

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA.

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS.

SECCIÓN DE QUÍMICA.

Alcohol absoluto, propiedades y aplicaciones.. Procedimientos -
para la obtención del alcohol absoluto.. Obtención del alcohol
absoluto por medio del acetato de etilo anhidro, usado como des-
hidratante.. Fundamento del método y estudio experimental del -
mismo.. Conclusiones.

T E S I S

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL

D E

Q U Í M I C O

PRESENTA EL ALUMNO

DANIEL BELTRAN Y MENDOZA.

MEXICO, D. F. NOVIEMBRE DE 1934.

2327



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.

I PARTE.

ALCOHOL ABSOLUTO, PROPIEDADES Y APLICACIONES.

ALCOHOL ABSOLUTO.

El alcohol absoluto comercial contiene agua en cantidades que varían de 0.5 a 1.5%. Las farmacopeas lo definen como el alcohol etílico que no contiene más de 1% de agua.

El alcohol etílico anhidro es un líquido incoloro, transparente, ligero, de olor espirituoso, sabor quemante, arde con flama ligeramente azulosa no luminosa. Es higroscópico aunque no en el grado que se le ha atribuido.

Su punto de ebullición, según Kopp, es de 78.40C. a 760 mm. de presión.

Winkler, determinó los puntos de ebullición, para un cierto número de valores de la presión atmosférica:

| Presiones. | Temperaturas. |
|------------|---------------|
| 740 | 77.69 |
| 745 | 77.88 |
| 750 | 78.05 |
| 755 | 78.20 |
| 760 | 78.37 |
| 765 | 78.64 |

De ésta serie de determinaciones dedujo, que la variación de un milimetro de mercurio en la presión, corresponde a una variación en el punto de ebullición de 0.0340C.

Calculando la temperatura de ebullición en México, D. F., de acuerdo con éste factor (a una presión de 588 mm.) se obtiene - 72.05C.

Lisci en estas mismas condiciones, experimentalmente, encontró 71.09C.

En una determinación que hice, operando a 586. mm. de pre---

si6n encontr6 un punto de ebullici6n de 71.08 6C.

R.W. Merriman da la siguiente tabla para temperaturas de ebullici6n del alcohol etilico, para presiones comprendidas entre 50 a 2000 mm.

| Presiones en mm. | Punto de ebullici6n. | Presiones en mm. | Punto de ebullici6n. |
|------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| 50 | 22.200 | 760 | 78.30 |
| 100 | 34.35 | 800 | 79.61 |
| 150 | 42.06 | 900 | 82.65 |
| 200 | 47.83 | 1,000 | 85.42 |
| 250 | 52.47 | 1,100 | 87.96 |
| 300 | 56.41 | 1,200 | 90.32 |
| 350 | 59.84 | 1,300 | 92.52 |
| 400 | 62.87 | 1,400 | 94.58 |
| 450 | 65.59 | 1,500 | 96.53 |
| 500 | 68.06 | 1,600 | 98.37 |
| 550 | 70.33 | 1,700 | 100.12 |
| 600 | 72.43 | 1,800 | 101.73 |
| 650 | 74.39 | 1,900 | 103.37 |
| 700 | 76.24 | 2,000 | 104.89 |

El punto de solidificaci6n seg6n Krugel es de -112.30C.

El calor de vaporizaci6n y presi6n de vapor, a varias temperaturas, est6n dados por la siguiente tabla de Young.

| Temperatura. | Presi6n de vapor en mm. | Calor de vaporizaci6n. Calorías. |
|--------------|-------------------------|----------------------------------|
| 00 | 12.24 | 220.9 |
| 10 | 23.77 | 221.2 |
| 20 | 44.00 | 220.6 |
| 30 | 78.96 | 220.1 |
| 40 | -- | 218.7 |
| 50 | -- | 216.0 |
| 60 | -- | 213.4 |
| 70 | -- | 209.9 |
| 80 | -- | 206.4 |
| 90 | 1,194 | 201.6 |
| 100 | b- | 197.1 |
| 110 | 2,356 | 190.3 |
| 120 | -- | 184.2 |
| 130 | 4,320 | 177.6 |
| 140 | 5,666 | 171.1 |
| 150 | 7,326 | 164.7 |
| 160 | 9,366 | 156.9 |
| 170 | 11,856 | 148.4 |
| 180 | 14,763 | 139.2 |
| 190 | 18,178 | 128.4 |

| Temperatura. | Presión de vapor en mm | Calor de vaporización. Calorías. |
|------------------|------------------------|----------------------------------|
| 200 | 22,163 | 118.8 |
| 210 | 26,681 | 108.2 |
| 220 | 32,097 | 97.8 |
| 230 | 38,176 | 70.6 |
| 240 | 45,504 | 40.3 |
| 241 | 46,210 | 35.0 |
| 242 | 46,917 | 33.7 |
| 243.5 | 47,206 | 33.1 |
| T. crítica 243.1 | 67,850 | 0 |

Su calor específico a 200C. según Rakwsky, es de 0.616.

Su peso específico, según las determinaciones de Menclowid, corresponden a los valores 0.79384 15/6/15.60C., al vacío y 0.79359 15.6/15.60C, en el aire.

El alcohol es soluble en todas proporciones con el agua.

Es miscible con los hidrocarburos aun a bajas temperaturas. Estas mezclas se logran con una tolerancia de 0.3% de agua.

Se puede decir en general que el alcohol etílico anhidro es soluble en casi todos los cuerpos líquidos orgánicos y disolvente de una gran cantidad de cuerpos orgánicos sólidos, así como también lo es de algunas sales inorgánicas.

En algunos casos obra como disolvente en potencia, es decir, que mezclado con otras sustancias determinadas, forma mezclas de gran poder disolvente como sucede en el caso de la mezcla alcohol-éster tan usada para disolver la nitrocelulosa.

La propiedad disolvente del alcohol absoluto se acentúa con el grado de deshidratación y así vemos que su poder disolvente en comparación con el alcohol ordinario de 96.5 grados Gay-Lussac, es muy superior en casi todos los casos, particularmente tratándose de las resinas, razón por la cual es de gran valor en las industrias de barnices y lacas, cuando se le usa asociado

con éter acético o acetona.

Como comprobación de su poder disolvente, en potencia, así como de su mayor poder disolvente, en comparación con el alcohol ordinario, se efectuaron las siguientes pruebas:

Se disolvieron 16 gms. de nitrocelulosa de medio segundo en 100cc. de acetato de etilo anhidro, se adicionó toluol, medido, en cantidad suficiente para precipitar la nitrocelulosa. El número de volúmenes de toluol empleados para precipitar la piroxilina, de un volumen de acetato de etilo, es a lo que se llama en términos técnicos tolerancia, en este caso al toluol. En este experimento se necesitaron 400cc de toluol, es decir, 4 vols. por uno de acetato de etilo o sea una tolerancia de 4. Por otra parte se hicieron dos mezclas, una de (mezcla A) 50cc de acetato de etilo anhidro más 5000 de alcohol absoluto; la otra, (mezcla B) de 50cc de acetato de etilo anhidro más 5000 de alcohol de --- 96.5 G.L. Se disolvieron 16 gms. de nitrocelulosa de un segundo en cada una de las mezclas, habiéndose encontrado, en el caso de la mezcla A una tolerancia al toluol de 3.8 y para la mezcla B una tolerancia al toluol de 3.

16 Gms. de NITROCELULOSA DE MEDIO SEGUNDO.

| | C.C. C ₂ H ₅ .OH de 96.5 G.L. | C.C. C ₂ H ₅ .OH Absoluto. | C.C. CH ₃ COO.C ₂ H ₅ Anhidro. | C.C. Toluol. | TOLERAN- CIA. |
|-------------|---|--|---|-----------------|------------------|
| | | | 100 | 400 | 4. |
| | | 50 | 50 | 380 | 3.8 |
| (Mezcla A.) | | | 50 | 300 | 3.0 |
| (Mezcla B.) | 50 | | | | |

Para determinar exactamente la cantidad de agua que contiene un alcohol absoluto, se recurre á la determinación de su peso - específico; cualitativamente y de un modo aproximado se puede - determinar la cantidad de agua de un alcohol absoluto por medio de varias reacciones propuestas, siendo las más aproximadas las siguientes:

Para cantidades hasta de 0.8% se usa el sulfato de cobre anhidro en la proporción de 1 a 50 en peso. El sulfato de cobre es agitado en el alcohol por espacio de tres horas sin que dicha sal tome un decidido color azul.

Cantidades de 0.5% de agua pueden ser apreciadas, agitando el alcohol con unos cristales de permanganato de potasio. Como el permanganato es insoluble en alcohol absoluto basta dicha proporción de agua para que aparezca una coloración rosa.

M. Jones ha usado el alfa-bromonaftaleno para determinación del agua presente en pequeñas cantidades. Cantidades pesadas de alcohol y reactivo son mezcladas, la solución es enfriada lentamente hasta que ocurre una opalescencia, se toma la temperatura, y ésta tiene una cierta proporcionalidad con la cantidad de agua presente. Se han hecho tablas en las que se relacionan temperaturas y porcentos de agua.

W. Piltz para determinar trazas de agua usa la sal doble de yoduro de plomo y yoduro de potasio. Esta sal en presencia de pequeñas cantidades de agua reacciona, formando yoduro de plomo, de color amarillo.

El reactivo se prepara del modo siguiente:

Una solución filtrada en caliente de cuatro gramos de nitrato

de plomo en 15 C.C. de agua y mezclada con una solución caliente de quince gramos de yoduro de potasio: a medida que se enfría - cristaliza en agujas el yoduro doble de plomo y potasio que se forma.

Los cristales son separados del agua madre y disueltos en -- 15 C.C. de acetona, filtrados y vueltos a precipitar con éter, el precipitado es lavado con éter y secado al vacío. El reactivo se seca fácilmente y posee una gran sensibilidad a la humedad.

En los últimos años el alcohol absoluto se ha transformado en un importante producto industrial y así vemos que en aquellos países donde su costo es relativamente bajo, es usado como combustible líquido, mezclado con gasolina o benzol.

También se le ha adicionado a las gasolinas en la proporción de 10% asociado con pequeñas cantidades de piridina para obtener las gasolinas antigolpeantes.

El gran consumo del alcohol absoluto está hecho por las industrias manufactureras de lacas, barnices y disolventes.

En México en la actualidad, el alcohol absoluto únicamente se emplea como reactivo en los laboratorios, debido al alto precio a que es cotizado; sin embargo, considerando que comienzan a florecer algunas industrias que podrían hacer consumo de este producto, ya sería factible desde el punto de vista económico su producción industrial.

De una manera aproximada y según datos extraoficiales, se puede calcular el consumo hecho en México, por las fábricas de barnices y lacas, en unos 50.000 litros anuales.

PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DEL ALCOHOL ABSOLUTO.

PROCEDIMIENTO DE LA CAL.

Para este procedimiento se usa el alcohol comercial de ---- 96.5% el cual es tratado con un exceso de cal apagada (30% aproximadamente de su peso) y dejado por algún tiempo a digerir con ella; es destilado en un condensador de reflujo con objeto de -- facilitar la formación del hidróxido de calcio. La razón de por -- qué es usado un exceso de cal es la de evitar la formación de u -- na gran cantidad de hidróxido de calcio, el cual cedería agua -- en la destilación final y volvería a diluir el alcohol. Se ha a -- aconsejado en este procedimiento, desechar las primeras y últimas fracciones del destilado final, pues siempre las primeras, con -- tienen considerables cantidades de agua y las últimas, llevan a -- gua extraída por el alcohol absoluto del hidróxido de calcio.

Por este procedimiento, se obtienen aproximadamente un 60% de alcohol en estado anhidro; del residuo se puede recuperar -- cerca de 20% de alcohol más o menos hidratado pero un 8 o 10%, -- se consideran definitivamente perdidos. Tal es el antiguo proce -- dimiento industrial.

Posteriormente con el objeto de mejorar la eficiencia del -- procedimiento se recomendó que la cal accione sobre el alcohol caliente bajo algunas libras de presión, pero el mejoramiento ob -- tenido es relativo si se tiene en cuenta el peligro de explosión a que se está expuesto.

Con objeto de acelerar la reacción y de dar cierta continui -- dad al procedimiento otros métodos prescriben el tratamiento de

alcohol en forma de vapor. Se hace pasar la cal dentro de tubos anchos por medio de un gusano movido mecánicamente; los vapores de alcohol atraviesan al aparato en dirección contraria antes de llegar al condensador.

Con estos mejoramientos el antiguo procedimiento de la cal viva es casi aceptable, pero a pesar de la ingeniosidad del mecanismo empleado no ha sido, hasta la fecha, satisfactorio industrialmente.

PROCEDIMIENTO DE POZZI-ESCOT.

Se obtiene el alcohol absoluto por este procedimiento haciendo digerir el alcohol comercial con limadura de aluminio en presencia de bicloruro de mercurio. El aluminio se combina rápidamente con el agua contenida en el alcohol, formando hidróxido de aluminio y por rectificación posterior, es separado el alcohol absoluto. Este procedimiento es rápido y presenta la ventaja de eliminar las huellas de adehidos presentes en el alcohol.

PROCEDIMIENTO DE LA GLICERINA.

En éste método se emplea un líquido formado por una solución de carbonato de potasio en la glicerina. Los vapores de alcohol se secan haciéndolos barbotear en contra corriente a través de ese reactivo; la glicerina se satura de agua quitándosele al alcohol y éste se aísla calentándolo bajo vacío y a alta temperatura. Aunque éste método elimine algunas dificultades que presentan los deshidratantes sólidos, su aplicación no se ha desarrollado industrialmente.

PROCEDIMIENTO DE LA DESTILACION AL VACIO.

Los trabajos de Merriman enseñaron que al efectuar la rectifi

caación del alcohol en el vacío se puede evitar la formación de la mezcla azeotrópica, agua-alcohol con que se tropieza cuando se trabaja a la presión atmosférica. Sin embargo éste método no puede llevar la deshidratación muy adelante por realizarse en función del vacío en el cual se opera. Además está muy limitado industrialmente por la dificultad de condensar los vapores a baja temperatura.

Otros deshidratantes han sido propuestos con objeto de elevar la graduación del alcohol, para obtenerse posteriormente anhidro y así vemos que se han usado el carbonato de potasio, el cloruro de calcio fundido y el fluoruro de potasio anhidro. Este último actúa rápidamente por razón de su solubilidad y es más efectivo que el carbonato de potasio, por tener su solución saturada una presión de vapor menor que la de éste.

También se ha destilado el alcohol, con el mismo fin sobre calcio metálico o sobre sulfuro de sodio anhidro, recobrándose éste totalmente después de usado, por simple calentamiento pues es indiferente al alcohol etílico.

PROCEDIMIENTO DEL BENZOL.

Young ideó utilizar la formación de la mezcla azeotrópica-alcohol-benzol-agua con el fin de obtener alcohol absoluto. Basadas en éstas ideas de Young, se ha desarrollado en los últimos tiempos la industria del alcohol absoluto, obteniéndose en la actualidad gran cantidad de éste por este procedimiento.

Partiendo del alcohol de 96.5 G.L. y teniendo en cuenta la composición de su mezcla, así como la riqueza en agua del alcohol calculó la cantidad de benzol necesaria para la formación de

Esta mezcla, que tiene un punto de ebullición de 64.9°C. Esta mezcla está compuesta por 7.4% de agua, 18.5% de alcohol y --- 74.1% de benzol.

Se puede entonces, al fraccionar el alcohol de 96.5 con una cantidad conveniente de benzol, eliminar totalmente el agua de la mezcla arrastrando con ella una parte de alcohol mientras que el alcohol que destila después se obtiene completamente anhidro. La experiencia ha demostrado que el fenómeno se realizaba efectivamente en ésta forma.

El principio del método de Young, se resume en la ecuación siguiente:

95.5 partes de alcohol más 4.5 partes de agua más 45 partes de benzol igual a 45 partes de benzol más 4.5 partes de agua más 11.2 partes de alcohol más 84.3 partes de alcohol absoluto.

Partes expresadas en peso.

A priori, se supuso que un exceso de acuerdo con la anterior ecuación, de benzol, no podría separarse fácilmente del alcohol absoluto debido á que sus puntos de ebullición respectivos son casi iguales. Afortunadamente se encontró en la práctica, que el benzol y el alcohol absoluto dan lugar a la formación de una mezcla binaria azeotrópica constituida por 67.6 partes de benzol y 32.4 partes de alcohol cuyo punto de ebullición es de 68.25°C. Así pues se vió que un ligero exceso del cuerpo arrastrante, asegura la deshidratación del alcohol sin afectar su pureza.

Con objeto de dar una idea de la práctica industrial que se sigue en este procedimiento y la que se seguiría análogamente en el procedimiento del Acetato de Etilo, motivo del desarrollo del

presente trabajo, se hace una sucinta descripción de las mapula-
ciones industriales efectuadas.

El alcohol se introduce en una columna de destilación de tipo
ordinario y se destila haciendo retrogradar, al principio, todos
los vapores condensados. El benzol es introducido después gra-
dualmente, por un tubo de alimentación y esto da lugar inmediata-
mente, con el agua y el alcohol, a la formación de la mezcla a-
zeotrópica ternaria de punto de ebullición de 64.90C., en rela-
ción con la cantidad de benzol que a sido adicionada; unos termó-
metros de cuadrante, dispuestos en la columna, indican un abati-
miento gradual de temperatura y la adición del líquido arrastran-
te es suspendida cuando el termómetro colocado entre el octavo y
décimo platillo, a partir de la base de la columna, empieza a ba-
jar dos o tres grados, lo que indica la presencia de un pequeño
porcentaje de benzol en dichos platillos. La columna en estos mo-
mentos, se encuentra lista para que comience a verificar la des-
hidratación.

El alcohol baja a través de los platillos de la columna y va
cediendo su agua y originando la mezcla azeotrópica que se com-
porta como producto de cabeza; dicha mezcla se va acumulando en
los platillos superiores de la columna en parte; otra parte de
ella es retrogradada a la columna y la otra parte es enviada a
un recipiente de decantación. En los platillos inferiores de la
columna, en los que un termómetro acusa la temperatura de ebulli-
ción del alcohol enteramente puro, es acumulado éste y extraído
finalmente en forma de pasteurizado.

La porción de mezcla azeotrópica que es extraída y enviada al

decantador se separa en dos capas. La capa superior cuya composición en partes en volumen es;

Agua 0.5%, Benzol 84.5% y Alcohol 15%; ésta parte es enviada a la parte superior de la columna con el fin de servir de arrastrante puesto que su porcentaje en agua se haya en menor proporción de la correspondiente a la mezcla azeotrópica.

La capa inferior cuya composición es :

Agua 32%, Benzol 11.6% y Alcohol 56.4%, es enviada a una pequeña columna de rectificación en donde se le es eliminado el exceso de agua, que correspondería a la mezcla azeotrópica y al alcohol de 96.50 G.L. La mezcla azeotrópica es enviada al decantador; el alcohol de 96.50 a la columna principal de deshidratación y el agua es retirada.

FUNDAMENTO DEL METODO Y ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL MISMO.

Quando se lleva a la ebullición una mezcla de ciertos compuestos orgánicos líquidos, se desprenden vapores constituidos por cantidades proporcionales de estos compuestos y cuyo punto de ebullición, constante, es diferente de los puntos de ebullición de los constituyentes. A éste fenómeno se le conoce con el nombre de AZEOTROPISMO.

Este fenómeno se puede presentar en mezclas binarias, ternarias, etc. estando éstas caracterizadas por su punto de ebullición y composición constantes, para determinadas condiciones de presión, de manera que su comportamiento desde el punto de vista de su tensión de vapores, es similar al de un individuo químico.

La composición de las mezclas azeotrópicas varían con la presión a que es efectuada su destilación.

Herriman estudiando la mezcla azeotrópica agua-alcohol encontró los siguientes valores, para los puntos de ebullición y composición de esta mezcla a diferentes presiones.

| Presión en mm. | P. Ebul. de la mezcla. | Agua % | P. Ebul. de alcohol etilico. |
|-------------------|---------------------------|--------|------------------------------------|
| 1451.3 | 95.350 | 4.75 | 95.580 |
| 1075.4 | 87.12 | 4.65 | 87.34 |
| 760.0 | 78.15 | 4.4 | 78.30 |
| 404.6 | 63.04 | 3.75 | 63.13 |
| 198.4 | 47.63 | 2.7 | 47.66 |
| 129.7 | 39.20 | 1.3 | 39.24 |
| 94.9 | 33.35 | 0.5 | 33.38 |
| 70.0 | --- | 0.0 | 27.96 |

De los datos anteriores se observa que la relación de agua a alcohol disminuye con el abatimiento de la presión. En este caso

se alcanza un punto en el cual ya no se forma mezcla binaria azeotrópica (abajo de 80 mm). En estas condiciones el alcohol puro es el cuerpo de mayor tensión de vapor, de aquí que sea factible la obtención del alcohol absoluto por simple rectificación, siempre que se opere a estas bajas presiones.

El origen del estudio que se ha hecho de esta mezcla, desde el punto de vista de la variación de la presión y la composición del eutéctico fué debido a las experiencias hechas desde 1831 -- por Pictet. Este sabio observó que la riqueza alcohólica de los vapores desprendidos por una mezcla determinada de agua-alcohol, es mayor a medida que la temperatura a que se encuentra esta mezcla es menor. Wrewski encontró los siguientes valores para diversas temperaturas:

| Temp. | Riqueza Alcohólica %. |
|-------|-----------------------|
| 39.76 | 97.6 |
| 54.81 | 96.5 |
| 74.79 | 95.7 |

De estas experiencias de Pictet y Wrewski, se encausó el estudio para obtener el alcohol absoluto poniendo a la mezcla eutéctica en ebullición a bajas temperaturas lo cual se logró abatiendo la presión.

En el caso de las mezclas azeotrópicas ternarias, se observa también de una manera notable, la variación de su composición cuando se modifican las condiciones de presión y así vemos para el caso de la mezcla azeotrópica ternaria acetato de etilo-alcohol-agua, que se han encontrado experimentalmente, los siguientes valores:

| Presión. | Acetato% | Alcohol | Temperatura | Temp. |
|----------|----------|---------|-------------|-------|
| 25m.m. | 92. | 4. | 4. | 1.39 |
| 178.5 | 88.4 | 5.6 | 3. | 35.06 |
| 503.6 | 84.8 | 7.2 | 2. | 59.54 |
| 760. | 82.6 | 8.4 | 9. | 70.37 |
| 1. 090.9 | 79.9 | 10.6 | 9.5 | 80.71 |
| 1. 446.2 | 77.6 | 12.1 | 10.3 | 89.17 |

En general las mezclas azeotrópicas, tienen un punto de ebullición menor que el de sus constituyentes, sin embargo se presentan casos en que sucede lo contrario, como sucede en la mezcla azeotrópica de 80% de acetona y 20% de cloroformo cuyo punto de ebullición es de 64.70C.; siendo el de la acetona de 56.80C. y del cloroformo 61.20C. De un modo general el alcohol etílico forma mezclas azeotrópicas de punto de ebullición mínimo, es decir, menor al de sus componentes, como se comprueba con la lista siguiente de varias mezclas binarias azeotrópicas, formadas por el alcohol etílico y otros compuestos orgánicos.

Alcohol (67.6%)-benzol de Punto de ebullición 68.250C.

Alcohol (91%)-S2C de punto de ebullición 42.00C.

Alcohol (84%)-CCl4 de punto de ebullición 64.90C.

Alcohol (94%)-cloroformo de punto de ebullición 59C.

Alcohol (69%)-acetato de etilo de punto de ebullición 710C.

Alcohol (69%)-bromuro de etilo de punto de ebullición 370C.

Alcohol (14%)-yoduro de etilo de punto de ebullición 630C.

Alcohol (70%)-yoduro de isobutilo de P. de ebullición 770C.

Alcohol-Toluol de punto de ebullición 76.70C.

La mezcla azeotrópica que se usaría para la deshidratación del alcohol, valiéndose del acetato de etilo anhidro, sería la mezcla ternaria cuya composición a la presión de 760mm es la siguiente:

Acetato de etilo 82.6%, alcohol 8.4% y agua 9% siendo su punto de ebullición de 70°C.

Para la presión de México, D.F. encontré los resultados siguientes para la mezcla.

| | |
|---------------------------|---------------|
| P. Especifico | 0.896(25°) G. |
| Punto de ebullición | 66°C. |
| Acetato de etilo | 83.00% |
| Alcohol | 8.00% |
| Agua | 9.00% |

El principio del método de deshidratación del alcohol por medio de acetato de etilo anhidro, está expresado por la siguiente ecuación:

95.5 partes de alcohol más, 4.5 partes de agua, más 41.5 partes de aceto de etilo, igual a (4.5 partes de agua más 41.5 partes de acetato de etilo más 4.1 partes de alcohol) más 91.4 partes de alcohol absoluto.

La ecuación anterior está expresada en partes en peso y está calculada para la composición de la mezcla en México.

De lo expuesto anteriormente vemos que se nos presenta, en este caso un problema de rectificación, en el cual tratamos de separar a la mezcla azeotrópica formada, del alcohol absoluto; considerando a dicha mezcla como la impureza la que se separará de acuerdo con las leyes generales que rigen a la rectificación.

Cómo el coeficiente de purificación de una mezcla de líquidos que se desean separar, ilustra sobre el comportamiento de ellos en su rectificación, practiqué varias determinaciones de este coeficiente "K", de la impureza mezcla azeotrópica, con respecto al alcohol, a diferentes concentraciones.

Para estas determinaciones se destilaron mezclas de alcohol,

acetato de etilo y agua en cantidades convenientes.

APARATOS EMPLEADOS:

Matr z de destilación de 1600 C.C. conectado a un refrigerante, enfriado con agua helada. Probeta de 50 C.C. de tapón esmerilado para recoger las diferentes proporciones del destilado, conteniendo una solución de hidróxido de sodio valorada. Baño de aceite en el que es sumergido el matríz, para su calentamiento, hasta cerca del tubo de desprendimiento, con objeto de evitar condensaciones en las paredes del cuello del matríz, que modificarán la composición de los vapores desprendidos.

La composición de la mezcla sometida a la destilación para efectuar la primera determinación fué hecha de manera que correspondiera a la composición teórica expresada en la ecuación en la que está basado el procedimiento.

Primera determinación:

Se operó con 500 cc. de mezcla en cada una de las determinaciones siendo la composición de la primera, en partes en peso, la siguiente:

| | |
|----------------------|---------|
| Alcohol ----- | 67.34 % |
| Acetato de etilo --- | 29.48 % |
| Agua ----- | 3.20 % |

La que por destilación dar  dos individuos, alcohol absoluto y mezcla azeotrópica, en la composición centesimal siguiente:

| | |
|-----------------------|--------|
| Alcohol absoluto --- | 64.5 % |
| Mezcla azeotrópica -- | 35.5 % |

Los primeros 5 cc. destilados, cuya composición corresponde a la de los vapores emitidos por la mezcla sometida a la destilación. Dicha composición fué comprobada analiticamente y encontrada en la forma siguiente:

| | |
|-----------------------|--------|
| Alcohol absoluto --- | 29.7 % |
| Mezcla azeotrópica -- | 70.3 % |

Segunda determinación: (Practicada en condiciones análogas a la anterior y siguientes determinaciones)
Composición de la mezcla:

| | |
|----------------------|--------|
| Alcohol ----- | 72.4 % |
| Acetato de etilo --- | 24.9 % |

Equivalente a: Agua ----- 2.7 %.

Alcohol absoluto --- 70.0 %
Mezcla azeotrópica -- 30.0 %
Composición encontrada, de los primeros 5 cc. del destilado:

Alcohol ----- 45.0 %
Mezcla azeotrópica -- 55.0 %
Tercera determinación.
Composición de la mezcla:

Alcohol ----- 81.6 %
Acetato de etilo --- 16.6 %
Agua ----- 1.8 %
Equivalente a ,

Alcohol ----- 80.0 %
Mezcla azeotrópica -- 20.0 %
Composición encontrada de los primeros 5 cc. del destilado:

Alcohol ----- 65.0 %
Mezcla azeotrópica -- 35.0 %
Cuarta determinación.
Composición de la mezcla:

Alcohol ----- 90.8 %
Acetato de etilo --- 8.3 %
Agua ----- 0.9 %
Equivalente a:

Alcohol ----- 90.0 %
Mezcla azeotrópica -- 10.0 %
Composición encontrada: de los primeros 5 cc. del destilado:

Alcohol ----- 82.0 %
Mezcla azeotrópica -- 18.0 %
Quinta determinación.
Composición de la mezcla:

Alcohol ----- 99.54 %
Acetato de etilo --- 0.41 %
Agua ----- 0.05 %
Equivalente a:

Alcohol ----- 99.0 %
Mezcla azeotrópica -- 1.0 %
Composición encontrada de los 5 cc. primeros del destilado:

Alcohol ----- 98.5 %
Mezcla ----- 1.5 %

Calculando los coeficientes de purificación a estas diferentes concentraciones, tenemos;

~~Generalmente~~ la constante "K" está dada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{IV}{II}$$

En la cual IV e II, son cantidades de impureza, siendo esta en nuestro caso la mezcla azeotrópica, en porcentajes respectivamente, de las fases líquido y vapor.

De las determinaciones anteriores, obtenemos los coeficientes siguientes:

| Núm. de determinación. | Composición fase líquida. | Composición fase vapor. | Valores de K. |
|------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------|
| 1. | A. ---- 64.5 M. ---- 35.5 | ----- 29.7 ----- 70.3 | 1.98. |
| 2. | A. ---- 70. M. ---- 30. | ----- 45. ----- 55. | 1.83. |
| 3. | A. ---- 80. M. ---- 20. | ----- 65. ----- 35. | 1.75. |
| 4. | A. ---- 90. M. ---- 10. | ----- 82. ----- 18. | 1.80. |
| 5. | A. ---- 99. M. ---- 1. | ----- 98.5 ----- 1.5 | 1.5. |

~~Siendo~~ Siendo el acetato de etilo la principal sustancia usada en nuestro caso, creo pertinente hacer una ligera exposición sobre la manera de obtenerse, así como de su obtención como producto anhidro, que desde luego sería la única manera como podría utilizarse para nuestro objeto. Dicha deshidratación sería un factor de tomarse en cuenta para llevar a la práctica el procedimiento si no hubiera encontrado un método costeable para su obtención en pequeña escala. Este método será descrito en seguida así como el usado actualmente, con objeto de obtenerle en cantidades considerables.

El acetato de etilo se obtiene industrialmente en la actualidad por dos procedimientos, uno discontinuo y el otro continuo.

PROCEDIMIENTO DISCONTINUO.

El aparato que se usa en el primer procedimiento consiste en un alambique constituido por una olla y una columna fraccionadora de tipo común y corriente, con sus respectivos condensadores y su refrigerante. Estos aparatos son construidos preferentemente de aluminio.

En la olla del alambique son puestas cantidades equimoleculares de alcohol etílico y ácido acético, concentrados ambos, a los que se les agrega 0.5% sobre su peso total, de ácido sulfúrico de 66° Bé.; ésta mezcla es calentada ya sea con fuego directo o por medio de un serpentín cerrado, con vapor de agua; los vapores generados por la mezcla pasan a la columna fraccionadora la cual es del tipo ordinario de calotas o campanas. El fraccionamiento en esta columna se lleva de manera que la temperatura en el plato superior sea aproximadamente la de ebullición de la mezcla azeotrópica que se formará de acuerdo con la presión atmosférica a que se opere. En México la temperatura a la que se deberá operar es de 66°C. que corresponde al punto de ebullición de la mezcla compuesta por 83% de acetato de etilo, 8.00% de alcohol y 9.00% de agua. El reflujo de ésta columna es regresado a la olla de reacción; los vapores que se desprenden en el último plato, parcialmente son condensados en el condensador y el resto de ellos son llevados al refrigerante y extraídos en la probeta. La destilación es continuada hasta que la temperatura --

del último plato se cleve 4 o 5 grados lo que se verifica cuando se ha extraído la cantidad aproximadamente teórica, de mezcla azeotrópica.

PROCEDIMIENTO CONTINUO.

En este proceso, la esteréficación se efectúa en la misma columna fraccionadora la que está conectada a una pequeña olla que encierra al serpentín de calefacción; además, está provista de sifón que permite la descarga continua de las aguas de desecho. En este procedimiento es empleada como materia prima ácido acético diluido (6-8%) pudiendo proceder éste del vinagre de fermentación; alcohol también diluido (7-9%) que puede ser de mosto fermentado y pequeñas cantidades de ácido sulfúrico, como catalizador.

La columna fraccionadora es enteramente semejante de las columnas destrozadoras empleadas en la fabricación del alcohol.

El procedimiento consiste en hacer pasar la mezcla de ácido acético, alcohol y ácido sulfúrico diluidos por uno de los condensadores de la columna (caliente-vino) a fin de elevar la temperatura de la mezcla, casi a la ebullición, enseguida es introducida a la parte media de la columna, regulando ésta alimentación, con el régimen del aparato. Se introduce por el serpentín de calefacción vapor vivo en cantidad suficiente, para evaporar toda la mezcla azeotrópica que se irá formando a través de los platos de la columna. La temperatura que debe marcar el platillo donde se hace la alimentación es aproximadamente de 80°C; en los platillos superiores al plato de alimentación, se irá acumulando

la mezcla azeotrópica, los últimos platillos superiores estarán llenos, si la operación se verifica correctamente, es decir 66°C. en el platillo superior, con la mezcla azeotrópica casi pura. De uno de éstos platos se hace la extracción del producto.

En la práctica se ha encontrado que una columna de 50 platos es suficiente para desempeñar este trabajo, haciendo la alimentación en el platillo catorce a contar de la base.

El producto que se obtiene por éstos dos procedimientos como ya se vió, es la mezcla ternaria, la que para algunos usos es satisfactoria; para otros y principalmente para nuestro objeto, necesitamos forzosamente un producto anhidro,

El acetato de etilo anhidro se obtiene en grandes cantidades en los EE.UU. tratando el producto obtenido por cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, es decir, la mezcla azeotrópica ternaria acetato de etilo-alcohol-agua, con un exceso de ésta última: la mezcla en éstas condiciones es agitada energicamente y dejada en reposo por algún tiempo. Se separa en dos capas, la inferior que es de agua con pequeñas cantidades de acetato de etilo y alcohol, y la superior cuya composición es aproximadamente de 93% de acetato de etilo, 5% de agua y 2% de alcohol. Esta capa superior es llevada a una columna rectificadora en la que pasan como producto de cabeza al agua y el alcohol en forma de mezcla azeotrópica ternaria. La inferior que contiene cantidades apreciables de acetato de etilo y alcohol es llevada así mismo, a una columna destiladora con el fin de recuperar estos productos utilizables.

Este procedimiento bastante satisfactorio en cuanto se refiere a gastos de manipulación pero en cambio tiene el grave inconveniente de que son necesarias varias columnas rectificadoras de numerosas platinas cuyo costo inicial es bastante elevado, por lo que sería costeable sólo para la obtención de grandes cantidades de este producto.

Como en nuestro caso particular sería necesarias pequeñas cantidades de acetato de etilo anhidro y el procedimiento anterior sería incoesteable por las razones expuestas, he preferido usar otro procedimiento que por pruebas experimentales lo he encontrado factible y más económico que el anterior.

Este procedimiento consiste en tratar la mezcla acetato de etilo-alcohol-agua por medio de hidrocarburos, pudiendo ser éstos por ejemplo, un aceite lubricante mineral, los cuales son adicionados a dicha mezcla en exceso (aproximadamente dos volúmenes de aceite por uno de mezcla). El agua de la mezcla se separa íntegramente quedando en solución, en el aceite, el acetato de etilo y el alcohol. El agua es separada por decantación y la solución de acetato de etilo alcohol y aceite es destilada en un aparato de destilación común y corriente.

La temperatura se mantiene a bajo de 100°C. hasta que haya pasado todo el acetato y el alcohol; cuando se llega a este límite, se suspende la destilación y el aceite después de enfriado, es sacado del alambique, quedando en condiciones de utilizarse para el mismo objeto.

En este procedimiento se suprimen casi totalmente las pérdi-

das pues al agua separada, prácticamente, está exenta de acetato de etilo y alcohol. Desde el punto de vista térmico, creo que sería también más económico que el procedimiento anterior, restando conocer en detalle el aparato usado en el primer procedimiento para llegar a una conclusión definitiva a éste respecto.

IV.- PARTE.

PROCEDIMIENTO DEL ACETATO DE ETILO ANHIDRO, USADO COMO DESHIDRATANTE.

Como se explicó anteriormente el procedimiento de obtención del alcohol absoluto por medio del acetato de etilo anhidro, -- está basado en la formación de la mezcla azeotrópica ternaria.

El procedimiento en sí consiste en tratar el alcohol de 96.° G.L. con acetato de etilo anhidro en cantidad suficiente para formar a expensas del agua ~~existente~~^{ex}istente en el alcohol, y cantidad necesaria de éste, la cantidad de mezcla que arrastre completamente dicha agua. La segunda parte del procedimiento consiste en la recuperación de los productos de valor que pasan en la mezcla, es decir, el acetato y el alcohol. Esta operación se lleva a cabo por medio del tratamiento de deshidratación del acetato con el aceite lubricante, que se explicó anteriormente.

A continuación paso a hacer una descripción de un modo general, de la forma que se puede llevar a la práctica este procedimiento, ya en escala industrial. Los detalles de construcción de los aparatos, creo que sean de la competencia de la Ingeniería Química por lo que me concretaré a dar algunos datos que puedan servir de base para hacer los cálculos necesarios de esta construcción, así por ejemplo, la tabla de depuración alco-

hcl absoluto-mezcla azeotrópica, nos serviría para el cálculo del número de platos que debería tener la columna en la que se haría la separación de dichos productos.

Somera descripción de las operaciones efectuadas en la obtención del alcohol absoluto, por medio de acetato de etilo anhidro.

La instalación estaría compuesta de los siguientes implementos: (véase esquema adjunto.)

J. Alambique para la preparación de la mezcla azeotrópica Alcohol-agua-acetato de etilo.

A. Columna rectificadora con su condensador-precalentador B.

C. Tanque de mezcla de alcohol de 96.5 G.L. y acetato de etilo anhidro.

D. Tanque de mezcla de aceite y mezcla azeotrópica.

E. Alambique para recuperar el acetato anhidro.

F. Tanque de depósito para el acetato anhidro.

En el aparato J. es preparada la mezcla azeotrópica como se explicó anteriormente, por el procedimiento discontinuo la que es enviada al tanque D. en donde es mezclada enérgicamente, con dos volúmenes de aceite lubricante y dejada a reposar por espacio de tres horas. La capa inferior que es de agua, es purgada por medio de una llave que se encuentra en la parte inferior del tanque D; la solución clara de alcohol y acetato en aceite es bombeada al alambique E. en el que se efectúa su destilación con objeto de separar el acetato de etilo anhidro y el poco alcohol que se encuentra en solución; estos productos, son alma

cenados en el tanque F.

Por otra parte, cantidades convenientes de alcohol de 96.5 acetato anhidro, del que se halla en el tanque F. son mezclados en el tanque C., enseguida se hacen pasar a través del condensador B. que sirviendo de líquido refrigerante, son enviados a la columna A. graduando esta alimentación por medio de la llave (a), al mismo tiempo, se procede a calentar por medio de serpetin de vapor indirecto que tiene la columna, en su base; una vez que los platillos inferiores al plato de alimentación están llenos, se llevan a la ebullición, los vapores de mezcla azeotrópica que en este caso serán los de menor punto de ebullición y que de acuerdo con las leyes de la rectificación, irán ascendiendo a través de los platillos de la columna y acumulándose en los superiores. En un principio, los platillos superiores al plato de alimentación, prácticamente no trabajarán puesto que se hallan vacíos y los vapores impuros se mezcla azeotrópica. Los atravesarán sin que se haga ninguna selección hasta llegar al tubo de desprendimiento de la columna al condensador B. en donde serán totalmente condensados e introducidos de nuevo a la columna por el tubo de retrogradación que va a dar al platillo superior de ésta. Desde éste momento, se comenzarán a llenar los platillos superiores al plato de alimentación y principiarán por consiguiente a trabajar, una vez que se hallen en estas condiciones. En estos momentos, se hará una extracción de alcohol impuro por la llave (e) y constituirá un lote de alcohol absoluto impuro, igualmente la llave (f) se mantendrá cerrada de

manera que todo el líquido condensado, en B. sea retrogradado a la columna A. Una vez que todos los platillos de la columna A. están llenos, se encontrará en marcha normal; en éste momento, se abre la llave (f) y se gradúa al mismo tiempo de manera que el paso de las llaves (a) y (e) para que el alcohol absoluto -- que se obtenga, por (e) sea de la pureza requerida. Por la llave (f) saldrá prácticamente la mezcla azeotrópica ternaria que es recibida en el tanque D. y adicionada de la cantidad conveniente de aceite a fin de eliminarle el agua que contiene. La solución de aceite es llevada nuevamente al alambique E. con objeto de recuperar el acetato anhidro. De ésta manera el acetato efectúa un ciclo en el cual sólo habrá las pérdidas naturales de toda manipulación.

El lote del alcohol absoluto impuro es llevado de nuevo al tanque C. sin necesidad de agregarle nueva cantidad de acetato de etilo anhidro puesto que en éste caso sólo se trata de purificarlo de la mezcla azeotrópica que contenga.

