UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCION DE PLASTICO ITACONICO A PARTIR DE MIELES INCRISTALIZABLES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

I N G E N I E R O Q U I M I C O

PRESENTA

A N T O N I O O R T E G A M A R T I N E Z

MEXICO, D.F. 1956.

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

A LA MEMORIA

DE MI PADRE

A MI MADRE

CON TODO CARIÑO

A MIS HERMANAS

A LOS SEÑORES:

ING. ERNESTO DIAZ LOZANO

ING. EDUARDO VILLAVICENCIO

REV. DR. JOAQUIN SAENZ

A MIS MAESTROS

A MIS PADRINOS:

SR. JORGE MARTINEZ

SRITA. JOSEFINA MARTINEZ

C A P I T U L O S

I.- INTRODUCCION.

II.- HISTORIA DEL PLASTICO ITACONICO.

III.- ESTUDIO DE LAS MATERIAS PRIMAS.

IV.- ESTUDIO QUIMICO DEL PROCESO.

V.- DISEÑO Y ESTUDIO EN PLANTA PILOTO PARA LA RECUPERACION DE ACONITATOS.

VI.- BALANCE DE MATERIALES.

VII.- ESTUDIO ECONOMICO.

VIII.- CONCLUSIONES.

IX.- DISEÑOS Y BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

El problema vital de México está, sin duda alguna en aprovechar los recursos naturales, para el desenvolvimiento de su economía y la solución permanente y práctica a los ingentes e inaplazables desequilibrios de nuestra moneda nacional en relación a las divisas extranjeras. México, como los otros pueblos de la América Latina, es un país potencialmente rico, aunque actualmente pobre. Somos proveedores de las materias primas que ofrece nuestro suelo y que otros países industrializan posteriormente, para vendernos sus productos a precios elevados; este es un círculo vicioso que es necesario romper, si realmente aspiramos al engrandecimiento de nuestra Patria.

Este trabajo no pretende otro mérito que el indicar una de las posibilidades concretas y prácticas que tenemos de aprovechar en nuestra incipiente industria uno de los elementos que más pródigamente nos brinda nuestro suelo. La caña de azúcar se cultiva y se ha cultivado siempre en grandes extensiones laborables de nuestro territorio nacional. Innumerables son los ingenios azucareros que hay en toda la República. La producción de este artículo que supera en mucho las exigencias del consumo interno, ha venido a ser, sin embargo, casi incosteable. No es del caso señalar las causas, sino apuntar más bien las soluciones. Si la Industria Azucarera en México quiere subsistir y desarrollarse, necesita aprovechar todas las posibilidades que la caña de azúcar tiene y que han sido ya descubiertas y aprovechadas en otros países.

Además del azúcar, la química moderna utiliza lo que pudieramos

llamar subproductos del azúcar, como la cachaza, el bagazo y las mieles finales o incristalizables.

Hay ingenios que utilizan las mieles finales para producir alcohol etílico, pero también tienen aplicación estas mieles en la obtención de otros productos, pero se puede decir que es el mercado extranjero el que hace mayor consumo de ellas.

Sin embargo, las mieles finales pueden tener un uso importantísimo; el ácido itacónico y que a su vez deje a esas mieles finales en posibilidad de seguir dando las otras aplicaciones ya mencionadas.

Por lo tanto, la meta de esta tesis consiste en exponer una nueva posibilidad de la Industria Azucarera, que hará aprovechar a su máximo rendimiento uno de los recursos naturales más pródigos de nuestro suelo nacional.

CAPITULO II

HISTORIA DEL PLASTICO ITACONICO

El ácido itacónico o metilen succínico corresponde al grupo de ácidos orgánicos dicarboxílicos no-saturados (1). Desde 1873 es conocido que los ésteres del ácido itacónico pueden ser polimerizados para formar plásticos incoloros. Más tarde se demostró que éstos tienen índices de refracción elevados (2). Los plásticos incoloros y transparentes que se obtienen por la polimerización de los ésteres del ácido itacónico son numerosos y de diferentes características, según el alcohol con el cual el ácido se combina para dar lugar al éster, pudiendo ser empleado en la fabricación de productos, tales como cristales de seguridad, lentes, joyas artificiales, hules sintéticos, resinas dentales (3). Los triésteres aconíticos pueden ser preparados directamente del ácido aconítico o de su sal, y pueden ser usados por sus características plásticas como plasticizadores con el acetato de cloruro de polivinilo (4). El dimetil itaconato puede ser polimerizado y formar un producto plástico transparente para usarse en la fabricación de lentes (5).

En 1887, Fittig obtuvo el ácido itacónico a partir de la destilación destructiva del ácido cítrico, siendo éste el mejor método de fabricación del ácido itacónico (6). Aunque este método no ha mostrado ser un proceso práctico en la producción a gran escala, debido a las altas temperaturas requeridas, dando por resultado reacciones secundarias de descomposición, polimerización e isomerización que hacen que los rendimientos de ácido itacónico sean bajos.

En 1931, Kono Kinoshita reportó por vez primera el ácido itacónico como producto del metabolismo de ciertos hongos, dando por consiguiente un proceso de obtención de ácido itacónico por fermentación de carbohidratos (7). Desde 1840 (8) se tenían noticias sobre la descomposición pirolítica del ácido aconítico a ácido itacónico; pero sin aplicación industrial porque se consideraba al ácido aconítico como un producto costoso de la deshidratación del ácido cítrico por métodos catalíticos (9).

El ácido aconítico fué primeramente descubierto por Behr (10) en los productos derivados de la caña de azúcar en 1877. Aparte de los aminoácidos ha sido señalado por Yoder (10), por McCalep y Seibert (11) y por Balch, Broeg y Ambler (12) como el principal componente complejo al ácido aconítico.

En 1944 y 1945 fué demostrado en la Iberia Sugar Cooperative, Inc. New Iberia, La., que los aconitatos alcalino-térreos pueden ser recuperados en cantidades comerciales de las mieles incristalizables (13); permitiéndoles a las mieles ya tratadas el ser usadas en sus diferentes destinos. Las estadísticas son de que 1.320,000 kgs. de ácido aconítico por año, como mínimo, son potencialmente recuperables en este camino como un subproducto de la caña de azúcar cultivada y molida en Louisiana y Florida. En esta estadística no se estima la cantidad de ácido aconítico recuperable de la azúcar en crudo y mieles que se importan.

En los estudios conducidos por la Agricultural Chemical Research Division sobre el ácido aconítico en los productos de la caña de azúcar, fué establecido que cuando las soluciones acuosas del ácido son calenta

das, el ácido aconítico es lentamente descompuesto en ácido itacónico y bióxido de carbono (12).

Además el estudio de esta reacción ha guiado al crecimiento de un proceso para la producción de ácido itacónico de alta pureza y en gran rendimiento de los aconitatos alcalino-térreos crudos separados de las mieles. En este proceso el aislamiento preliminar del ácido aconítico, como tal, no es necesario; y la descomposición secundaria, polimerización e isomerización de los procesos pirolíticos, toman lugar sólo en grado pequeño.

CAPITULO III

ESTUDIO DE LAS MATERIAS PRIMAS

MIELES INCRISTALIZABLES

OBTENCION

Las mieles incristalizables o mieles finales, se obtienen como - un subproducto de la fabricación de azúcar. El proceso general (Anexo 2) es el siguiente: la caña de azúcar se alimenta a los conductores de caña, y durante el recorrido que sigue es lavada, para eliminar las impurezas que lleva; es luego desfibrada por medio de cuchillas para obtener la mayor extracción en el siguiente paso, que es el de molienda; el jugo extraído, llamado jugo mezclado, se bombea a los tanques de pesada, pasando posteriormente a sulfitación por medio de vapores de bióxido de azufre; alcalización, usando lechada de cal con el fin de precipitar -- las impurezas; a los calentadores o cambiadores de calor donde sale el jugo a 100-105°C.; clarificación, donde los lodos se asientan en los -- llamados clarificadores; evaporación, conocido como cuádruple efecto, - porque son cuatro evaporadores conectados en tal forma que los gases -- producidos por la evaporación en uno de ellos, sirven como vapor de calentamiento en el siguiente. El jugo que sale del último efecto toma el nombre de meladura 50-60°Bx.; cristalización, donde la meladura se cristaliza; centrifugación, aquí se separa el azúcar de las mieles finales. El bagazo de caña se transporta en parte a las calderas como combustible. Los lodos de los clarificadores se mezclan con bagacillo, que es - polvo de bagazo y se filtran; pasando el filtrado a alcalización; la --

torta de los filtros es otro subproducto que lleva el nombre de cachaza.

ANALISIS FISICOS

DENSIDAD.- En el Spencer hay unas tablas que relaciona el brix con la densidad, pero ésto es cierto únicamente para soluciones; empíricamente se determinó en Central Motzorongo, S.A. la densidad, pesando 100 ml. de miel final en una probeta graduada dando resultados bastante satisfactorios. Existen unas copas de metal cuya tapa tiene en el centro un pequeño orificio, de tal manera que conocido el peso de la copa, se llena con la miel y al tapar la copa, el excedente de miel se elimina por el orificio, se pesa y la diferencia de pesada entre 10, nos da lbs./galón, ya que estas copas son fabricadas en los Estados Unidos. Para obtener g/cc. se multiplica por su factor de conversión que es .119.

BRIX.- La muestra por analizar se mezcla perfectamente y se toma una cierta cantidad, igualando este peso con agua en una balanza granataria; ésto es lo que se llama una doble dilución. En seguida se disuelve la miel con el agua pesada y se llena una probeta con el objeto de determinar su Brix. Se ha visto que la miel englobe gran cantidad de aire variando notablemente la lectura del Brix, dando por consiguiente lecturas erróneas y, dado que en la compra de la miel final, así como en la misma Industria Azucarera, se acostumbra reportar la miel final en toneladas de miel final a 85°Bx., tenemos que:

Ton. de miel final x Brix = Ton. de sólidos en miel final.

Ton. de sólidos en miel final/85 = Ton. de miel final a 85°Bx.

Como se ve el Brix tiene un papel importante para determinar las

toneladas de miel final a 85°Bx.; y según experiencias efectuadas en la zafra 54/55 de Central Motzorongo, S.A., hay que dejar reposar la solución de miel final una hora. Pero se vió que al cabo de esa hora se asentaban sólidos insolubles en agua, por lo que hay que darle a la probeta un pequeño movimiento para mezclar la solución. En seguida se le introduce un brixómetro y al cabo de unos minutos se lee, haciendo la corrección correspondiente por temperatura ya que los brixómetros están referidos a 20°C (21). Se hacen tres lecturas tomando el valor promedio y multiplicando por dos para obtener el Brix de la miel final.

PUREZA Y SACAROSA.- Para determinar la pureza se prepara una solución que contenga un Brix comprendido entre 10 y 15, se le determina su Brix teniendo en cuenta lo anterior, aunque se le deja reposar menos tiempo, de 5 a 10 minutos, puesto que el Brix es bajo y por lo tanto la solución no lleva mucho aire. De la misma solución se toma una porción y se defeca con Sub-acetato de plomo seco de Horne, agitando fuertemente para obtener un filtrado transparente y poder hacer una lectura clara en el polarímetro. Con el Brix ya corregido por temperatura se busca su factor de pureza (21).

Factor del Brix corregido x Pol. = Pureza.

Brix de la miel final x Pureza = Sacarosa.

ANALISIS QUIMICOS

De los análisis químicos verificados sólo discutiremos el relativo al ácido aconítico; ya que los restantes son ya conocidos.

DETERMINACION DE ACIDO ACONITICO (14).- Hay que notar que el método depende de la exacta determinación de CO_2, para el cual, el método gravimétrico o volumétrico pueden ser usados.

Reactivos: Solución saturada de acetato de plomo neutro.

Suspensión de asbestos lavados con ácido.

Acetona y Acido acético glacial.

Cristales secos de acetato de potasio.

Aparatos: Vaso de 400 ml. y Erlenmeyer de 250 ml.

Embudo Buchner o Hirsch y frasco de succión.

2 tubos cargados con cal-soda y refrigerante.

Adaptador tipo Claissen y frasco para lavado de gas.

Trampa de absorción de CO_2 (15).

Técnica.- Pesar con el vaso de 400 ml. la suficiente cantidad de mieles para dar de 20 a 30 gramos de sólidos, y diluir con agua a 200 ml.. Mezclar y calentar en baño maría a 80-90°C.. Agregar con agitación 50 ml. de solución saturada de acetato de plomo. Dejar que el precipitado se asiente. Ajustar al embudo Buchner un papel filtro y poner una delgada capa de asbestos, uniformemente sobre el área filtrante. Recoger el precipitado de plomo del vaso con agua sobre el filtro preparado. Lavar el precipitado una vez con agua y ésta se elimina por succión. Detener la succión y llenar el papel filtro con acetona. Esta se agrega poco a poco para asegurar que penetre a través de todo el precipitado. Eliminar la acetona por succión y repetir con una segunda porción de acetona. Continuar la succión después del segundo lavado con acetona hasta que el olor de acetona se haya ido completamente del papel y del

precipitado. Secar el papel y precipitado en la estufa a 120°C. por 30 minutos.

Poner el papel y precipitado en el Erlenmeyer con 10 gramos de cristales de acetato de potasio y pedacitos de vidrio y agregar 100 ml. de ácido acético glacial. A través de un tapón de hule ajustado en la boca del adaptador tipo Claissen, pasar un tubo de vidrio tal, que el tubo esté colocado a medio centímetro sobre la superficie del ácido acético; conectar el otro extremo del tubo a uno de los tubos cargados con cal-soda. Conectar el brazo lateral del adaptador Claissen con el refrigerante y con tripa de hule conectar la boca de éste con la entrada del tubo del frasco de lavado de gas que contiene agua destilada con un fondo de 10 cm. mínimo. Conectar el tubo cargado con cal-soda con una fuente de aire, y a fin de eliminar el CO_2 presente dentro del aparato, pasar lentamente una corriente de aire a través del aparato por 20 a 30 minutos a una velocidad de 120 a 180 burbujas por minuto en el frasco de lavado. Preparar la trampa de absorción de CO_2; y, cuando el CO_2 ha sido eliminado del aparato, conectar la trampa a la salida del tubo del frasco de lavado. Conectar el otro tubo cargado con cal-soda al otro extremo de la trampa de absorción. Continuar la corriente de aire y calentar la mezcla en el Erlenmeyer a ebullición. Hervir por una hora y media bajo reflujo; luego detener el calentamiento y dejar enfriar a la mezcla lentamente por 30 minutos, mientras que la corriente de aire es continuada. Desconectar la trampa de absorción y determinar el CO_2 absorbido. Multiplicar los gramos de CO_2 por 3.9545 para obtener la cantidad equivalente de ácido aconítico.

DETERMINACION DE ACIDO ACONITICO EN ACONITATOS.- Pesar dentro del erlenmeyer 2 gramos del aconitato seco. Agregar 10 gramos de acetato de potasio y pedacitos de vidrio y 100 ml. de ácido acético glacial; montar -- los aparatos y proceder con la descarboxilación y absorción de CO_2 exactamente como se describió arriba.

DETERMINACION DE ACIDO ACONITICO EN PRESENCIA DE ACIDO CITRICO (16).- Reactivos: Para 1 litro de reactivo, disolver 100 gramos de cristales-secos de acetato de potasio en 460 ml. de ácido acético (99.6%). Disolver, por calentamiento, 10 gramos de ácido bórico en otra porción de -- 460 ml. de ácido acético glacial. Mezclar las dos soluciones, agregar - 30 ml. de ácido acético, y poner a reflujo la mezcla por una hora. Enfriar a la temperatura ambiente y proteger de la absorción de humedad.

Técnica: Si la muestra no es completamente seca, disolver 1 a 2 gramos en 100 ml. de agua, o si es líquida, tomar la cantidad suficiente, que contenga cuando menos 1 gramo de ácidos totales y diluir a 100-ml.. Agregar suficiente solución de hidróxido de sodio o ácido acético-para tener la solución a pH 6.0-6.2. Diluir con agua a 150 ml. y calentar en baño maría. Agregar agitando 50 ml. de solución saturada de acetato de plomo neutro y enfriar a la temperatura ambiente. Recoger el -- precipitado como en el proceso descrito para el ácido aconítico (14); - secar detenidamente a 120°C.; usar 100 ml. del reactivo ácido acético-ácido bórico, descarboxilando por hora y media, conforme al proceso de - Roberts y Ambler (14). Calcular el CO_2 transformado como ácido aconítico. Si las muestras son secas, se descarboxilan 1 a 2 g. con el reactivo.

DETERMINACION DE CO_2 Y CALCULOS.- El CO_2 puede ser absorbido y determinado por algún método estandar. El CO_2 se absorbe en solución de hidróxido de sodio y se determina volumétricamente por precipitación de los carbonatos con solución de $BaCl_2$ y la titulación de la alcalinidad restante, según las modificaciones de Reid y Weihl del método de Winkler.

Para éste y métodos volumétricos similares, 1 ml. de NaOH 1N 0.087 gramos de $C_6H_6O_6$. Para métodos gravimétricos de determinación de CO_2, 1 mg. de CO_2 3.954 mg. de $C_6H_6O_6$.

CLORURO DE CALCIO

GENERALIDADES

Peso molecular 110.99. El producto comercial es un sólido incoloro, delicuescente. El cloruro de calcio dihidratado se utiliza en escamas, sólido y líquido (solución con agua). El cloruro de calcio anhidro forma cristales cúbicos, punto de fusión 772°C; punto de ebullición arriba de 1600°C.; gravedad específica 2.512; soluble en agua y alcohol etílico. La hidratación de la sal anhidra es exotérmica (21.7 cal/mol para formar el hexahidrato).

OBTENCION

El cloruro de calcio se puede fabricar como un subproducto del proceso amonio-soda. También se puede obtener por la purificación y evaporación de las salmueras naturales. El cloruro de calcio es fabricado en escamas (77-80% $CaCl_2$), líquido (40% $CaCl_2$) y sólido (73-75% $CaCl_2$).

CLORURO DE MAGNESIO

GENERALIDADES

Peso molecular 95.23; se encuentra comercialmente en la forma -- anhidra y el hexahidrato. Cristales monoclínicos-prismáticos, punto de-fusión cerca de 117°C., gravedad específica 1.572. Tanto el producto anhidro como el hexahidrato son delicuescentes. En la naturaleza no se encuentra fácilmente en la forma bischofita $MgCl_2.6H_2O$; pero, sí en los depósitos del océano en la forma carnalita $KCl.MgCl_2.6H_2O$. Forma hidratos con 2,4,6,8 y 12 moléculas de agua de cristalización. La solubilidad del hexahidrato, en moles de $MgCl_2$ por 1000 moles de agua, es 99.8- a 0°C., 103.8 a 22°C., 124.2 a 80°C., y 154.8 a 115°C..

OBTENCION

La preparación del $MgCl_2$ es de importancia técnica en conección-con la fabricación de magnesio metálico por electrólisis de su sal fundida. Las cuatro principales formas para la preparación de la sal son: (1) Las aguas madres de la planta de refinación de Carnalita, (2) Salmueras subterráneas, (3) Agua de mar y (4) La clorinación del MgO en la presencia de carbón o material carbónico.

La recuperación de sal de magnesio del agua de mar está basada - sobre la precipitación del hidróxido de magnesio con cal o dolomita.

Numerosos métodos han sido descritos para la obtención de la deshidratación del $MgCl_2.6H_2O$, ya que la dificultad se encuentra en la eliminación de las dos últimas moléculas de agua, las cuales usualmente -- van acompañadas por la formación de oxicloro.

Como la tendencia del $MgCl_2$ a descomponerse en el más bajo grado de hidratación, el proceso más comercial emplea 2 pasos o grados de deshidratación en el cual cerca de 2/3 partes del agua de cristalización - es eliminada por evaporación al aire mientras que las dos últimas moléculas son evaporadas en una atmósfera de HCl o Cl_2. Esta deshidratación presenta corrosión y problemas de equipo.

CAL

GENERALIDADES

La cal es reactiva con agua; el proceso está referido a un apagamiento y es exotérmico, generando considerable calor. Tratando la cal - viva con suficiente agua hasta satisfacer su afinidad química para agua bajo condiciones de hidratación, produce lo que se llama cal hidratada- o calidra.

La cal, tanto el óxido como el hidróxido, son de color blanco, aunque algunos productos poseen un tinte grisáceo. El grado de calentamiento subsecuente a la calcinación, afecta el valor de calentamiento, plasticidad, densidad y reactividad química de la cal producida. La cal no es fácilmente soluble, pero tiene una alcalinidad más altamente aprovechable que la NaOH.

La gravedad específica de la cal tiene relación bastante parecida según el origen, estructura y porosidad del material, y es influenciada por la temperatura de calcinación. La recarbonatación de la cal - viva a temperaturas ordinarias no ocurre bajo condiciones anhidras.

OBTENCION

La fabricación de productos de cal comprende dos procesos químicos: calcinación e hidratación. En estos procesos intervienen gran variedad de operaciones unitarias que pueden incluírse: acarreo, pulverización, tamizado, separación por aire y empaque. Existen en el mercado dos clases de calidra; calidra química especial (93%) y calidra para construcción (85%).

IMPUREZAS

La composición química y propiedades de la cal y de la piedra caliza dependen de la naturaleza de las impurezas y el grado de contaminación del lugar de la caliza. Las impurezas de la cal viva comercial son: MgO, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, H_2O y CO_2.

Los óxidos de calcio y magnesio no se disuelven en agua si no se convierten primero en hidróxidos. La solubilidad del hidróxido de calcio decrece con el aumento de temperatura. La solubilidad de cales comerciales en agua no varía más que 7% de la solubilidad del hidróxido de calcio puro, las diferencias son probablemente debidas a la presencia de huellas de hidróxido de sodio y potasio. La presencia de magnesia, sílica y carbonato de calcio o magnesio no tiene efecto sobre la solubilidad de la cal ordinaria, pero puede tener un efecto marcado sobre el valor de la solución. Puesto que la solubilidad de la cal disminuye cuando la temperatura aumenta, el pH de la solución saturada de cal es proporcionalmente baja a altas temperaturas.

A 25°C. el calor de reacción de la cal con agua es 15,300 cal / gramo mol.

ACIDO SULFURICO

GENERALIDADES

Peso molecular 98.082; es un líquido incoloro, corrosivo, aceitoso. Densidad 1.8357, punto de ebullición 270°C.

Ha sido considerado como la base de la industria química inorgánica. Aunque algunos de sus usos históricos, tales como el primer paso en el proceso de Leblanc, para la manufactura de álcalis, han sido reemplazados en su totalidad o en parte, por el desarrollo de otros procesos. Su consumo ha aumentado para muchos usos, tales como la industria del rayón, industria de fertilizantes, industria de los pigmentos del titanio, y la industria del petróleo.

OBTENCION

Proceso de contacto: Este es el proceso usado actualmente y tiene su origen en la patente de Perengrine Phillips en 1831, de que el dióxido de azufre podía reaccionar directamente con oxígeno atmosférico pasando esta mezcla sobre un catalizador calentado, generalmente un alambre de platino o platino finamente dividido y absorbiendo el trióxido de azufre en H_2SO_4 concentrado. La reacción fundamental es:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 44{,}400 \text{ cal.}$$

ANALISIS Y ESPECIFICACIONES

Para ácidos de 60-66°Bé la determinación del peso específico se hace con un hidrómetro Baumé.

Para ácidos más fuertes que 66°Bé su fuerza se determina por ti-

tulación.

La especificación del ácido sulfúrico de la fábrica "La Viga" es el siguiente:

H_2SO_4 industrial

Clase "C" libre de arsénico

65.6°Bé (93% de concentración).

CARBON ACTIVADO

OBTENCION

Un gran número de materiales carbonáceos pueden ser usados para la producción de carbón activado. Los más ampliamente usados son: madera, aserrín, turba, lignito, y pulpa de molino de desperdicio.

Varios procesos han sido descritos y patentados para la activación, pero pocos han sido adaptados industrialmente.

La primera etapa en la preparación de carbón activado incluye la carbonización del material crudo. Generalmente se hace en ausencia de aire a temperaturas abajo de 600°C., aunque se han reportado casos en los cuales temperaturas más altas han sido usadas con éxito. Después de la carbonización, el carbón residual que tiene una fuerza de adsorción débil, puede ser sometido a calcinación a elevadas temperaturas para eliminar varias impurezas volátiles y con esto aumentar su poder adsorbente. El procedimiento de calcinación se aplica con éxito considerable a carbones de materiales crudos, tales como huesos, los cuales contienen otros elementos además del carbón, oxígeno e hidrógeno.

Un método de activación que se está usando ampliamente comprende

el control de la oxidación del carbón con gases adecuados. Algunos procesos emplean bióxido de carbono a 800-900°C. mientras que otros procesos emplean aire a 300-600°C.

En otro proceso general, el material por carbonizar, se mezcla con reactivos químicos que desprenderán gases oxidantes a la temperatura de activación. Los reactivos adecuados para tales propósitos son: Na_2SO_4, Na_3PO_4 y dolomita $(Ca-Mg)CO_3$.

ANALISIS

Los análisis inmediatos son:

Humedad.

Materia valátil.

Carbón fijo.

Cenizas.

Prueba de Permanganato: Esta prueba indica la habilidad de un carbón para eliminar coloides y cuerpos coloridos. Se determina iodométricamente.

CAPITULO IV

ESTUDIO QUIMICO DEL PROCESO

COMPOSICION DE LAS MIELES Y PRUEBAS

Las mieles tenían el siguiente análisis:

Brix	88.01
Calcio	0.735% Bx.
Magnesio	0.274% Bx.
Ac. aconítico	3.34% Bx.

El aconitato de las mieles no se pudo separar con sólo calentar las mieles diluídas; ni ajustando el pH con cal de 6.5 a 6.8 y después calentando.

Si los % de calcio, magnesio y ácido aconítico son calculados en fracción molecular (%/peso atómico o molecular x 100), se encuentra que, para formar el aconitato dicálcico magnésico, las mieles no contenían suficiente calcio y magnesio para formar el compuesto insoluble. A todo esto hay que agregar que no todo el calcio y magnesio presentes en las mieles es aprovechable para la formación del aconitato.

Cuando las mieles fueron diluídas y calentadas, ya sea agregándoles cal o cloruro de calcio, se separaron grandes cantidades de un precipitado viscoso, amorfo. Puesto que este precipitado se formó primero y es más insoluble, redujo la cantidad de calcio que se había aumentado al agregar la cal o el cloruro de calcio; solamente se pudo separar el aconitato dicálcico magnésico, agregando suficiente calcio para satisfacer las necesidades tanto de la materia amorfa como del aconitato.

Sin embargo cuando mieles diluídas fueron tratadas con cal, cloruro de calcio y calentadas, se formó un precipitado cristalino que al enfriarse las mieles se redisolvió. Al agregar el cloruro de magnesio, el aconitato se formó en bonitos cristales y permaneció insoluble al enfriarse las mieles; por lo que se ve la necesidad de agregar suficiente magnesio para poder precipitar el aconitato dicálcico magnésico.

CONDICIONES OPTIMAS PARA LA RECUPERACION DEL ACONITATO

Los trabajos efectuados en la planta-piloto para obtener una mayor recuperación del aconitato, se hicieron tomando en cuenta las condiciones óptimas que son las siguientes: (1) Brix de las mieles, (2) pH, (3) cloruro de calcio y magnesio agregados, (4) temperatura a la que se deben elevar las mieles, (5) duración del tiempo de calentamiento y (6) eliminación del aconitato dicálcico magnésico de las mieles.

(1) El mejor proceso de trabajo es cuando la dilución es tal que la solución tenga una concentración de 50 a 55° Bx. Si la dilución es demasiado grande, la concentración de ácido aconítico en las soluciones resultantes es baja y la producción de aconitato disminuye. Si la dilución no es lo bastante grande, la solución forma espuma cuando se calienta.

(2) El pH se ajusta con óxido de magnesio, con hidróxido de potasio, con magnesita calcinada, con hidróxido de sodio y con óxido o hidróxido de calcio; pero el mejor agente es el óxido o el hidróxido de calcio. El pH óptimo debe ser 6.5 a 6.8; una alcalinidad más alta causa espuma cuando se calienta. La cal usada deberá contener un mínimo de —

carbonato puesto que el CO_2 liberado hace a la solución formar espuma.

(3) El cloruro de calcio y cloruro de magnesio son usados para aumentar el calcio y magnesio contenidos en la solución. Los resultados más satisfactorios se obtienen, agregando a la solución 3 partes de cloruro de calcio anhidro y una parte de cloruro de magnesio anhidro, por cada cinco partes de ácido aconítico en la solución. Estas son las mínimas cantidades requeridas. Cantidades mayores de reactivos no tienen efecto sobre la recuperación del aconitato dicálcico magnésico.

(4) Las mieles son diluídas y encaladas, luego calentadas a 49°C. y después se agregan las soluciones de los cloruros. El aconitato empieza a separarse alrededor de 82°C., pero los mejores resultados son obtenidos a temperaturas entre 93-99°C.. Temperaturas sobre 99°C. causan descomposición y espuma en las mieles.

(5) La temperatura debe ser mantenida a 93°C., por un mínimo de 45 minutos. Deteniendo la temperatura más de una hora, tiene muy poco efecto sobre la recuperación del aconitato dicálcico magnésico. El aconitato se deja asentar.

(6) Es imposible filtrar el aconitato de las mieles. La presencia de gran cantidad de sustancia amorfa, hace que la separación del aconitato por asentamiento y decantación sea muy deficiente. El problema de separación se resuelve satisfactoriamente por centrifugación de todo el lote, o permitiendo a la mezcla aconitato-sustancia amorfa asentarse tan bien como sea posible y decantando las mieles; pasando la lechada a la centrífuga. La torta de aconitato formada es luego mezclada con agua caliente y esta lechada se carga de nuevo a la centrífuga. El agua de -

lavado contiene azúcar y cristales pequeños de aconitato, debiendo ser retornada al proceso como agua para diluir las mieles y para disolver los reactivos del siguiente lote; de este modo se conserva el azúcar y se retienen cristales de aconitato como semilla para la nueva cosecha.

CONDICIONES OPTIMAS PARA LA CONVERSION DEL ACONITATO A ACIDO ITACONICO

La descarboxilación del aconitato dicálcico magnésico obtenido en planta-piloto, se llevó a cabo tomando en cuenta las condiciones óptimas: (1) la concentración de aconitato, (2) el pH óptimo, (3) la duración de la descarboxilación, (4) grado o límite de isomerización a ácido citracónico, y (5) recristalización del ácido itacónico crudo. Estas condiciones óptimas fueron determinadas (20) en estudios que más adelante se exponen.

(1) La concentración debe ser tal que la lechada contenga 20% en peso del aconitato crudo.

(2) El pH óptimo es de 2.0 a 2.5. Arriba y abajo de este límite se observa que el tiempo transcurre antes de que la suspensión de la evolución de CO_2 termine.

(3) A 135-140°C. y presión de 32 a 34 libras, la descarboxilación de la lechada teniendo pH 2.0 a 2.5 termina en apróximadamente de una, a una y media horas. El calentamiento no deberá ser continuado después de que la descarboxilación ha llegado a ser completa.

(4) El magnesio en el aconitato crudo causa alguna isomerización del ácido itacónico a ácido citracónico (20).

(5) La recristalización del ácido itacónico crudo ofrece alguna-

dificultad al principio, puesto que el sulfato de magnesio y la materia colorante en el ácido crudo interfiere con el trabajo de las aguas madres.

ESTUDIOS EN EL LABORATORIO SOBRE LA DESCARBOXILACION DE ACIDO ACONITICO Y ACONITATOS (20)

Cuando soluciones diluídas de ácido aconítico son calentadas, el ácido sufre descarboxilación, con la formación de bióxido de carbono y ácido itacónico conforme a la ecuación $C_3H_3(COOH)_3 \xrightarrow{\Delta} CO_2 + C_3H_4(COOH)_2$. La reacción es irreversible puesto que puede ser verificada en sistemas cerrados bajo la presión del bióxido de carbono desarrollado en la reacción; como a la presión atmosférica o a la presión reducida donde el bióxido de carbono es eliminado tan pronto como es formado. La proporción de la descarboxilación aumenta cuando se eleva la temperatura, pero decrece con el aumento de la concentración de ácido aconítico. Cuando se eleva el pH de la solución a valores de 2.8-3.5, correspondiente a la neutralización de 1/6 a 1/3 del ácido, respectivamente, la descarboxilación es acelerada. Con neutralización más completa a valores de pH arriba de 3.5, la descarboxilación decrece; y, cuando las soluciones son hechas neutras o alcalinas, la totalidad de la descarboxilación no toma lugar. En el pH óptimo el efecto de concentración del ácido aconítico sobre la reacción considerada es prácticamente nulificada, así que la temperatura y pH llegan a ser variables críticas. La relación de datos sobre los puntos discutidos están expuestos en la tabla I.

Teóricamente el curso de la reacción $C_3H_3(COOH)_3 \xrightarrow{\Delta} CO_2 + C_3H_4(COOH)_2$ puede ser seguido por titulación de la acidez antes y después de la descarboxilación, o por determinación de la cantidad de CO_2 producido. Sin embargo, por causa de las reacciones secundarias, los valores obtenidos por titulación de la acidez, siempre indicaron una descomposición de ácido aconítico más grande que los obtenidos por titulación del bióxido de carbono.

REACCIONES SECUNDARIAS

Cuando la descarboxilación fué llevada con soluciones de ácido aconítico puro hirviendo bajo reflujo, hubo una despreciada reacción secundaria la cual produjo una cantidad pequeña de un material amorfo, amarillento, soluble en agua, pero no hubo una cantidad apreciable de ácido cítrico formado por isomerización. Cuando las soluciones fueron calentadas en autoclave a temperaturas arriba de 100°C., la cantidad del material amarillo fué aumentado un poco, pero aún no pudo ser encontrado el ácido citracónico. Sin embargo, la descarboxilación de la solución neutralizada en parte, tanto por reflujo como por autoclave, fué acompañada por la formación de ácido citracónico, excepto cuando las sustancias neutralizantes fueron compuestos básicos de calcio o bario. El ácido citracónico fué formado por la isomerización del primer ácido itacónico formado, y no por un modo diferente de descarboxilación del ácido aconítico y fué probado por ebullición de soluciones de ácido itacónico neutralizadas en parte, cuando fué encontrado que los iones sodio indujeron a una isomerización extensiva, pero que los iones calcio-

no causaron producción de algún grado apreciable de ácido citracónico. Tabla II.

Dado que el ácido citracónico es volátil con vapor mientras que el ácido itacónico no es, la determinación de la cantidad de ácido citracónico formado por calentamiento de soluciones de ácido aconítico o ácido itacónico, fué hecha acidulando las soluciones, llevándolas a destilación por vapor y titulando el ácido en el destilado. La destilación fué continuada hasta que no hubo más ácido en el destilado.

DESCARBOXILACION DE ACONITATO DICALCICO MAGNESICO

Con estos datos establecidos, se hicieron experimentos usando soluciones de aconitatos acidificadas en lugar de soluciones neutralizadas del mismo ácido puro. Fué encontrado que en el pH óptimo, la reacción de descarboxilación procedió en el mismo camino, ya sea que las soluciones fueron preparadas neutralizando el ácido con bases o acidificando soluciones o suspensiones de los aconitatos de las bases correspondientes. Por ejemplo, cuando una suspensión de aconitato de calcio - insoluble en agua fué acidificada con 5/6 de la cantidad de ácido sulfúrico necesario para combinarse con el calcio del aconitato, la descarboxilación siguió en el mismo camino como cuando una solución de ácido-aconítico de contenido idéntico había sido neutralizado con 1/6 de cal. El precipitado de sulfato de calcio en tal suspensión no necesita ser eliminado por filtración, pues puede ser dejado en suspensión durante la descarboxilación. Estos experimentos indicaron que el aconitato dicálcico magnésico crudo obtenido de las mieles, después de haber sido lava--

dos y libres de azúcar, podrían ser usadas directamente para la producción de ácido itacónico sin la necesidad de liberar y cristalizar ácido aconítico. Esto fué confirmado por experimentos llevados en autoclave. Descarboxilaciones llevadas bajo reflujo en el punto de ebullición y en el pH óptimo no fueron completas en 24 horas. En los experimentos usando autoclave fué imposible determinar el tiempo para que la reacción -- fuese completa, pero a pH óptimo y a 140°C. fué un poco menos de 2 horas. El tiempo requerido depende del pH de la carga y la temperatura de calentamiento.

TABLA I

DESCOMPOSICION DE ACIDO ACONITICO EN SOLUCIONES ACUOSAS DETERMINADA POR PERDIDA DE ACIDEZ

(Estos valores tienen un error positivo, según ya explicado)

Concentración de Acido Aconítico. g/100 ml.	Fracción neutralizada.	pH	Tiempo de calentamiento Horas	Descomposición a Ebullición (reflujo) %	110° %	120° %	130° %	140° %
0.05	0	–	2	10.3	–	–	–	–
0.2	0	0	"	8.1	–	–	–	–
1.0	0	2.1	"	3.2	16.4	49.2	93.5	103.2
"	1/6	2.8	"	10.5	49.5	92.4	104.5	105.0
"	1/3	3.5	"	14.6	–	–	–	–
"	1/2	4.2	"	7.8	–	–	–	–
"	2/3	4.9	"	1.8	–	–	–	–
"	todo	7.0	"	0.0	–	–	–	–
10.0	0	–	"	2.4	9.5	28.2	69.8	103.8
"	1/6	–	"	49.5	59.0	107.0	110.5	114.0
0.05	0	–	6	26.2	–	–	–	–
"	1/6	–	"	34.8	–	–	–	–
0.2	0	–	"	21.0	–	–	–	–
"	1/6	–	"	35.1	–	–	–	–
1.0	0	–	"	10.7	–	–	–	–
"	1/6	–	"	30.5	–	–	–	–
4.0	0	–	"	6.9	–	–	–	–

TABLA II

ISOMERIZACION DEL ACIDO ITACONICO A ACIDO CITRACONICO

Acido Itacónico gramos	Base usada	Fracción neutralizada	H_2O ml.	Temperatura °C	Tiempo horas	Acido Citracónico formado %
5	–	0	50	Hervir, reflujo	8	0.39
5	Na_2CO_3	1/4	"	" "	"	1.92
5	–	0	7.5	140	2	1.75
5	Na_2CO_3	1/8	"	"	"	23.34
5	"	1/4	"	"	"	32.80
5	"	1/2	"	"	"	8.71
1.3	–	0	10	"	"	0.0
1.3	Na_2CO_3	1/4	"	"	"	5.0
1	$CaCO_3$	1/8	"	"	"	0.0
1	"	1/4	"	"	"	0.0

CAPITULO V

DISEÑO Y ESTUDIO EN PLANTA PILOTO PARA LA RECUPERACION DE ACONITATOS

PRODUCCION DEL ACONITATO DICALCICO MAGNESICO

EQUIPO

El equipo usado en la planta-piloto para la recuperación del aconitato de las mieles está representado en la figura 1. Consiste de los siguientes tanques:

(1) TANQUE DE DILUCION DE MIEL.- Con capacidad de 230 litros. Este tanque tiene un AGITADOR ELECTRICO (A) y un SISTEMA DE CALENTAMIENTO (C); además en el fondo tiene una salida de descarga por gravedad al tanque (3); dos entradas de alimentación, de miel y de agua de lavado. Cuenta también con un termómetro.

(2) TANQUE DE REACTIVOS.- Con capacidad de 40 litros. En el fondo tiene su salida de alimentación al tanque (3).

(3) TANQUE DE REACCION.- Tiene una capacidad de 290 litros. A la mitad del tanque tiene una MIRA DE VIDRIO (M) y a esa altura una salida de decantación (D). Además está equipado con un SISTEMA DE CALENTAMIENTO (E); con un aparato Foxboro para CONTROL DE TEMPERATURA (F); con un tubo de cobre que entra al fondo del tanque para proporcionar medios de AGITACION (G) por vapor burbujeante. En el fondo tiene una salida de alimentación a la bomba. La BOMBA (B) de tipo centrífuga envía la lechada del tanque (3) al tanque (4); el agua caliente al tanque de agua de lavado, que después se envía junto con la torta al tanque (4). El agua-

de lavado de esta nueva centrífugación se envía al tanque de reactivos y al tanque de dilución.

(4) TANQUE DE LECHADA.- Tiene una capacidad de 200 litros, con una salida de alimentación por gravedad a la centrífuga.

(5) TANQUE DE LAVADO.- Este es un tanque con capacidad de 110 litros; es de cemento y está colocado a nivel del suelo. Aquí se recibe el agua necesaria para lavar la torta de aconitato; que después vuelve a llegar con el nombre de "lavado" que sirve para diluir la miel y disolver los reactivos.

(6) CENTRIFUGA.- Trabaja a una velocidad de 1400-1500 rpm. Tiene una salida para mandar la miel purgada al tanque de almacenamiento, y el "lavado" al tanque de agua de lavado.

PROCESO

El proceso desarrollado para la recuperación del aconitato dicálcico magnésico de las mieles está representado esquemáticamente en la figura 2.

140 Kgs. de miel fueron alimentados del tanque general de almacenamiento al tanque de dilución (1), y mezcladas con 60 litros de agua de lavado. La miel diluída en el tanque (1) fué calentada a la temperatura de 49°C. 400 gramos de cal fueron mezclados con 15 litros de agua de lavado y la lechada de cal formada fué mezclada con la solución de mieles en el tanque (1) para elevar el pH de la solución a 6.4-6.8. También fueron disueltas en el tanque de reactivos (2) 4 kilogramos de cloruro de calcio (75%) y 2 kilogramos de cloruro de magnesio (50%), en 19

litros de agua de lavado.

Cuando se llegó en el tanque (1) a 49°C., las salidas de los tanques (1) y (2) conteniendo las mieles y la solución de los cloruros respectivamente; fueron abiertas y ambas soluciones fueron descargadas al tanque de reacción (3) simultáneamente y en tal cantidad que ambas fueron vaciadas en el mismo tiempo. Esta forma de descargar ayudó a que se mezclaran las dos soluciones de diferentes densidades para formar una solución final de aproximadamente 55° Brix. Además la mezcla fué ayudada por soplo de vapor, mientras que la temperatura fué levantada a 93-99°C. Se mantuvo la temperatura entre estos límites durante una hora, con suave soplo de vapor.

El calentamiento fué luego detenido y el precipitado fué dejado 30 minutos para que se asentara. Después parte del flotante claro de las mieles diluídas fué luego sacado a través de la salida de decantación (D). La lechada que permaneció en el tanque de reacción (3) fué luego descargada por medio de la bomba (B) al tanque de lechada (4). De aquí la lechada se alimentó a la centrífuga (6). Las mieles de la centrífuga fueron almacenadas junto con las decantadas del tanque de reacción.

La pasta de aconitato que permaneció en la centrífuga fué suspendida en 94 litros de agua caliente y la lechada resultante fué bombeada otra vez al tanque de lechada (4) del cual fué nuevamente alimentado a la centrífuga. El agua de esta centrifugación fué usada como ya se dijo anteriormente, para diluir las mieles y disolver los reactivos necesitados para el siguiente lote. La pasta lavada fué secada a 74-77°C. y luego pulverizada.

SUMARIO DE LAS RECUPERACIONES DE ACONITATO DICALCICO MAGNESICO

Para obtener en planta-piloto el aconitato necesario para su conversión a ácido itacónico, usamos mieles producidas en el Ingenio San - Salvador, ubicado en Mincatlán, Mor..

Bajo las condiciones óptimas se trabajaron 16 lotes de 140 kgs.- de miel de 88° Bx. por lote. El total de aconitato dicálcico magnésico- recuperado de 2240 Kgs. de miel fué de 54.01 kgs.; siendo el 51.5% de aconitato dicálcico magnésico recuperado, teniendo el mínimo de 41.2% y el máximo de 61%. Este aconitato dicálcico magnésico tuvo 95% de ácido- aconítico, indicando una recuperación de 45.2% del ácido aconítico originalmente presente en las mieles. Los datos sobre las 16 operaciones - están expuestos en la tabla III.

CALCULO DEL EQUIPO

(1) Tanque de Dilución.- Tanque cilíndrico cuyas dimensiones son:

Diámetro 56 cm.
Altura 93 cm.

$V = \pi r^2 h$
$V = 3.141 \times 28^2 \times 93 = 230$ lts.

Capacidad = 230 litros.

(2) Tanque de Reactivos.- Este tanque es cilíndrico:

Diámetro 33 cm.
Altura 47 cm.

$V = \pi r^2 h$
$V = 3.141 \times 16.5^2 \times 47 = 40$ lts.

Capacidad = 40 litros.

(3) Tanque de Reacción.- Este tanque está compuesto por dos figuras geométricas, una cilíndrica y una cónica.

Volumen de la parte cilíndrica:

Diámetro 60 cm.
Altura 99 cm.

$V = \pi r^2 h$
$V = 3.141 \times 30^2 \times 99 = 280$ lts.

Volumen de la parte cónica:

Diámetro 60 cm. $V = \pi r^2 h/3$
Altura 10.5 cm. $V = 3.141 \times 30^2 \times 10.5/3 = 10$ lts.

Capacidad total = 290 litros.

(4) Tanque de lechada.- Tanque cilíndrico cuyas dimensiones son:

Diámetro 54 cm. $V = \pi r^2 h$
Altura 92 cm. $V = 3.141 \times 27^2 \times 92 = 210$ lts.

Capacidad = 210 litros.

(5) Tanque de agua de lavado.- Los tanques anteriores son de lámina y éste se hizo de cemento a nivel del suelo, de forma cúbica:

Lado 48 cm. $V = l^3 = 48^3 = 110$ lts.

Capacidad=110 litros.

Sistema de calentamiento en el tanque (1).- Las ecuaciones usadas son:

(A) $Q = WoCp(t_1 - t_o)$

(B) $Q/\lambda v$ = kgs. de vapor

(C) $A = Q/U(\Delta t)$

Q calor sensible Cal.

Wo peso de la solución que se va a calentar Kgs.

Cp calor específico medio de la solución a presión cte. Cal./kg.°C.

t_o temperatura de alimentación de la solución °C.

t_1 temperatura a la que se va a calentar la solución °C.

λv calor latente del vapor Cal./Kg.

U coeficiente de transmisión de calor Cal/hr. m^2 °C.

A área de calentamiento m^2.

Δt diferencia de temperatura media °C.

En el Spencer (21) hay una gráfica que relaciona el % de Sacarosa con el Cp; luego tenemos que: 140 x 29.33/215.4 = 19.05% Sac., dándonos en la gráfica un valor de Cp = 0.89.

De la ecuación (A) tenemos:

$$Q = 215.4 \times 0.89(49 - 25) = 4600 \text{ Cal.}$$

El calor latente del vapor saturado a 231°F. es 959 BTU/lb. de vapor (22). 959 x 0.554 = 531 Cal/Kg. de vapor.

De la ecuación (B) tenemos:

$$Q/\lambda v = 4600/531 = 8.66 \text{ Kgs. de vapor.}$$

Para calcular U hacemos uso de dos gráficas (23). En la primera gráfica con el Brix de la solución y la temperatura media se encuentra su viscosidad:

$$140 \times 88/215.4 = 57.2^{\circ} \text{ Bx.}$$

$$(49 + 25)/2 = 37^{\circ}\text{C.}$$

Con estos datos nos dió un valor de 17 cps. En la segunda gráfica nos dió con esta viscosidad un valor de U = 50 BTU/hr. ft^2 °F.

$$50 \times 4.88 = 244 \text{ Cal/hr. m}^2\ ^{\circ}\text{C.}$$

Necesitamos saber el valor de Δt:

$$\Delta t = \frac{(111 - 25) - (111 - 49)}{2.3 \log \frac{(111 - 25)}{(111 - 49)}} = 73.5$$

De la ecuación (C) tenemos:

$$A = 4600/244 \times 73.5 = 0.256 \text{ m}^2\text{/hr.}$$

Como el tiempo de calentamiento fué de una hora; siendo el siste

ma de calentamiento de tubo de cobre de 1/2" de diámetro, la longitud - del serpentín es:

$$L = .256/3.141 \times .622 \times .0254 = 5.15 \text{ metros.}$$

Sistema de calentamiento en el tanque (3).-

$Wo = 239.3$ Kgs.

$Cp = 0.9$ Cal/Kg. ^{o}C.

$t_o = 45^{o}C$.

$t_1 = 99^{o}C$.

$T = 111^{o}C$.

$U = 230$ BTU/hr. ft^2 $^{o}R = 1124$ Cal/hr. m^2 ^{o}C.

$\lambda v = 531$ Cal/Kg.

De la ecuación (A) tenemos:

$$Q = 239.3 \times 0.9(99 - 45) = 11,650 \text{ Cal.}$$

De la ecuación (B) tenemos:

$$Q/\lambda v = 11,650/531 = 22 \text{ Kgs. de vapor.}$$

Necesitamos saber el valor de Δt:

$$\Delta t = \frac{(111 - 45) - (111 - 99)}{2.3 \log \frac{(111 - 45)}{(111 - 99)}} = 31.7$$

De la ecuación (C) tenemos:

$$A = 11,650/1125 \times 31.7 = .326 \text{ m}^2/\text{hr.}$$

Como el tiempo de calentamiento fué de 25 minutos:

$$A = .326 \times .24 = .783 \text{ m}^2.$$

La longitud del serpentín es:

$$L = .783/3.141 \times .0158 = 15.8 \text{ metros.}$$

PRODUCCION DEL ACIDO ITACONICO DEL ACONITATO

EQUIPO

La reacción de descarboxilación fué llevada en un reactor de vidrio a presión con capacidad de 19 litros, probado para 35 libras de -- presión, y fué equipado con un agitador movido por un motor y un condensador enfriado con agua. El sistema de calentamiento fué eléctrico. El manómetro y la válvula de seguridad fueron conectados a la parte superior del condensador. La temperatura de la reacción fué determinada por un par termoeléctrico insertado en el hueco de la flecha del agitador.

Para la separación del sulfato de calcio procedente de la reacción se usaron filtros Buchner. La concentración de las soluciones fué hecha en el laboratorio en concentradores de vidrio a baja presión.

Por ser bajas las cantidades de aconitato dicálcico magnésico obtenidas, el equipo usado fué material de laboratorio, por lo que no se describe el cálculo de equipo.

PROCESO

El proceso de descarboxilación del aconitato a ácido itacónico - está representado esquemáticamente en la figura 3.

2 Kgs. del aconitato dicálcico magnésico (55% de ácido aconítico), se les agregó 9 litros de agua y 600 ml. de ácido sulfúrico concentrado con agitación. Esto produjo una lechada teniendo un pH de 2.0 a - 2.5. La lechada fué calentada con agitación en el reactor a presión a - 135°C. Alrededor de 100°C. la evolución del CO_2 fué evidente por el rápido aumento de la presión en el reactor. La presión se dejó que llega-

ra a 33-34 lbs. antes de soltar el gas. La presión fué controlada por operación manual de la válvula en la parte superior de la columna de reflujo. La temperatura fué mantenida en 135°C. y la presión a 32-34 lbs. de una a una y media horas; no habiendo más aumento en la presión indicando que la descarboxilación había llegado a su fin. Entonces el calentamiento fué detenido y el aparato se dejó enfriar por una y media horas antes que el reactor fuera abierto. El sobrante de 55 ml. de ácido sulfúrico y 115 gramos de carbón fueron agregados y todo fué mezclado.

La mezcla caliente fué filtrada en el embudo Buchner, y al precipitado de sulfato de calcio y carbón, se le agregó agua caliente y se filtró de nuevo. Los filtrados juntados aumentaron como a 9.5 litros de solución. Esta solución fué evaporada bajo presión cerca de 2.5 litros y luego enfriada rápidamente con agitación. Después estuvo guardada a baja temperatura por dos horas al cabo del cual el ácido itacónico había cristalizado; fué filtrado sobre un embudo Buchner y el filtrado fué concentrado bajo presión y reducido a 1-1.5 litros. Este fué enfriado rápidamente con agitación y guardado en frío por dos horas cuando una segunda cosecha de cristales de ácido itacónico fué obtenido. Dejando el filtrado de esta segunda cosecha varias horas a baja temperatura, todavía pueden obtenerse cristales de ácido itacónico, pero son muy impuros y de color obscuro.

Los cristales obtenidos fueron de color ligeramente canela y fueron purificados por recristalización en la siguiente forma: 1000 gramos de los cristales crudos fueron disueltos en 350 ml. de aguas madres de previa recristalización y 100 gramos de carbón fueron agregados. Fué ca

lentado sobre baño maría a 80-90°C. por hora y media. Después se filtró lavando con 200 ml. de agua caliente. Al filtrado se le agregó el lavado y fué rápidamente enfriado con agitación y guardado en frío por dos horas; separándose el ácido itacónico en blancos cristales los cuales se fundieron a 162-164°C.. Cuando el filtrado de estos cristales fué dejado varias horas a baja temperatura, una pequeña cantidad de cristales ligeramente coloreados de ácido itacónico fué obtenida. No fué práctico evaporar este filtrado para una nueva cosecha de cristales puesto que la solución obscureció durante la concentración, y los cristales obtenidos fueron altamente obscuros y no pudieron ser purificados de modo satisfactorio, ya que el color fué fuertemente retenido.

SUMARIO DE LAS RECUPERACIONES DE ACIDO ITACONICO

Las condiciones óptimas fueron trabajadas en 10 operaciones. Cada operación se hizo con 2 Kgs. de aconitato crudo teniendo un promedio de 55% de ácido aconítico. La producción promedio de ácido itacónico crudo de estas 10 operaciones fué 75% de la teórica, con el mínimo de 72% y máximo de 77.3%. En estas operaciones un total de 20 kilos del aconitato dió 6.173 kilos de ácido itacónico crudo, teniendo un color tostado y fundiéndose alrededor de 157°C.. Por la técnica de recristalización, 87% del peso del ácido itacónico crudo fué obtenido como cristales blancos fundiéndose alrededor de 162°C.. Este ácido purificado es 65.3% de la cantidad de ácido itacónico teóricamente equivalente al aconitato. Es lógico que se pueda obtener mayor recuperación de ácido cristalizado en producción a gran escala, al menos en parte, disminuyendo

las pérdidas mecánicas por el uso de equipo más eficiente.

El ácido citracónico producido debe ser agregado para determinar el rendimiento del producto descarboxilado. El ácido citracónico producido en estos experimentos no fué separado como tal, pero es posible -- que su recuperación valdría la pena en producción de gran escala, ya -- que también tiene aplicación en la producción de productos plásticos.

La recuperación del ácido citracónico que se forma durante la -- reacción debería ser estudiado más ampliamente.

Los datos sobre las 10 operaciones están expuestos en la tabla - IV.

TABLA III

RECUPERACION DEL ACONITATO DICALCICO MAGNESICO DE LAS MIELES

Operación No.	Brix	Alcali	pH	$CaCl_2$ Kg.	$MgCl_2$ Kg.	Aconitato Kg.	Rendimiento % Aconitato	% Ac.
1	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.217	49.0	43.1
2	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.704	56.5	49.6
3	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.529	53.8	47.3
4	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.996	61.0	53.5
5	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.143	47.9	42.1
6	55	CaO	6.8	3.280	1.642	3.404	51.9	45.5
7	55	CaO	6.8	3.280	1.642	2.702	41.2	36.2
8	55	CaO	6.7	3.280	1.642	3.140	47.9	42.0
9	55	CaO	6.7	3.280	1.642	3.133	47.7	41.9
10	55	CaO	6.6	3.280	1.642	3.782	57.7	50.6
11	55	CaO	6.6	3.280	1.642	3.187	48.6	42.7
12	55	CaO	6.5	3.280	1.642	3.759	57.3	50.3
13	55	CaO	6.5	3.280	1.642	3.961	60.4	53.0
14	55	CaO	6.6	3.280	1.642	3.545	54.0	47.4
15	55	CaO	6.4	3.280	1.642	3.030	46.2	40.5
16	55	CaO	6.4	3.280	1.642	2.778	42.3	37.2

TABLA IV

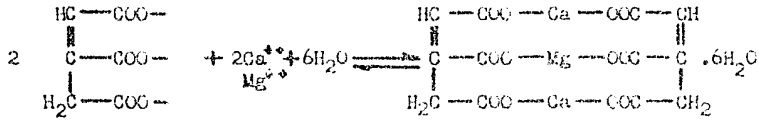
RECUPERACION DE ACIDO ITACONICO DEL ACONITATO DICALCICO MAGNESICO

Operación No.	Aconitato g.	Acido sulfúrico g.	Carbón g.	Acido itacónico g.	Rend. %
1	2000	1192	215	599	73.0
2	2000	1192	215	591	72.0
3	2000	1192	215	615	75.0
4	2000	1192	215	610	74.3
5	2000	1192	215	628	76.5
6	2000	1192	215	633	77.1
7	2000	1192	215	620	75.5
8	2000	1192	215	607	74.0
9	2000	1192	215	625	76.2
10	2000	1192	215	635	77.3

CAPITULO VI

BALANCE DE MATERIALES

PREPARACION DEL ACONITATO DICALCICO MAGNESICO A PARTIR DE LA MIEL



Ion aconitato — Aconitato dicálcico magnésico

Se forma el aconitato dicálcico magnésico hexahidratado teniendo un peso molecular de 554.7

Vamos a tomar como base: 1 Kg. de $Ca_2Mg(Aconitato)_2.6H_2O$

$CaCl_2$ = 2 x 111/554.7 = .400 Kgs.

Usando 82.5% de exceso de $CaCl_2$:

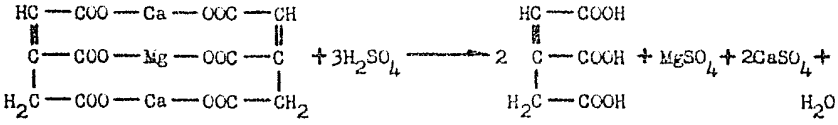
.400 + .825(.400) = 0.730 Kgs.

$MgCl_2$ = 95.32/554.7 = .172 Kgs.

Usando 41.3% de exceso de $MgCl_2$:

.172 + .413(.172) = 0.243 Kgs.

PREPARACION DE ACIDO ACONITICO A PARTIR DEL ACONITATO DICALCICO MAGNESICO



Base: 1 Kg. de $Ca_2Mg(Aconitato)_2.6H_2O$

H_2SO_4 = 3 x 98.08/554.7 = .530 Kgs.

$MgSO_4$ = 120.4/554.7 = .217 Kgs.

$CaSO_4$ = 2 x 136.1/554.7 = .491 Kgs.

Ac. aconítico = 2 x 174.1/554.7 = .628 Kgs.

H_2O = 6 x 18/554.7 = .195 Kgs.

Usando 5% de exceso de H_2SO_4:

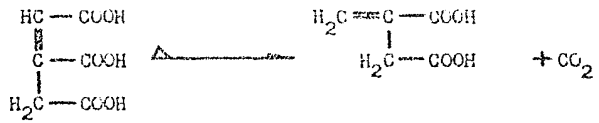
.530 + .05(.530) = 0.556 Kgs.

Usando ácido de 93%:

0.556/0.93 = 0.598 Kgs.

Se obtiene el 62.8% de ácido aconítico.

PREPARACION DE ACIDO ITACONICO A PARTIR DEL ACIDO ACONITICO.



Acido aconítico Acido itacónico

Base: 1 Kg. de $Ca_2Mg(Aconitato)_2.6H_2O$

CO_2 = 0.628 x 130.1/174.1 = 0.468 Kgs.

Acido itacónico = 0.628 x 44/174.1 = 0.159 Kgs.

Del aconitato dicálcico magnésico se obtiene el 46.8% de ácido itacónico.

BALANCE DE Ca^{++}

Base: 1 Kg. de $Ca_2Mg(Aconitato)_2.6H_2O$.

Ca^{++} de las mieles:

$2240/54.01 \times .88 \times .00735 = 0.268$ Kgs. de Ca^{++}

Ca^{++} de la cal:

$6.40/54.01 \times 0.714 = 0.085$ Kgs. de Ca^{++}

Ca^{++} del $CaCl_2$:

$39.5/54.01 \times 0.36 = 0.263$ Kgs. de Ca^{++}

Ca^{++} del aconitato:

$80/554.7 = 0.144$ Kgs. de Ca^{++}

Este Ca^{++} del aconitato es el que se separa de la mezcla, por lo que hay que restarlo de la suma de los anteriores; tenemos que:

$0.616 - 0.144 = 0.472$ Kgs. de Ca^{++} que quedan en las mieles/Kg. de aconitato dicálcico magnésico producido.

BALANCE DE Mg^{++}

Base: 1 Kg. de $Ca_2Mg(Aconitato)_2.6H_2O$.

Mg^{++} de las mieles:

$2240/54.01 \times .88 \times .00274 = 0.100$ Kgs. de Mg^{++}

Mg^{++} del $MgCl_2$:

$13.15/54.01 \times 0.255 = 0.062$ Kgs. de Mg^{++}

Mg^{++} del aconitato:

$24.32/554.7 = 0.044$ Kgs. de Mg^{++}

Este Mg^{++} del aconitato es el que se separa de las mieles, por lo que hay que restarlo de la suma de los anteriores; tenemos que:

$0.162 - 0.044 = 0.118$ Kgs. de Mg^{++} que quedan en las mieles/Kg. de aconitato dicálcico magnésico producido.

Como se ve aumenta el Ca^{++} y el Mg^{++} en las mieles tratadas.

CANTIDAD DE AGUA

La cantidad de agua necesaria para tener una mezcla de 55°Bx. - en el tanque de reacción; sabiendo la cantidad de materiales por operación es la siguiente:

.88 x 140/.55 = 84.00 Kgs. de agua para la miel.

4.922/.55 = 8.95 Kgs. de agua para los cloruros.

0.4/.55 = 0.73 Kgs. de agua para la cal.

Luego usamos 94 litros de agua caliente para lavar la torta de aconitato.

BALANCE DE ACIDO ACONITICO

El peso de ácido aconítico dejado en las mieles diluídas de la centrífuga, más del lavado de la centrífuga, más del aconitato recuperado debe ser igual al peso del ácido aconítico en el lote original de mieles, más el introducido en el agua de lavado de la operación previa. Este balance puede servir como una comprobación de pérdidas mecánicas-tales como derrame, y eliminación incompleta del aconitato del equipo. Con operaciones en gran escala las pérdidas serán despreciables.

CAPITULO VII

ESTUDIO ECONOMICO

Como es de suponerse, en una planta piloto, de tipo experimental, como ésta, es aventurado el dar resultados exactos de carácter económico debido a las dificultades naturales existentes; a la falta de datos precisos sobre el costo y obtención de algunos equipos; y por ser muchas y de difícil control las variables que determinan el éxito económico de la investigación en planta piloto. En vista del concepto anterior, nos limitaremos a hacer un cálculo ligero de nuestro costo de producción, tomando en cuenta el balance de materiales y los precios que por el momento rigen en el mercado.

Para nuestro cálculo, no consideraremos la inversión de equipo, instalación y edificio, debido a que es nuestra intención el obtener sólo el costo neto de producción basado en materia prima, como una base de apreciación y comparación para futuros proyectos ya de intenciones industriales.

Vamos a tomar como base 1 kilogramo de ácido itacónico:

De las experiencias obtuvimos que 20.00 Kgs. de aconitato dicálcico magnésico produjeron 5.37 Kgs. de ácido itacónico.

Para obtener un kilogramo de ácido itacónico tenemos:

$$20.00/5.37 = 3.72 \text{ Kgs. de aconitato.}$$

Según el balance de materiales para 2 Kgs. de aconitato necesitamos 655 ml. de ácido sulfúrico y 215 gramos de carbón; para 3.72 Kgs. necesitaremos:

655 x 3.72/2.00 = 1.22 litros de ácido sulfúrico.

215 x 3.72/2.00 = 400 gramos de carbón.

Los precios de estos productos oscilan alrededor de $4.00 por Kg. de carbón activado y $.38/Kg. de ácido sulfúrico.

Densidad del ácido sulfúrico = 1.82.

1.22 x 1.82 = 2.22 Kgs. de ácido sulfúrico.

0.400 x 4 = $1.60 (carbón activado).

2.22 x 0.38 = $0.85 (ácido sulfúrico).

Tenemos también que: 2240 Kgs. de miel final produjeron 54.01 kilogramos de aconitato dicálcico magnésico. Para obtener 3.72 Kgs. de aconitato: 2240 x 3.72/ 54.01 = 154.5 kgs. de miel.

Del balance de material tenemos que para 154.5 Kgs. de miel se necesitarán las siguientes cantidades:

0.40 x 154.5/140 = 0.442 Kgs. de cal $0.13/Kg.

3.28 x 154.5/140 = 3.62 Kgs. de $CaCl_2$ $1.20/Kg.

1.642 x 154.5/140 = 1.81 Kgs. de $MgCl_2$ $1.20/Kg.

0.442 x 0.15 = $0.07 (cal).

3.620 x 1.20 = $4.34 (cloruro de calcio).

1.810 x 1.20 = $2.17 (cloruro de magnesio).

Sumando estas cantidades con las anteriores nos da un valor de $9.05/Kg. de ácido itacónico.

Naturalmente; ya en cantidades industriales es posible una baja en el costo del producto.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

Importantes desde cualquier punto de vista son todas aquellas ideas o proyectos tendientes a resolver el grave problema por el que actualmente atraviesa la Industria Azucarera de México. Y es por ello, que este trabajo, de tipo netamente experimental tanto desde el punto de vista técnico como económico, se hace parte importante entre esas nuevas ideas.

La utilización del ácido aconítico de las mieles coloca automáticamente en primera línea a este subproducto no solamente como factor de ingresos económicos, sino como orígen de una buena fuente de trabajo.

La miel final así tratada queda en disponibilidad de reutilizarse como materia prima de fermentación o alimenticia, sin menoscabo alguno de sus ya reconocidas características. Es por ésto que en el estudio económico no se tomó en cuenta el costo de la miel final.

En México, aprovechando la producción de miel final se podrían obtener anualmente como promedio 1,300 toneladas de ácido itacónico.

Agradezco a la Cía Industrial de Ayotla la oportunidad que se me brindó para llevar a feliz término este estudio, sobre la recuperación del ácido aconítico y de la elaboración del ácido itacónico ó plástico-itacónico; probable producto de mercado de dicha Empresa Industrial.

ANEXO No. 1

REQUISITOS PARA UTILIZAR MIELES INCRISTALIZABLES EN USOS DISTINTOS DE LA ELABORACION DE ALCOHOL Y AGUARDIENTE

La Junta Técnica Calificadora de Alcoholes con apoyo en lo que establece el artículo 49 del Reglamento de la Ley de Impuestos a las Industrias de Alcohol y Aguardiente vigente, que para la exención de impuestos a que se refiere la fracción IV del Artículo 4o. de la Ley invocada, será necesario que para la utilización de mieles incristalizables se llenen los siguientes requisitos:

I.- Que se otorgue una garantía a razón de ¢575.00 tonelada de miel y previamente a la salida de ésta del Ingenio productor.

II.- Que invariablemente se transporten las mieles del Ingenio productor a los lugares de utilización, acompañadas de la factura correspondiente expedida por dicho Ingenio en la que, además de los datos correspondientes a toda factura se asiente una certificación del Jefe de la Oficina Receptora que corresponda en el sentido de que no se adhieren y cancelan las estampillas que comprueben el pago del impuesto por haberse otorgado la garantía respectiva.

III.- No encomendar traslado de mieles si no es a porteador registrado conforme al Artículo 142 de la Ley de Impuestos a las Industrias de Alcohol y Aguardiente vigente.

IV.- Que durante el período de almacenamiento de las mieles se amparen con la misma factura.

V.- Que se tengan dispositivos adecuados para la revoltura de mieles.

VI.- Que se lleve un libro con dos secciones, una para registro de salidas y otra para el de entradas.

El registro de entradas tendrá columnas para anotar:

Número y fecha de la factura de adquisición de las mieles.

Kilogramos de mieles que amparan la factura y la graduación Brix de éstas.

Kilogramos de mieles recibidas y la graduación Brix al entrar en el almacén.

El registro de salidas tendrá columnas para los siguientes datos:

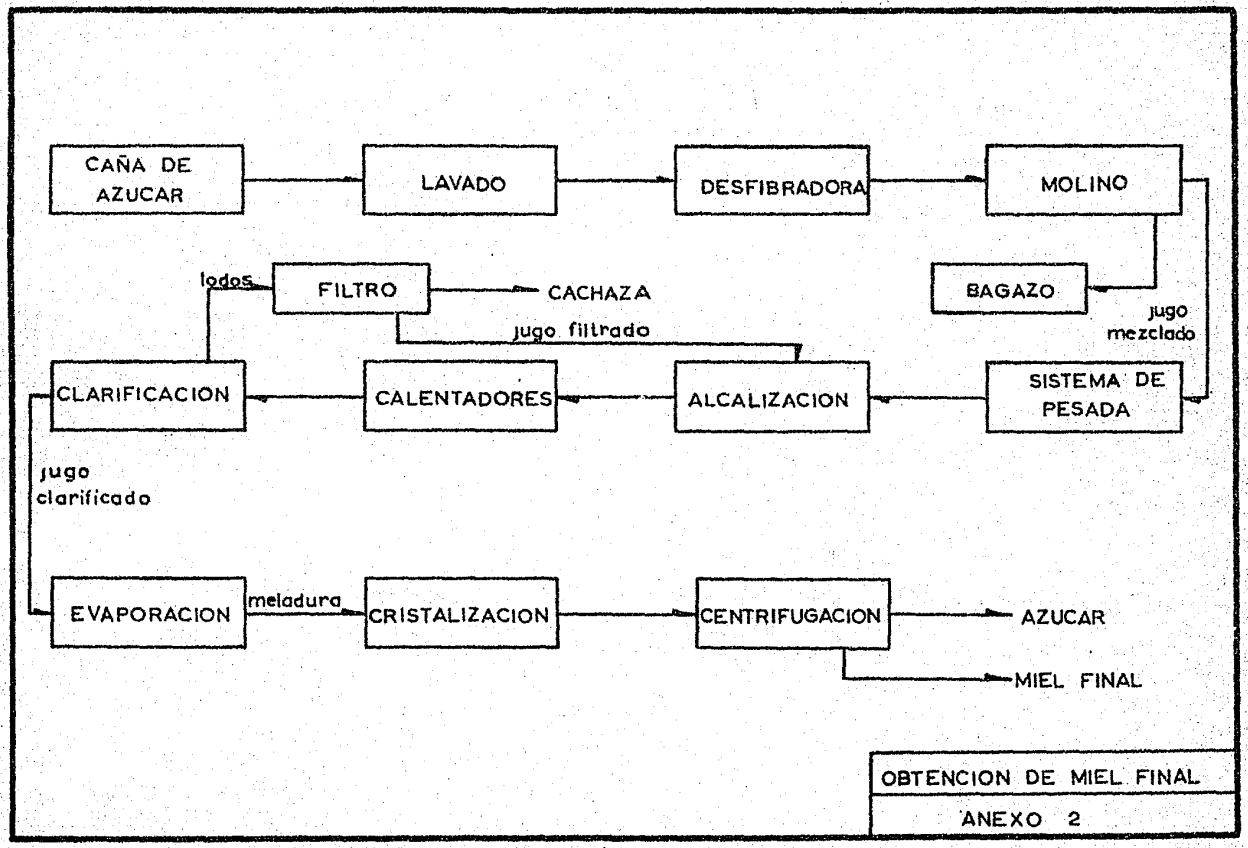
Kilogramos de mieles empleadas, con indicación de su graduación Brix.

Existencia al finalizar cada día de trabajo.

El día último de cada mes o el hábil siguiente si aquel no lo fuera, sacar las sumas de las mieles entradas y de las utilizadas y en su caso establecer diferencias con la explicación al final del último asiento el motivo de éstas.

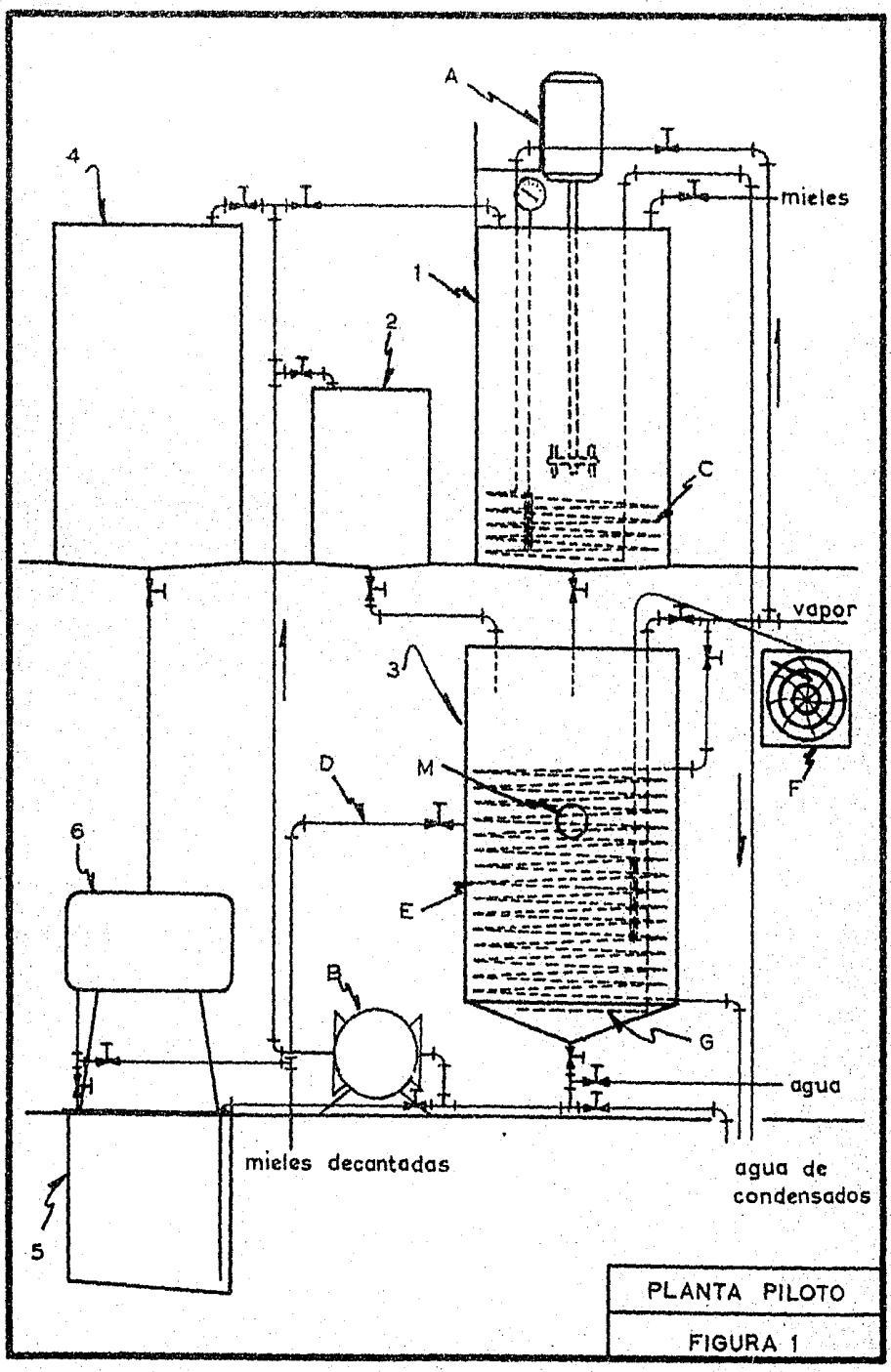
Durante el período de trabajo, la Secretaría podrá reformar los requisitos anteriores si hay mérito para ello por haberse cambiado el procedimiento para utilización de las mieles.

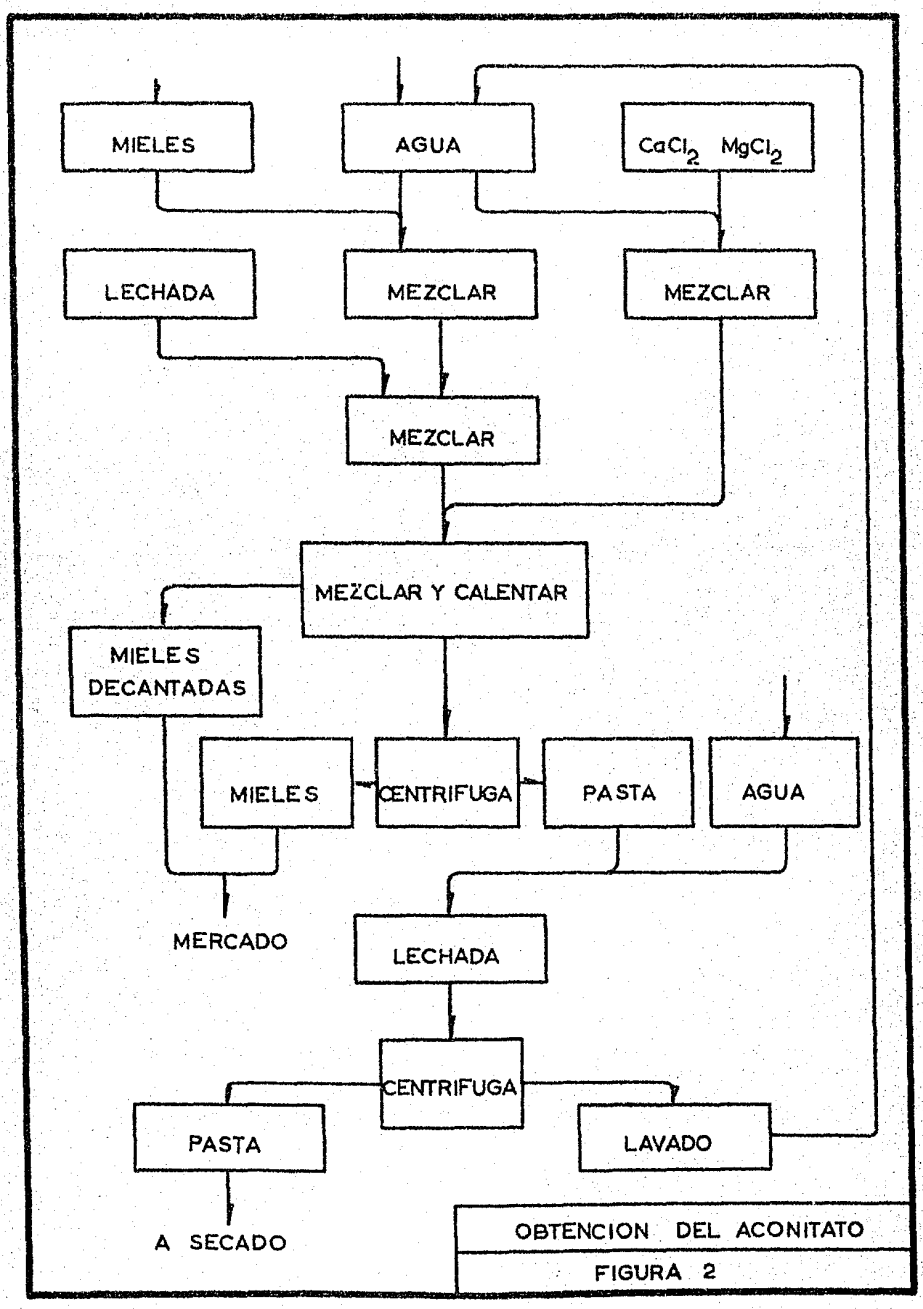
Una vez que las mieles incristalizables adquiridas hayan sido totalmente empleadas, se solicitará de esta Junta la cancelación de la fianza otorgada al efecto.



OBTENCION DE MIEL FINAL

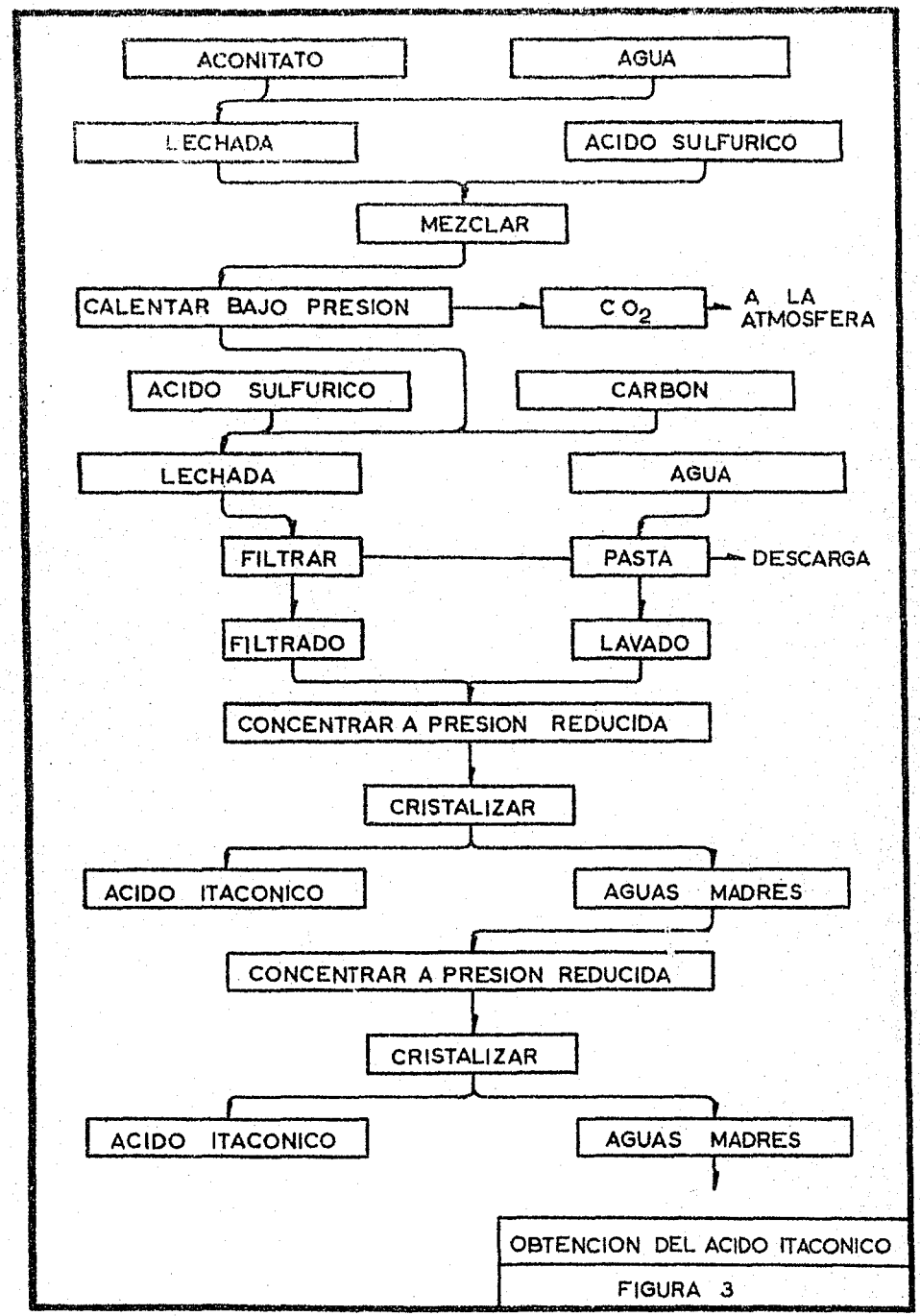
ANEXO 2


A
4
mieles
1
2
C
vapor
3
D
M
F
6
E
B
G
agua
mieles decantadas
agua de
condensados
5
PLANTA PILOTO
FIGURA 1



OBTENCION DEL ACONITATO

FIGURA 2



OBTENCION DEL ACIDO ITACONICO

FIGURA 3

BIBLIOGRAFIA

(1) Chem. New., 33, No. 13, March 28 (1955).

(2) Knops Carl. "Ueber die Moler Fraction der Isomerien Fumar Maleinsaure, Mesacon-Citracon-Itancosaüre und des Throphens und ihre -- Beziehung Zür. Chemiscon Contitutiondieser". Ann., 248, 203. 1888.

(3) Bustamante M. César. "Acido Aconítico y Derivados". Tesis Profesional. (1955).

(4) Roberts E. J., Martin L. F., Magne F. C., y Mod R. R. "Aconitic - and Tricarballylic Acid Esters as Vinyl Plasticizers". Department of Plastics Technology.

(5) Chas Phizer & Co. Inc., "Manufacturing Chemist". Data Sheet No. - 501, New York. (1955).

(6) Fittig R. Ann. 304, 117 (1899).
Fittig R. y Langworthy, Ann. 304, 147 (1899).

(7) Lockwood, L. B., y Ward, G. E. "Fermentation Process for Itaconic Acid". Ind. Eng. Chem., 37, p. 405 (1945).

(8) Crasso G.L., Ann. 34, p. 61 (1840).
Pebal L., Ann. 98, p. 94 (1856).

(9) Umbdestoch R. R., y Bruines P. F., "Aconitic Acid From Citric -- Acid by Catalytic Dehydratation". Ind. Eng. Chem., 37, p. 963.

(10) Yoder P. A. "Notes on the determination of acids in sugar juices". Ind. Eng. Chem. 3, p. 640 (1911).

(11) McCalip M. A. y Seibert A. H. Ind. Eng. Chem. 33, p. 637 (1941).

(12) Balch, R. T., Broeg C. B., y Ambler J. A. "Aconitic acids in sugar product ". Sugar 40, No. 10, p. 32 (1945). Sugar 41, No. 1, p. 46.

(13) Sugar Bulletin 23 No. 8, p. 61 (1945). No. 19, p. 173 (1945).

(14) "Analytical Chemistry". Vol. 19, p. 118, February 1947.

(15) Roberts E. J., Ind. Eng. Chem. Anal.

(16) "Analytical Chemistry". Vol. 19, p. 879, November 1947.

(17) Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol. 8, p. —

600-603 y 759-761, The Intoscience Encyclopedia, Inc. New York.

(18) Treadwell F. P. y Hall W. T., "Analytical Chemistry. Vol. II, — Quantitative Analysis". 8th Ed., p. 91, John Wiley and Sons, New York, N. Y. (1935).

(19) Haines Jr. H. W., y Joyner L. G., Ind. Eng. Chem., 47, p. 177 — (1955).

(20) Ambler J. A., Roberts E. J., y Weisborn Jr., "The Production of-Itaconic Acid from the Crude Aconitate obtain from Sugar Cane — Molasses" Agricultural Chemical Research Division. (1946).

(21) Spencer L. G., "Manual de Fabricantes de Azúcar de Caña y Químicos Azucareros". John Wiley & Sons, Inc., New York.

(22) Walker W. H., & Associates, "Principles of Chemical Engineering" 3a. Ed., p. 115-19 y 579, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1937).

(23) Rivero B. A., "La Evaporación en el Ingenio Emiliano Zapata". Tesis Profesional. (1946).

(24) Perry J. H., "Chemical Engineers' Handbook". 3a. Ed., p. 185, — 278, y 481., McGraw-Hill Book Company, Inc. (1950).