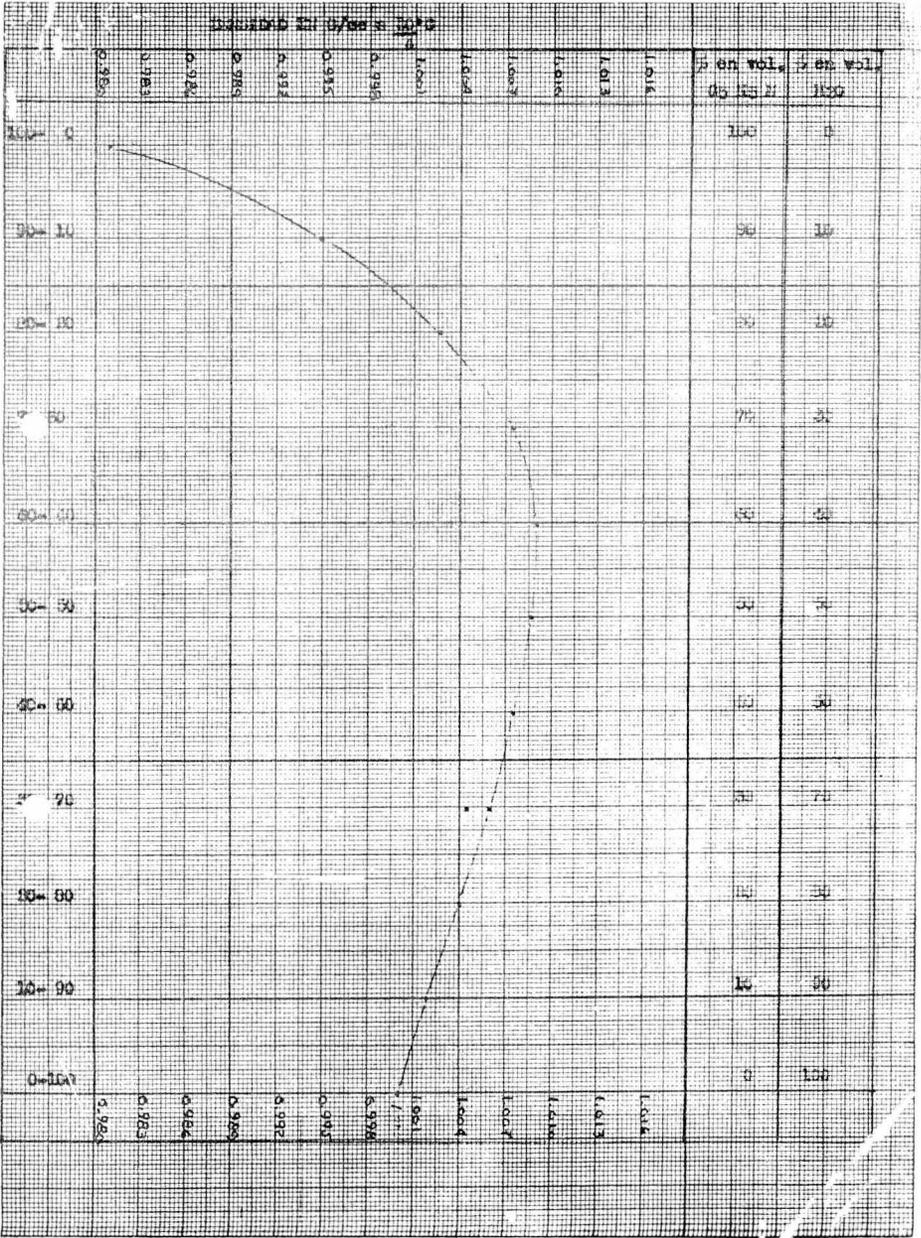
CAPITULO V

DESCRIPCION DE LA TECNICA

Las aguas del filtrado del acetato de epóxido crudo se reciben en tinas. Una vez comprobada la ausencia de sólidos, se descargan al tanque de almacenamiento. Según los datos consignados anteriormente, se tiene un volumen promedio de 367.4 litros diarios, lo que hace un total, para un mes de operación con 25 días laborables, de 9185 litros mensuales. Cuando el tanque de almacenamiento contiene aproximadamente 6,000 litros, se efectúa la neutralización usando hidróxido de calcio. Este reaccionará con el ácido acético (proveniente de la hidrólisis del anhídrido acético cargado inicialmente) de acuerdo a la siguiente reacción:



Según las diversas pruebas efectuadas, es necesario adicionar 75 g de cal por cada litro de mezcla que se va



ya a procesar. De acuerdo con las relaciones estequiométricas, este peso habrá de reaccionar con 121.6 g de ácido acético produciendo 160.13 g de acetato de calcio y 36.49 g de agua, lo que arroja un total de 960.780 Kg de acetato de calcio para los 6,000 litros. El volumen después de terminada la neutralización hasta el pH de 7.0, se reduce en un 10% -- (5,400 litros), lo que da una concentración de acetato de calcio de 177.92 g/litro.

La solubilidad del acetato de calcio en agua es de 374 g/litro a 0°C y de 207 g/litro a 100°C. En ambos casos, la cifra es superior a la cantidad que se tiene en solución, lo que garantiza que la maniobra de bombeo será sencilla y que no llegará a haber problemas de incrustación en el sistema.

De los datos iniciales se puede determinar la composición en peso de la muestra:

12.1% de ácido acético

8.4% de piridina (determinado por titulación)

79.5% de agua (obtenido por diferencia)

La solución neutralizada se envía al tanque receptor y aquí el proceso puede llevarse a cabo de dos maneras diferentes: el primero consistiría en cargar 2,000 litros de mezcla al precalentador y llevar a cabo la destilación del --

azeótropo que la piridina forma con el agua. Este tiene una concentración en peso de 57 a 43% respectivamente. La temperatura de ebullición de este azeótropo, a 760 mm, es 94°C, y la temperatura de destilación que se registró en la práctica (a 584.2 mm) fue de 90-90.5°C y la densidad de 1,009 g/cc.

La columna se pone inicialmente a reflujo total -- hasta que la temperatura registrada por ambas plumas se haya estabilizado. Entonces se empieza a retirar producto, manteniendo una relación de 3 litros de reflujo por una de destilado. Conforme avanza la operación y la solución se empobrece, el reflujo habrá de ir siendo aumentado paulatinamente, hasta llegar a una relación final de 1 a 8. En este momento se puede considerar la solución como agotada.

El azeótropo debe someterse a tres extracciones sucesivas, la primera con dos volúmenes de benceno, la segunda y la tercera con un volumen cada una. En cada una de ellas, después de una hora de agitación, se deja decantar y se descarta la capa inferior después del tercer lavado. Este último lavado habrá de efectuarse con el corte intermedio que se obtiene durante la destilación de la piridina. Los tres lavados se juntan y se someten a la destilación siguiendo el proceso que se detalla más adelante.

La segunda alternativa consiste en efectuar la ex-

tracción de la piridina directamente sobre la mezcla neutralizada, utilizando para ello únicamente 0.5 lt de benceno -- por cada litro de mezcla. En ambos casos la relación final-benceno-piridina es casi idéntica.

El contenido de piridina original es de 8.4%:

$6,000 \text{ lt mezcla} \times 8.4\% \text{ piridina} = 0.084 \text{ lt piridina/l mezcla}$

El volumen de azeótropo obtenido será de:

$504 \text{ l} / 0.57 \text{ lt de piridina/lt de azeótropo} = 884.21 \text{ litros}$

La primera extracción, en el casi inicial, saca al rededor de 60% de la piridina; la segunda se lleva el 30%, y la última arrastra el 10% remanente.

Los volúmenes usados serán:

1a. extracción $884.21 \text{ l} \times 2 = 1768.42 \text{ lt de benceno}$

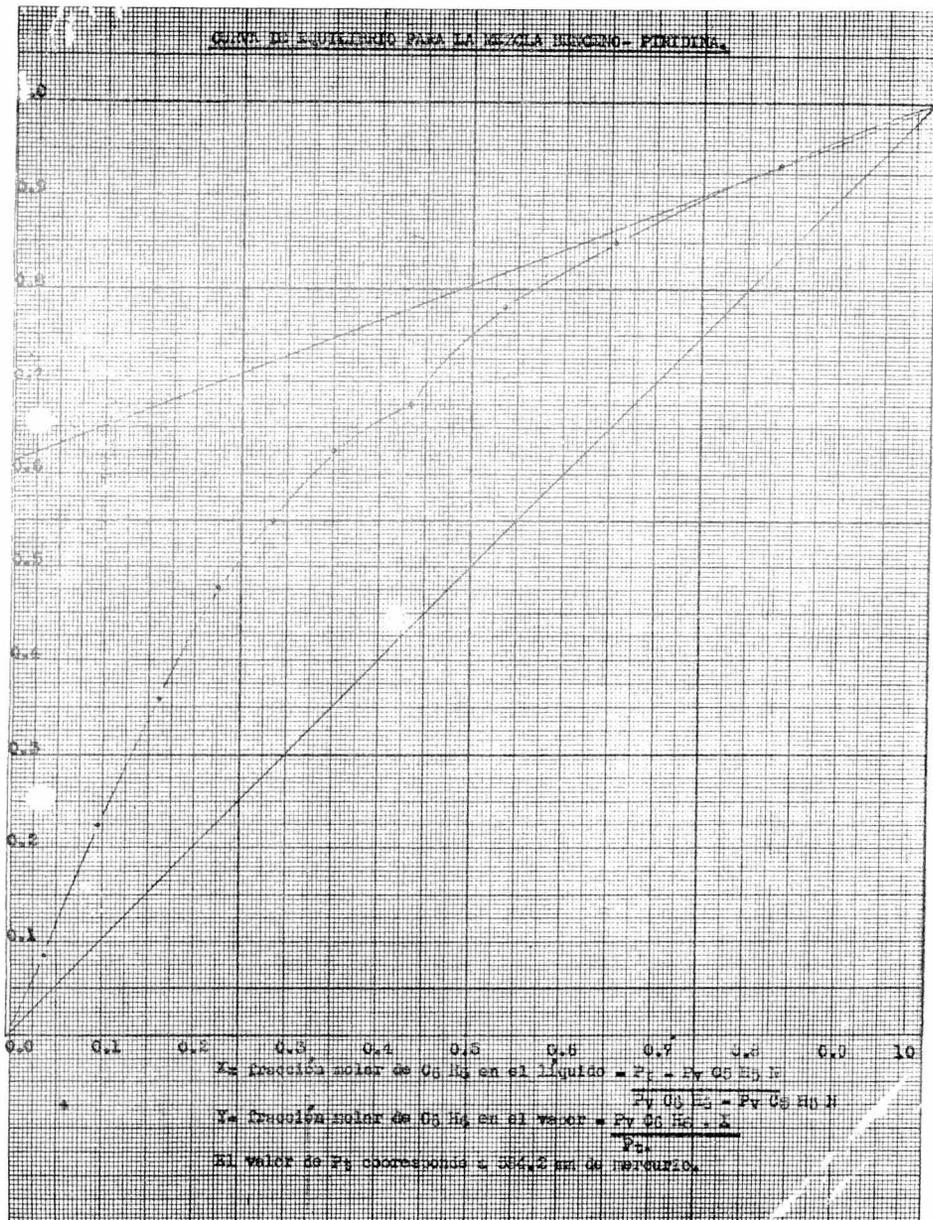
2a. extracción $884.21 - (504 \times 0.6) = 581.18 \text{ lt de benceno}$

3a. extracción $884.21 - (504 \times 0.9) = 430.6 \text{ lt de benceno}$

Volumen total para la extracción 2780 lt de benceno. A éste habrá de sumarse el volumen correspondiente a la piridina (504 lt), lo que da un total de 3284 lt y una concentración de piridina de: $504/3284 = 15.34\%$.

En el segundo caso el volumen de benceno con que -

CURVA DE EQUILIBRIO PARA LA MEZCLA BENCENO-PIRIDINA.



se trabaja es de 2700 litros, lo que da un volumen de solución de 3204 lt y una concentración de piridina de: $504/3204 = 15.73\%$.

Basados en esta concentración, se calculará el % molar de la alimentación y de éste se obtendrá la relación de reflujo a que se deberá trabajar la columna.

$504 \text{ lt} \times 0.980 = \text{Kg piridina}/79.10 = 6.244 \text{ moles de piridina}$

$2730 \text{ lt (vol. prom.)} \times 0.878 = \text{Kg de benceno}/78 =$
 $= 30.73 \text{ moles de benceno}$

$30.73 + 6.244 = 36.974 \text{ moles de mezcla}$

$6.244 \times 100/36.974 = 16.89\% \text{ molar de piridina}$
 $\text{en la mezcla alim.}$

∴ Alimentación benceno = $100.00 - 16.89 = 83.11$

Este valor se anota en la gráfica de la curva de equilibrio, la cual se obtiene mediante los valores siguientes:

Presión total					
del sistema	T°C del	Pv benceno	Pv piridina		
en mm de Hg	sistema	en mm Hg	en mm de Hg	X	Y
584.2	70.58	584.2	174.3	1.00	1.00
584.2	71.0	592.0	176.7	0.9812	0.9943
584.2	72.0	610.4	182.6	0.9387	0.9808
584.2	73.0	627.9	188.4	0.9005	0.9678
584.2	74.0	647.4	194.2	0.8605	0.9536
584.2	75.0	665.6	200.0	0.8252	0.9402
584.2	76.0	684.3	209.7	0.7891	0.9243
584.2	77.0	702.8	219.4	0.7546	0.9077
584.2	78.0	721.2	229.2	0.7215	0.8906
584.2	79.0	739.7	239.8	0.6896	0.8731
584.2	80.1	760.0	249.5	0.6556	0.8529
584.2	83.0	853.0	277.7	0.5328	0.7780
584.2	86.0	949.2	306.8	0.4318	0.6794
584.2	89.0	1045.4	335.9	0.3500	0.6263
584.2	92.0	1141.6	365.1	0.2822	0.5514
584.2	95.0	1237.8	394.2	0.2252	0.4771
584.2	98.0	1334.0	443.6	0.1579	0.3605
584.2	101.0	1430.0	498.2	0.0923	0.2259
584.2	104.0	1526.0	552.7	0.0324	0.0846
584.2	105.7	1580.0	584.0	0.0000	0.0000

La curva obtenida es cóncava hacia abajo en todos sus puntos, ya que se trata de dos líquidos con volatilidades normales.

Para obtener la recta de operación:

$$V \text{ (relación de reflujo)} = R \text{ (reflujo)} / E \text{ (destilado)}$$

La distancia o en que la recta de operación corta al eje de las ordenadas será: $o = xE/V + 1$

En este punto, x_E y x_R deberán ser iguales.

El benceno que se desea separar se necesita que -- sea de un mínimo de 98%.

$$98/78 = 1.256 \text{ moles de benceno}$$

$$2.0/79.1 = 0.02528 \text{ moles de piridina}$$

$1.25641 + 0.02528 = 1.28169$ moles de mezcla en la que los porcentos molares respectivos serán 1.972 para la piridina y 98.028 para el benceno ($x_E = 0.9802$).

Partiendo en la gráfica del .9802 se traza una recta hasta cruzar y exactamente abajo de la prolongación de la recta que corresponde a la alimentación y el valor leído será cuando cruza el eje de las Y, que corresponde a los porcentos molares de benceno en el vapor, X a su vez corresponde a los porcentos molares de benceno en el líquido. Los valores tabulados se obtuvieron mediante la aplicación de -- las siguientes fórmulas:

$$X = \frac{\text{Presión del sistema} - \text{Presión de vapor de la piridina}}{\text{Presión de vapor del benceno} - \text{Presión de vapor de la piridina}}$$

$$Y = \frac{\text{Presión de vapor del benceno} \times \text{porcentaje molar de } C_6H_6 \text{ en el líquido}}{\text{Presión total del sistema}}$$

El valor leído para o es de 0.615 y V se obtiene -- invirtiendo el proceso:

$$v = \frac{x_E}{o} - 1 \text{ por tanto } v = \frac{0.9802}{0.6150} - 1 = 0.594$$

Esto significa que un mínimo de 600 ml deberá reflu--
flujarse a la columna por cada litro de destilado que salga--
del sistema. Se cargan inicialmente 2000 litros de mezcla -
al precalentador y se hace la adición de antiespumante en -
la proporción de 1 a 10,000 (200 ml en este caso) y se empie--
za a circular vapor por los serpentines. En todo momento se
debe mantener estrecha vigilancia sobre el manómetro del pre--
calentador para evitar sobrepresión dentro del mismo. Una -
vez que la temperatura de la solución se ha elevado lo sufi--
ciente como para que empiece la destilación, el condensado -
que sale se recolecta en el tanque No. 6, hasta haberlo lle--
nado cerca del extremo del segundo nivel. Llegado este pun--
to, la bomba entra en acción, enviando todo el destilado por
la línea de reflujo. El volumen reflujoado estará normado --
por el nivel del tanque receptor, que a su vez se controlará
mediante el rotámetro. El agua que arrastra el benceno se -
irá acumulando en la parte inferior del tanque, del cual es--
retirada mediante la válvula de purga colocada para este ---
efecto.

En el momento en que se haya eliminado totalmente--
el agua, la curva del termo-registrador empieza a ascender -

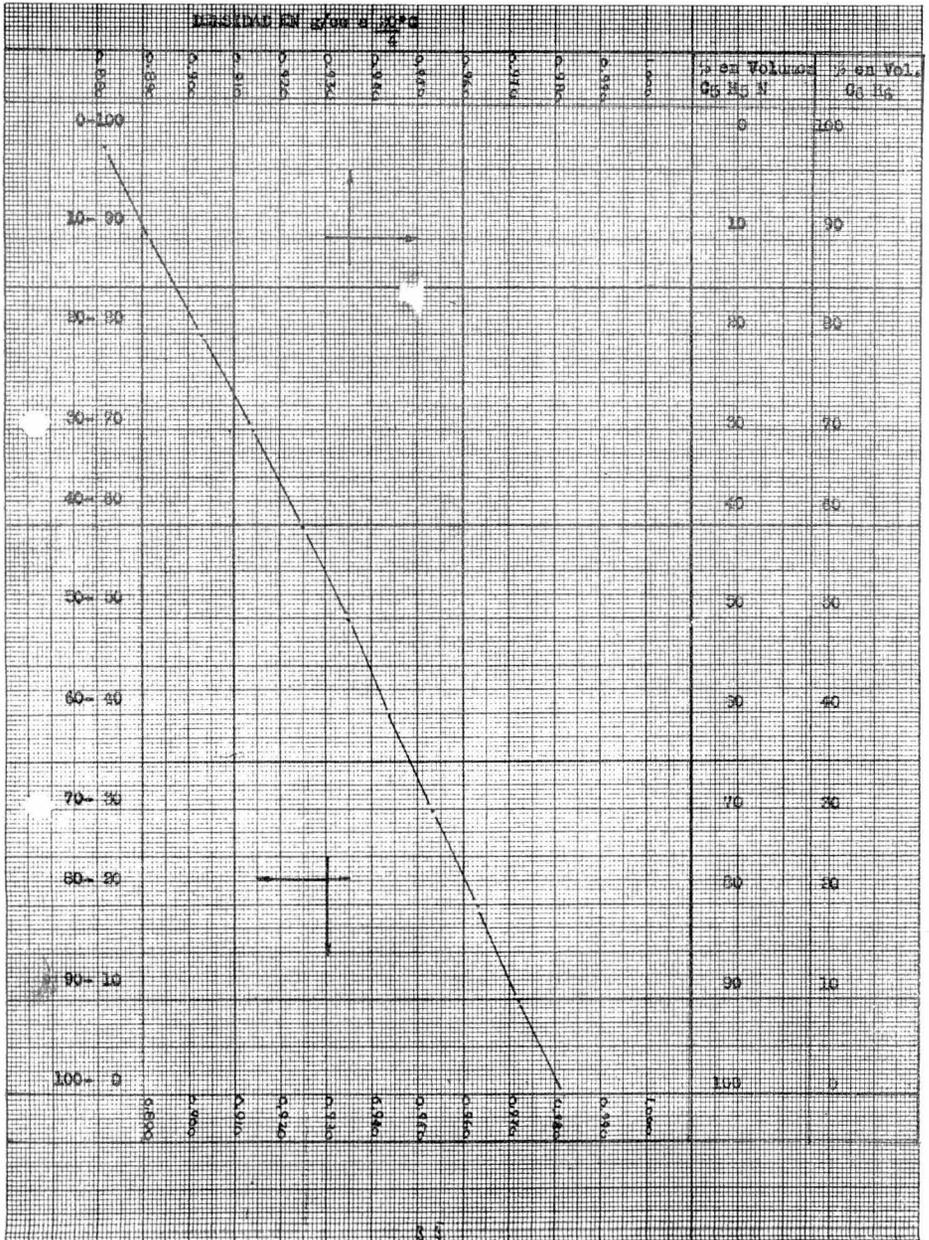
hasta llegar a la temperatura de ebullición del benceno. En este momento se empieza a retirar producto de la línea de -- destilado, manteniendo la relación de reflujo antes calculada. Periódicamente se muestrea el destilado para asegurar la ausencia de agua y medir la densidad empleando un hidrómetro. Al disminuir el volumen en el precalentador y dado el bajo contenido de piridina de la solución, se hace necesario efectuar una recarga o varias hasta que en el aparato quede una cantidad suficiente de piridina.

Al irse agotando el benceno, la temperatura sufre un nuevo ascenso, hasta llegar a 105 o 106°C, en que únicamente se tendrá piridina. La fracción destilada intermedia es la que se utilizará para hacer el tercer lavado (cuando sea este el caso) o se mezclará con el resto del benceno, si sólo se hace una extracción.

Dado que la mezcla benceno-piridina tiene una densidad que corresponde a la proporción de cada componente multiplicada por su densidad, en todo momento es posible saber las proporciones de cada uno, tan sólo con referirles a la gráfica que se incluye para este efecto.

La última fracción, que corresponderá a la piridina pura, se recibe en el tanque correspondiente, de donde se toma una muestra que será enviada al laboratorio de control-

para ser sometida a las pruebas que en ese capítulo se detallan.



CAPITULO VI

CONTROL DE CALIDAD

El producto obtenido en la rectificación y que habrá de ser usado nuevamente en producción, habrá de sujetarse a las siguientes especificaciones:

Gravedad específica: 0.985 g/cc \pm 0.005 a $\frac{20^{\circ}\text{C}}{4}$. -

Para esta determinación se hace uso de un densímetro con graduación desde 0.900 g/cc hasta 1.000 g/cc con divisiones de 0.005.

Solubilidad. El producto debe ser totalmente soluble en agua. Un volumen de producto de 50 ml colocado en una probeta graduada de 100 ml, provista de tapón esmerilado, se mezcla con 50 ml de agua destilada. Después de ser agitada por espacio de 5 minutos, la solución en reposo debe quedar totalmente uniforme y transparente.

Color. La piridina obtenida no debe tener un co--

lor superior al producido por 3 mg de dicromato de potasio - disueltos en un litro de agua destilada.

Margen de destilación. Siguiendo el método ASTM - D-850-55, la diferencia entre la temperatura de la primera - gota y la que indique el punto final no debe exceder de 2°C. El punto inicial no deberá ser menor de 103 ó 104°C y el final no deberá sobrepasar los 105 ó 106°C (a la presión de -- 585 mm).

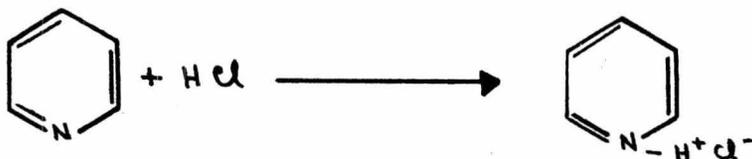
Pureza. La pureza, determinada por métodos de titulación, no habrá de ser menor de 98%.

En el primer método se colocan 4 ml de la muestra en un pesa-filtro tarado y se pesan usando balanza analítica. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se miden, usando bureta, - 40 ml de ácido clorhídrico N/1. Se pasa rápidamente la muestra del pesa-filtro al matraz que contiene el ácido y se enjuaga el primero cuatro veces con pequeños volúmenes de agua destilada.

La titulación se lleva a cabo usando como indicador anaranjado de metilo modificado y continuando la adición del ácido clorhídrico hasta obtener un color rosa. El resultado se calcula como sigue:

$$\% \text{ pureza} = \frac{\text{Ml gastados} \times N \times 79.10}{\text{Peso de la muestra} \times 10}$$

La reacción efectuada es la siguiente:



En el otro método se emplea como indicador una solución de azul de bromofenol al 0.04%. (Se muele 0.1 g de azul de bromofenol en un mortero con 14.9 ml de una solución N/10 de hidróxido de sodio; se diluye a 250 ml usando agua destilada y mezclando totalmente). En este caso el vire será de azul a amarillo y los cálculos se efectuarán de manera semejante.

Se pesa un matraz Erlenmeyer de 125 ml empleando balanza analítica. Con una pipeta se colocan 3 ml de la muestra en el matraz y se tapa inmediatamente. Se vuelve a pesar el matraz con su contenido. Se añaden 25 ml de agua destilada libre de carbonatos y 3 gotas de solución indicada, se titula inmediatamente con la solución de clorhídrico-N/1 hasta un definido color amarillo.

Existe otro método analítico sugerido por la Pittsburgh Coke and Chemical Company, para determinar el contenido de piridina mediante la medición de la absorbancia de los

rayos infrarrojos directamente en la muestra en solución de acetona. Se ha comprobado que no hay interferencia por parte del agua, las picolinas, etc., así como de otros compuestos de mayor punto de ebullición que puedan presentarse en la brea de la hulla. El agua erosiona la celda pero esto se evita añadiendo suficiente cantidad de sal a la solución para saturarla.

La piridina en solución de acetona absorbe 14.1 micrones de radiaciones I.R. de acuerdo a la ley de Beer.

La absorbancia de una piridina cruda en acetona, a 13.8 micrones es de un orden menor de magnitud y para propósitos prácticos es independiente de las cantidades relativas de piridina y otros varios componentes en la mezcla. En esta prueba es preferible trabajar basándose en peso mejor que en volumen. No es necesario controlar la temperatura del solvente.

Se emplea un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 21 o su equivalente y se opera con celdas de cloruro de sodio de 0.5 mm.

Se pesa un matraz volumétrico de 100 ml con tapón esmerilado.

Se añaden 0.6 g de la muestra, se tapa y se vuelve

a pesar. Se llena el recipiente hasta la marca con acetona-Q.P. y se vuelve a pesar. Se añade 0.1 g de cloruro de sodio, se tapa y se agita. Se llena una celda de NaCl de 0.5-mm, con esta solución.

Se corre el espectro de 13.6 a 14.2 bajo las siguientes condiciones:

S L S : auto ó in

S P : 984

R : 1

P.S. : 11.0 (3 segundos)

D.S. : P 3-3 (2 min/micrón)

C.S. : A-40, B- 50 (5 min/micrón)

La absorbancia neta A será igual a la absorbancia-máxima a 14.1 micrones menos la absorbancia al mínimo de 13.8 micrones.

La determinación con el blanco se hará llenando la celda con acetona que se ha agitado con cloruro de sodio en la proporción anotada. La absorbancia neta del blanco será igual a la absorbancia a la longitud de onda del mínimo.

Para la estandarización del aparato se usan cinco-muestras de piridina Q.P. (con contenido de agua menor de 0.1%) que oscilan entre 0.1 y 0.35 g. Se sigue con este pro

ceso con cada celda por estandarizar.

Para cada celda se grafican (A-B) contra $100 \text{ g} = -$
Peso de $\text{C}_5\text{H}_5 \text{ N Q.P.}$
S

La fórmula será leída de la curva tipo:

$$\% \text{ piridina} = \frac{(100 \text{ g}) S}{G}$$

en la que:

G = gramos de muestra pesados en el primer paso.

S = g de solución (piridina más acetona).

A = absorbancia neta de la muestra.

B = absorbancia neta del blanco.

g = gramos de piridina/gramos de solución en la --
celda.

Materia no volátil. Se evaporan 10 ml en una cápsula de porcelana utilizando baño de vapor. El peso del residuo no debe pasar de 1 mg.

Substancias reductoras al permanganato. 5 ml de muestra a los que se añade 0.5 ml de permanganato de potasio N/10 deben mantener su color rosa sin desaparecer totalmente durante 15 minutos.

Se pueden efectuar, en caso necesario, las siguientes determinaciones:

Amoniaco. Se mezclan 2 ml de la muestra con 10 ml de agua destilada y enfriada y se añaden 2 g de fenolftaleína T.S. Si hay un ligero color rosa debe desaparecer mediante 0.2 ml de HCl N/50.

Cloruros. El cloruro de 2 ml de piridina no debe corresponder a más de 0.02 mg de Cl (0.01%) determinado mediante titulación con solución de nitrato de plata y usando como indicador al cromato de potasio.

Sulfatos. El sulfato de 2 ml no deberá corresponder a más de 0.1 mg de SO_4 (0.005%).

Cobre. Se mezclan 5 ml de la muestra con 15 ml de agua destilada y se añaden 2 ml de ácido acético glacial, 5 ml de solución de tiocianato de amonio al 5% y 5 ml de cloroformo, se agita y se deja separar. La capa de cloroformo de la parte inferior no debe ser verde o, a lo más, tener coloración ligeramente amarilla.

CAPITULO VII

SEGURIDAD EN EL MANEJO

El manejo de la piridina siempre debe ir acompañado de un buen cuidado en diversos aspectos tales como el referente a la persona y como del lugar en el que se maneja.

A continuación mencionamos los aspectos más importantes relacionados con el manejo de la piridina.

1. Fuentes de contaminación (de acuerdo a su uso)
 - 1.1 Productos farmacéuticos
 - 1.2 Desinfectantes
 - 1.3 Explosivos
 - 1.4 Síntesis química
 - 1.5 Disolventes
 - 1.6 Pinturas
 - 1.7 Piridina

2. Concentración máxima permisible

2.1 "5 ppm en aire": La concentración máxima permisible en el aire para períodos prolongados

3. Toxicidad. Este aspecto lo veremos desde diversos puntos, de tal forma que la persona pueda de una manera fácil y rápida identificar los síntomas y actuar rápidamente evitando un accidente de mayores consecuencias

3.1 Fuentes de absorción

3.1.1 Inhalación

3.1.2 Ingestión

3.2 Cuadro o patología (lesión al órgano)

3.2.1 Irritante

3.2.2 Lesión al hígado

3.2.3 Actividad antivitaminica (tiamina)

3.2.4 Depresivo del sistema nervioso central

3.3 Signos y síntomas (manifiesto de la persona)

3.3.1 Conjuntivitis

3.3.2 Eritema, pruritis y eczema de la piel

3.3.3 Dolor de cabeza

3.3.4 Vértigo

3.3.5 Anorexia, nauseas, vómito

3.3.6 Dolor abdominal, diarrea

3.3.7 Ictericia (conjuntivas amarillas, piel y tegumentos)

- 3.3.8 Ansiedad e insomnio
- 3.3.9 Temblores y ataxia
- 3.3.10 Irritación del tracto respiratorio con respiración asmática
- 3.3.11 Se han consignado: parálisis de los músculos de los ojos, cuerdas vocales y vejigas
- 3.4 Pruebas de diagnóstico: no hay ninguna establecida
- 3.5 Secuelas: los cambios en el sistema nervioso central pueden ser permanentes

4. Medidas preventivas

- 4.1 Ventilación adecuada
- 4.2 Gafas protectoras
- 4.3 Mascarilla con absorbente químico
- 4.4 Guantes de goma
- 4.5 Reconocimiento médico anual del personal expuesto - con especial atención al sistema nervioso central e incluyendo estudios de la función hepática
- 4.6 Excluir de la exposición a los individuos con enfermedades del sistema nervioso central e hígado

CAPITULO VIII

BALANCE ECONOMICO

El presente balance se hará teniendo como base --- 12,000 litros de mezcla, correspondientes a dos meses de acumulación, aproximadamente.

La neutralización con cal se llevó un total de 50-bultos con peso promedio de 18 Kg/bulto, lo que hace un to--tal de 900 kilos.

Contenido de piridina en la solución:

$12,000 \text{ litros} \times (100-12.10) = 10,548 \text{ litros de mez}$
cla neutralizada.

$10,548 \text{ litros por } 8.40 = 886.032 \text{ litros de } C_5H_5N -$
en la mezcla.

Contenido de piridina en el azeótropo:

Se obtuvieron un total de 1,625 litros de azeótro-
po con un contenido promedio de 51.5% de piridina. No se tu

vo el promedio de 57% debido a que, para agotar la piridina lo más posible en la solución, se sacó una fracción con un contenido más bajo de ella.

1,625 litros x 51.5% = 837.3 litros de piridina en azeótropo.

Eficiencia de extracción en el primer paso:

$$\frac{837.3 \text{ litros obtenidos}}{886.032 \text{ litros cargados}} \times 100 = 94.5\%$$

Se empleó en las extracciones benceno en los siguientes volúmenes:

1a. Extracción: 3,250 litros

2a. Extracción: 1,100 litros

3a. Extracción: 830 litros

Total: 5,180 litros

El benceno recuperado se repartió en la forma siguiente:

4,285 lt de benceno recuperado puro: 4,285 lt C_6H_6

400 lt de mezcla con 85% de benceno: 360 lt C_6H_6

200 lt de mezcla con 45% de benceno: 90 lt C_6H_6

Total recuperado: 4,735 lt C_6H_6

Total consumido: 5,180 - 4,735 = 445 lt C_6H_6

El precio del benceno es de \$ 4.45 M.N. por litro, lo que arroja un total de \$ 1,980.25 M.N.

El precio del bulto de cal es de \$ 7.50 c/u, lo que da un total de \$ 375.00 M.N.

Como otros cargos se tienen los que corresponden a mano de obra, depreciación del equipo, mantenimiento, servicios (en estos se incluyen electricidad, vapor, agua y uso de albercas). A continuación se dan cifras correspondientes a 10 turnos que se emplearon en la operación (referidos a más de 25 días), lo que da 3.3 días y que, relacionados con 30 días, eleva el total a 4 días.

Depreciación del equipo:

$$\$ 725,026.50 \times \frac{0.10}{\text{año}} \times \frac{1 \text{ año}}{12 \text{ meses}} \times \frac{1 \text{ mes}}{30 \text{ días}} \times 4 \text{ días} = \$ 813.90$$

Mantenimiento: Esta cifra se obtuvo mediante la aplicación de un factor proporcionado por el departamento de contabilidad: \$ 305.50.

Electricidad. El mismo caso anterior: \$ 124.05.

Agua: \$ 12.30.

Vapor: \$ 1,442.10.

Albercas: \$ 225.39.

Mano de obra: En este valor no se tomó únicamente el sueldo neto del obrero, sino que se incluyeron las erogaciones que hace para él la compañía por concepto de prestaciones varias; entre éstas se incluyen el pago del Seguro Social, equipo y ropa de trabajo, vacaciones, etc.: \$ 1,500.00.

Otro cargo que hay que incluir es el que corresponde al antiespumante, cuyo valor es de \$ 171.30 M.N.

La piridina originalmente contenida en la solución se repartió como sigue:

318.5 litros de mezcla piridina-agua, recuperada - al terminar la operación de destilación y -- efectuar el lavado, con 14.5% de C_5H_5N , lo - que hace un total de 46.16 litros.

400 litros de mezcla benceno-piridina con 15% de esta última: 60 litros de piridina.

200 litros de corte intermedio con 55% de piridina: 110 litros.

270 litros de residuo en el precalentador, que - contienen 0.84% de piridina (el resto son impurezas) y que podrán ser cargadas directamente al precalentador para el siguiente lote. El total es de 245.26 litros de C_5H_5N .

343.0 litros de piridina, aprobada por el laboratorio para ser utilizada en producción (348 litros de 98.5% de pureza).

El total de piridina presente en estas diversas -- fracciones es de 804.42 litros que, referidos a la que venía en el azeótropo, da una pérdida de 32.92 litros que se pueden adjudicar a muestreos, pérdidas mecánicas, etc.

La eficiencia del segundo paso sería de:

$$\frac{804.42}{837.30} \times 100 = 96.05\%$$

La eficiencia total será de:

$$96.05 \times \frac{94.5}{100.0} = 90.767\%$$

Costo total del proceso:

Benceno	\$ 1,980.25
Cal	375.00
Antiespumante	171.30
Depreciación del equipo	813.90
Mantenimiento	305.50
Electricidad	124.05
Agua	12.30
Vapor	1,442.10
Albercas	225.39
Mano de obra	<u>1,500.00</u>
Total	\$ 6,949.79

Considerando únicamente la piridina pura obtenida-

(348 litros) el precio de su recuperación es de:

$$\frac{\$ 6,949.70}{348 \text{ litros}} = \$ 19.97 \text{ M.N. por litro}$$

El precio de la piridina por litro es de \$ 85.00. -
Relacionando el costo de la recuperación con este valor, se-
ve que corresponde únicamente al 23.5%.

Si se incluye como piridina todo aquello que está en
las diversas fracciones mencionadas y que en otros lotes sub
siguientes se puede recuperar, el precio baja a:

$$\frac{\$ 6,949.79}{804.42 \text{ litros}} = \$ 8.40 \text{ por litro,}$$

que representa únicamente el 9.88% del costo original.

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista económico, resulta absolutamente recomendable llevar a cabo la recuperación de la piridina de las aguas de lavado obtenidas en el proceso de reacetilación de epóxido crudo. El costo del producto recuperado representa sólo una parte mínima del costo original y la calidad obtenida llena las especificaciones del producto importado.

Haciendo la comparación entre los dos procesos, el de tres extracciones y el de extracción directa sin pasar -- por mezcla azeotrópica, la decisión favorece al primero. -- Los consumos de solvente son más o menos semejantes, pero la eficiencia de extracción con el benceno es menor en el segundo caso. Además, la cantidad de agua arrastrada a la hora -- de la extracción es mucho mayor, lo que retarda en gran parte la operación de la destilación (el tiempo empleado es ma-

yor al necesario para obtener el azeótropo) y rebaja un poco la recuperación, ya que forzosamente cada purga de agua lleva disuelta una pequeña cantidad de piridina. Trabajando -- con el azeótropo se tiene, como ventaja adicional, la posibi lidad de destilar únicamente éste y almacenarla en tambores o tanques más pequeños y poder aguardar a tener más producto por recuperar.

El volumen de piridina recuperado habrá de ser des contado del costo de producción del acetato de epóxido y tam bién el trabajar con piridina de menor valor redundará en be neficio del mismo.

CAPITULO X

BIBLIOGRAFIA

1. PERRY JOHN H.
Chemical Engineers Handbook. McGraw-Hill Book -
Company, Inc. 1950.
2. HODGMAN CHARLES D., WEAST ROBERT G. and SOLBY -
SAMUEL E.
Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rub
ber Publishing Co. 37th. Ed. 1955-1956.
3. WOOD HORATIO C. and OSOL ARTHUR
United States Dispensatory. J. B. Lippincott Co.
Philadelphia, London and Montreal. 23rd. Ed. --
1943 (1490, 1662).
4. JENKINS GLEM L. and KARLUNG WELTER H.
Chemistry of Organic Medicinal Products. John -
Wiley and Sons. Inc. N. Y. 3rd. Ed. 3rd. Re----
print. 1953 (306, 353, 690).
5. SNELL FOSTER LEE and SNELL CORNELIE T.
Coloriastic Methods or Analysis. D. Van Nos---
trand Co. Inc. Princeton. New Jersey. 3rd. Ed.-
1966 Reprint, Vol. IV (243-246).
6. ROJAHN C. A. y GIRAL FRANCISCO
Productos Químicos y Farmacéuticos. Editorial -
Atlante, México, D. F. 1956. Vol. III (1824- --
1828).
7. SCHEFLAN LEOPOLD and JACOB MORRIS B.
The Handbook of Solvents. D. Van Nostrand Co. -

Inc. N. Y. London, Toronto, 1953 Ed. (620).

8. NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THE U.S.A.
International Critical Tables of Numerical Data.
McGraw-Hill Book Co. Inc. New York, London, ---
1928 Edition.
9. MARTINEZ MAXIMINO
Plantas Medicinales de México. Ediciones Andrés
Botas, 1959 (51-53).
10. YOUNGKEN HEBER W.
Tratado de Farmacognosia. Editorial Atlante, S.
A. 1956 (27, 205-265, 604, 610).
11. WOLSSBERGER ARNOLD and PRESKAUER ERIC S.
Organic Solvents (Physical Properties and Me---
thods of Purification). Interscience Publishers
Inc. N. York, London. 1955 Edition (243, 444- -
447).
12. FIESER LOUIS F. and FIESER MARY
Organic Chemistry. Rehinhold Publishing Corpora
tion, New York, London. 1966 Edition, 1961 ----
printing.

