UNIVERSIDAD MACIONAL AUTONOMA.

FACULTAD DE CINECIAS FISICAS Y LATEMATICAS.

SECCION DA QUILITOA.

Alcohol absoluto, propiedados y aplicaciones.. Procedimientos .. para la obtención del alcohol absoluto.. Obtención del alcohol absoluto per medio del asotato de stile ambidro, usado como des hidratantes. Fundamento del método y estudio experimental del ... mismo... Conclusiones.

ESTE LIBIO NO DEBE SAMPROF LA BABLIOTECA

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL

DE

QUIMICO

PRIESENTA EL ALUMNO

DANIEL BELTRAN Y MENDOZA.





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.

ALCOHOL ABSOLUTO, PROPIEDADES Y APLICACIONES.



ALCOHOL ABSOLUTO.

El alcohol absoluto comercial contiene agua en cantidades que varian de 9.5 a 1.5%. Las farmacopeas lo definen como el alcohol etilico que no contiene más de 1% de agua.

El alcohol etilico anhidro es un liquido incoloro, transparen te, ligero, de elor espirituoso, sabor quemante, arde con flama ligeramente azulosa no luminesa. Es higroscópico aunque no en el grade que se le ha atribuído.

Su punto de ebullición; según Kopp, es de 78.400. a 760 mm. de presión.

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

Presiones.	Temperatur:	J. F
740	77.69	
745	77.86	
750	78.05	
755	78.20	
760	78.37	
765	78.64	

No de esta seríe de determinaciones dedujo, que la variación de un milimetro de mercurio en la presión; corresponde a una variación en el punto de ebullición de 0.03400.

Calculando la temperatura de ebullición en México, D. F., de acuerdo con éste factor (a una presión de 588 mm.) se obtiene - 72.050.

Lisci en estas mismas condiciones, experimentalmente, encontró 71.090.

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

sión encontré un punto de ebullición de 71.08 oC.

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

Presiones en mm.	Punto de ebullición. 22.200	Presiones en mm. 760	Punto de ebullición. 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	101,78
650	74.39	1, 900	103,37
700	76.84	2,000	104.89

El punto de solidificación según Krugel es de _112.300.

El calor de vaporización y presión de vapor, a varias temporaturas, están dados por la siguiente tabla de Young.

	Danie Ani de	Calor de
minimum in the second	Presión de	vaporización,
Temperatura.	vapor en mm.	Calorias.
	12.24	880.9
10.00	23,77	881.8
, in 120 20 1 20 1 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	44.00	220,6
50	78,96	220.1
40		218.7
50		216.0
60	레이트 (1985년 1985년 - 1985년 1985년 1985년 - 1985년 - 1985년 - 1985년	213,4
70	김물이 그림은 얼룩한 모든데 되었다.	209,9
80	용 1일을 하고 있는 모드 전문 생활을 통해 가능한다.	206.4
90	1,194	201.6
100		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
		요즘 하고 있는 사람들이 가능하는 경우하는 사람이 하나 있다.

Su calor específico a 2000, según Rakowsky, es de 0.616.

Su peso especifico, según las determinaciones de Mendel seté, corresponden a los valores 0.79384 15/6/15.600., al vacio 7 0.79359 15.6/15.600, 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 etilico anlidro 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 al cohol-éter tan usada para disolver la nitrocelulosa.

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

con frer actilco o acetona.

Como comprobación de su poder disolvente, en potencia, así como de su mayor poder disolvente, en comparación con el alcohol cordinario, 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 nú
mero de volúmenes de toluol empleados para precipitar la piroxi
lina, de un volúmen de acetato de etilo, es a lo que se llama en
términos técnicos tolerancia, en este caso al toluol. En este ex
perimento se necesitaron 400cc de toluol, es decir, 4vols. por uno de acetato de etilo o sea una tolerancia de 4. Por otra par
te se hicieron dos mezclas, una de (mezcla A) 50cc de acetato de
etilo anhidro más 500c de alcohol absoluto; la otra, (mezcla E)
de 50cc de acetato de etilo anhidro más 50cc 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 Gme. de NITROCELULOSA DE MEDIO SEGUNDO.

	0.C. 02H5.QH de 96.5 G.L.	C.C. C2H5.OH Absoluto.	C.C. CH3COO.C2H5 Anhidro.	G.G. Toluci.	TOLERAN- CIA.
The state of the s	والمن المناوعة والمناوعة المناوعة المنا	a game arms game and game arms game arms	100	400	A g
		50	50	5 80	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 an hidro 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 di cha 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 inscluble en alcohol absoluto basta dicha proper ción 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 mezoladas, la solución es enfriada lentamente hasta que ocurre una opalescencia, se toma la temperatura, y esta tiene una cierta proporcionalidad con la cantidad de agua presente. Se han hecho tablas en las que se relacionan temperaturas y porcientos de agua.

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

El reactivo se prepara del modo siguiente:
Una solución filtrada en caliente de cuatro gramas de nitrado

de plomo en 15 C.C. de agua y mezclada con una solución caliende quince gramos de yoruro de potasio; a medida que se enfría critaliza en agujas el voruro 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 sega fácilmente y posée una gran sensibilidad a la hume-dad.

En los últimos años el alcohol absoluto se ha transformado Re en un importante producto industrial y así vemos que en aque—llos 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 obtemer 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 comienzen a florecer alguras industrias que podrían hacer consumo de este producto, ya soría factible desde el punto de vista ecenômico su producción industrial.

De una manera aproximada y según datos extraoficiales, se ___ puede calcular el consumo hacho 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 diluír el alcohol. Se ha a
consejado en este procedimiento, desechar las primeras y últimas
fracciones del destilado final, pues siempre las primeras, con
tienen considerables cantidades de agua y las filtimas, 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 procedimiento Industrial.

Posteriormente con el objeto de mejorar la eficiencia del -procedimiento se recomendó que la cal acciones sobre el alcohol
coliente 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 continuidad 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 mécanicamenta; los vapores de alcohol atraviesan al aparato en dirección contraria antes - de llegar al condensador.

Con estos mejorarientos el antiguo procedimiento de la cal viva es casi aceptable, pero a pesar de la ingeniosidad del me
canismo empleado no ha sido, hasta la fecha, satisfactorio in...
dustrialmente.

PROCEDIMIENTO DE POZZI-ESCOT.

Se obtiene el alcohol absoluto por este procedimiento hacien do 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. Esta procedimiento es rápido y presenta la ventaja de climinar 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 e se reactivo; la glicerina se satura de agua quitándosela al alcohol y éste se aisla calentándolo bajo vació 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 Jerriman engoñaron que al efectuar la rectifi

cacter del alecher en el vacuo se puede evitar la formación de la menda amentrópica, agua-alechol con que se tropieza cuando se trabaja a la presión atmosférica. Sin embargo este método no puede llevar la deshidratación muy adelante por realizarse en función del vació en el cual se opera. Además está uno 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 alcehol, con el mismo fin sobre - calcio métalico o sobre sulfuro de sodio anhidro, recobrándose - ésce totalmente después de usado, por simple calentamiento pues es indiferente al alcohol etilico.

PROCEDIMIENTO DEL BENZOL.

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

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

dicha mezcla, que tiene un punto de ebullición de 64.90°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 mezola arrastrando con ella una parte de alcohol mientras que
el alcohol que destila después se obtiene completamente anhidro.
La experiencia ha demostrado que el fénômeno se realizaba efecti
vamente 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 mez cla binaria azeotrópica constituída por 67.6 partes de benzol y 22.4 partes de alcohol cuyo punto de ebullición es de 68.2500.

Así pues se vió que un ligero exceso del cuerpo arrastrante, ase gura 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 seguiria análogamente en el procedimiento del Acetato de Etilo, motivo del desarrollo del

presente trabajo, se hace una somera 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, tedos los vapores condensados. El benzol es introducido después gradualmente, por un tubo de alimentación y esto da lugar inmediata mente, con el agua y el alcohol, a la formación de la mezola a zectrópica ternaria de punto de ebullición de 64.900., en relación con la cantidad de benzol que a sido adicionada; unos termó metros de cuadrante, dispuestos en la columna, indican un abatimiento gradual de temperatura y la adición del liquido arrastran te es suspendida cuando el termómetro colocado entre el octavo y décimo platillo, a partir de la base de la columna, empieza a bajar 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 comienze a verificar la des hidratación.

El alcohol baja a través de los platillos de la columna y va cediéndo su agua y originando la mezcla azeotrópica que se comporta como producto de cabeza; dicha mezcla se va acumulando en los platillos superiores de la columna en parte; otra parte de alla 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 ebullición del alcohol enteramente puro, es acumulado éste y extraído finalmente en forma de pasteurizado.

La porción de mezcla azeotrópica que es extraide 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 arras trante puesto que su porciento en agua se haya en menor proporción de la correspondiente a la mezola 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 mezola azeotrópica y al alcohol de 96.50 G.L. La mezola azeotrópica es enviada al decantador; el alcohol de 96.50 a la columna principal de deshidratación y el agua es retirada.

FUMDAMENTO DEL METODO Y ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL MIGMO.

Cuando se lleva a la ebullición una mezcla de ciertos compuestos orgánicos líquidos, se desprenden vapores constituídos
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 químiço.

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

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

75	ייין ריין ריין ריין ריין ריין ריין ריין		P. Ebull.
Presión	P. Ebull.	_	de alcohol
en mm.	de la mezcla.	A gua %	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	89,20	1:3	39,24
94 .9	33,35	0,5	33,38
70.0	400 till 40%	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 mezola binaria a zeotrópica (abajo de 30 mm). En estas condiciones el alcohol puro es el cuerpo de mayor tensión de vapor, de aquí que sea factible la ebtensión del alcohol absoluto por simple rectificación, siempre que se opere a estas bajas presiones.

el punto de vista de la variación de la presión y la composición del eutéctico fué debido a las experiencias hechas desde 1881 -- 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:

	R1.queza	
Temp.	Alcoholica	100
39.76	97.6	
54.81	96,5	
74.79	95.7	

tudio para obtener el alcohol absoluto poniendo a la mezcla eu téctica 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-alco hol-agua, que se han encontrado experimentalmente, los siguien tes valores:

Presión.	Acetato%	Alcohous	L. man.ed	Temp.
25m, m.	92.	4	Ž,	1.39
178, 5	88,4	5.3	C.	35.06
503.6	84.8	7.2	ઇ.	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 mezolas azectrópicas, tienen un punto de abullición menor que el de sus constituyentes, sin embargo se presentan casos en que sucede lo contrario, como sucede en la mezola azectrópica de 80% de acetona y 20% de cloroformo cuyo punto de ebullición es de 64,700,; siendo el de la acetona de 56,800. y del cloroformo 61,200. De un modo general el alcohol etilico forma mezolas azectrópicas de punto de ebullición mínimo, es decir, menor al de sus componentes, como se comprueba con la lista siguiente de varias mezolas binarias azectrópicas, formadas por el alcohol etilico y otros compuestos orgánicos.

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

Alcohol (91%)-S20 de punto de ebullición 42.000.

Alcohol (84%)-0014 de punto de ebullición 64.900.

Alcohol (94%)-cloroformo de punto de ebullición 590%.

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

Alcohol (69%)-bromuro de etilo de punto de ebullición 3700.

Alcohol (14%) -yoduro de etilo de punto de ebullición 6300.

Alcohol (70%) ... yoduro de isobutilo de P. de ebullición 7700.

Alcohol-Toluol de punto de ebullición 76,700,

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

Acetato de etilo 82.6%, alcohol 8.4% y agua 9% siendo su punto de ebullición de 7000.

Para la presión de México, D.F. encontré los resultados si---guientes para la mezcla.

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 \$1.5 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) rás 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 es te caso un problema de rectificación, en el cual tratamos de se parar a la mezcla azeotrópica formada, del alcohol absoluto; con siderando 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 liquidos que se desean separar, ilustra sobre el comportamiento de cllos en su rectificación, practiqué varias determinaciones de este coeficiente "K", de la impureza mezcla azeotrópica, con respecto al alcohol, a differentes concentraciones.

Para estas determinaciones se destilaron mezclas de alcohol,

abetato de etilo y agua en cantidades convenientes.

APARATOS EMPLEADOS:

Matráz de destilación de 1600C.C. conectado a un refrigorante, enfriado con agua helada. Probeta de 50 C.C. de tapón esmerilado para recoger las diferentes proporciones del destilado, contenión de una relución de hidróxido de sedio valorada. Exão de aceite — en el que es sumergido el matráz, para su calentamiento, hasta cerca del tubo de desprendimiento, con objeto de evitar condensa elcnes en las paredes del cuello del matráz, que modificarian la composición de los vapores desprendidos.

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

Primera determinación: Se operó con 500.cc. de mezcla en cada una de las determinacio-nes siendo la composición de la primera, en partes en peso, la -néguiente:

Alcohol 67.34 % Acetato de etilo 29.46 % Agua 3.20 %

la que por destilación dará dos individuos, alcohol absoluto y - mezcla azeotrópica, en la composición centecimal 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 analíticamente 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 %

```
Agua, some and an area area area.
                                     2.7 %.
Equivalente a:
                Alcohol absoluto ---
                                      70:0 %
                Mezcla azectrópica -- 30.0 %.
Composición encontrada, de los primeros 5 co. del destilado:
                Alcohol
                                      45.0 %
                Mezcla azeotrópica -- 55.0 %.
Tercera determinación.
Composición de la mezcla:
                Alcohol
                                      81:6 %
                                      16.6 %
                Acetato de etilo ----
                                      1.8 %.
                A SUB, un sea une un ser une set set on une se un un un se se un se
Equivalente a .
                Alcohol ato and and the and the see and the see and the see and
                                      80:0 %
                Mezcla azeotrópica ---
                                      20.0 %
Composición encontrada de los primeros 5 cc. del destilado:
                65:0 %
                Mezcla azeotrôpica - 35.0 d.
Cuarta determinación,
Composición de la mezcla:
                90:8 %
                Acetato de etilo .... 8.3 %
                                      0.9 %.
                Equivalente a:
                90.0 %
                 Mezcla azeotrópica -- 10.0 %.
Composición encontrada: de los primeros 5 cc. del destilado:
                 Alcohol 82.0 %. Mezcla azeotropica 18.0 %.
Quinta determinación.
Composición de la mezcla:
                 Alcohol www.manages 99:54 %
                 Acetato de etilo --- 0.41 %
                 Equivalente a:
                 Alcohol
                         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 diferences .

concentraciones, tenemos;

معلا

Generalmente la constante "K" está dada por la siguiente e-- cuación:

En la cuel Iv e Il, son cantidades de impureza, siendo esta en unestro caso la mezcla azeotrópica, en percientes respectivamento, de las fases líquido y vapor.

De las determinaciones anteriores, obtenemos los coeficientes

siguientes:

Núm. de deter minación.	Composición fase liquida.	Composición fase vapor.	Valores de K.
1	A 64.5 M 35.5	#7 on the tot the tot 29 , 17.	1.98.
2.	A &	45 and the contract of the con	1.83.
3.	A . we was not not 00 . M . M . M	our too soon for the soon out 65 a	1.75.
4.	A , an and seed and 10 ,	and such such our over some value 82 , and such such such such such such such such	1.80.
5. 5.	A	98.5	1.5.

sada en nuestro caso, creo pertinente hacer una ligera exposición sobre la manera de obtenérsele, así como de su obtención co mo 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.

acetato de etilo se obtiene industrialmente en la actualidad por dos procedimientos, uno discontino y el etro continuo.

PROCEDIMIENTO DISCONTINUO.

El aparato que se usa en el primer procedimiento consiste en un alambique constituído por una olla y una columna fraccionado ra de tipo común y corriente, con sus respectivos condensadores y su refrigerante. Estos aparatos son construídos preferentemen te de aluminio,

En la olla del alambique son puestas cantidades equimolecula res de alcohol etilico y ácido acético, concentrados ambos, a -los que se les agrega 0.5% sobre su peso total, de ácido sulfúri co de 660 Bé.; ésta mezcla es calentada ya sea con fuego directo o por medio de un serpentin cerrado, con vapor de agua; los vapo res generados por la mezcla pasan a la columna fraccionadora la cual es del tipo ordinario de calotas o campanas. El fracciona miento 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 at mosférica a que se opere. En México la temperatura a la que se 🔔 deberá operar es de 660C. que corresponde al punto de ebullición de la mezcla compuesta por 83% de acetato de etilo, 8.00% de al cohol y 9.00% de agua. El reflujo de esta columna es regresado a la olla de reacción; los vapores que se desprenden en el tilti mo plato, parcialmente son condensados en el condensador y el resto de ellos son llevados al refrigerante y extraidos en la ___ probeta. La destilación es continuada hasta que la temperatura del mitimo plato se eleve 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 serpentin 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 diluído (6-8%) pudiendo proceder éste del vinagre de fermenta ción; alcohol también diluído (7-9%) que puede ser de mosto fermentado y pequeñas cantidades de ácido sulfárico, como catalizador.

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

cético, alcohol y ácido sulfúrico diluídos por uno de los condensatores de la columna (calienta-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 serpentin de calefacción vapor vivo en cantidad suficiente, para evaporar toda la mezcla azeotrópica que se irá formando a través de los platillos de la columna. La temperatura que debe marcar el platillo de de la columna al plato de alimentación, se irá acumulando platillos supeiores al plato de alimentación, se irá acumulando

La mezcla azeotrópica, los últimos platilles superiores esta--rán llenos, si la operación se verifica correctamente, es decir
660C. 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, haciéndo 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 assisfactoria; 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 en regicamente 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 supeior es llevada a una columna rectificadora en la que pasan como producto de cabeza al agua y el al cohol 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 numerosos platillos cuyo costo inicial es bastante elevado, por lo que sería costeable sólo para la obtención de grandes cantidades de éste producto.

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

Este procedimiento consiste en tratar la mezcla acetato de e tilo-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 voltemenes de aceite por uno de mezcla). El agua de la mezcla so separa integramente 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 1000C. hasta que haya pasado todo el acetato y el alcohol; cuando se llega a este limite, 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 to almente las pérdi-

das pues al agua separada, prácticamente, está excenta de aceta to de etilo y alcohol. Desde el punto de vista térmico, creo -- que seria también más económico que el procedimiento anterior, restando conocer en detalle el aparato usado en el primer procedimiento para llegar a una comunación definitiva a éste respecto.

IV.- PARTE.

PROCEDIMIENTO DEL ACETATO DE ETILO, ANDHIDRO, USADO COMO DESHIDRATANTE.

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

El procedimiento en si consiste en tratar el alcohol de 96.5 G.L. con acetato de etilo anhidro en cantidad suficiente para - formar a expensas del agua sexistente en el alcohol, y canti-dad 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 a cetato 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 éste 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 ésta construcción, así por ejemplo, la tabla de depuración alco-

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

Somera descripción de las operaciones efectuadas en la obten-ción 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 mezola azeotrópica Alcoholagua-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 al cohol que se encuentra en solución; estos productos, son alma

cenados en el tanque F.

Por otra parte, cantidades convenientes de alcohol de 96.5 y acetato anhidro, del que se halla en el tanque F. son mezclados en el tanque C., enseguida se hacen pasar a través del condensa dor 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 serpen tin de vapor indirecto que tiene la columna, en su base: una vez que los platillos inferiores al plato de alimentación están lle nos, se llevan a la ebullición, los vapores de mezcla azeotrópi ca que en este caso serán los de menor punto de ebullición y que de acuerdo con las leyes de la rectificación, irán escen--diendo a través de los platillos de la columna y acumulándose 🔔 en los supeiores. En un principio, los platillos superiores al plato de alimentación, prácticamente no trabajarán puesto que se hallan vacios 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 esta. Desde este 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 alco... hol impuro por la llave (e) y constituira un lote de alcohol ab soluto impuro, igualmente la llave (f) se mentendrá cerrada de

la columna A. Una vez que todos los platillos de la columna A. están llenos, se encontrará en marcha normal; en este 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 mezola azeotrópica ternaria que es recibida en el tanque Ø. y adicionada de la cantidad conveniente de aceite a fin de aliminarle el agua qué contiene. La solución de aceite es llevada nuevamente al alambique E. con objeto de recuperar el acetato anhidro. De esta manera el acetato efectúa un ciclo en el curl sólo habrá las pérdidas naturales — de toda manipulación.

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



