

Tesis de Posgrado

Esterificación en fase vapor del ácido acético : acción catalítica de algunas sales y óxidos metálicos

Spangenberg, Juan Francisco

1945

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Spangenberg, Juan Francisco. (1945). Esterificación en fase vapor del ácido acético : acción catalítica de algunas sales y óxidos metálicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0389_Spangenberg.pdf

Cita tipo Chicago:

Spangenberg, Juan Francisco. "Esterificación en fase vapor del ácido acético : acción catalítica de algunas sales y óxidos metálicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1945.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0389_Spangenberg.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

-UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.-

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

- o -

FOYRBA

ESTERIFICACION EN FASE VAPOR DEL ACIDO ACETICO %

Acción catalítica de algunas sales
y óxidos metálicos

- o -

Tesis: 389

Trabajo de tesis presentado para optar
al grado de Doctor en química

por

JUAN FRANCISCO SPANGENBERG

- o -

- 1945 -

Trabajo de Tesis dirigido por

el Doctor

PABLO CHANUSSOT

- • -

....."hoy como ayer, según la bella inágen de Newton, somos niños que jugamos en la playa mientras el Océano de la Verdad se extiende inexplorado ante nosotros, y el fondo de la Naturaleza se desvanece siempre; pero en la evolución del pensamiento científico, cada paso que se avanza queda en firme, y, más o menos rectificado, es el punto de partida para las nuevas etapas del progreso.-

(Epílogo del libro "Física Moderna" de Cayetano Castellfranchi).-

P R O L O G O

Antes de cursar el quinto año del Doctorado en Química, el estudiante comienza por lo general a pensar en el tema sobre el cual puede versar su tesis doctoral, La elección es por cierto bien difícil porque el alumno posee un caudal de conocimientos tal, que hace que todo pueda interesarle, ya desde el punto de vista práctico o industrial como del puramente teórico o experimental.-

Muchas veces su interés se ve coartado o limitado como en la época actual por la acentuada falta de elementos, es decir, drogas y aparataje adecuado, así como también sitio donde trabajar.-

He elegido este tema porque siempre me han seducido las reacciones catalíticas y porque me he sentido capaz de vencer dificultades tales como las del párrafo anterior.-

Someto mi trabajo a la benevolencia y consideración de la Comisión Examinadora de Tesis.-

—ooOoo—

S U M A R I O

Se ha estudiado la esterificación del ácido acético frente a alcoholes primarios, secundarios y terciarios, utilizando como catalizadores óxidos metálicos y algunas sales de los mismos metales soportados sobre piedra pómez.-

El mejor catalizador de los 12 ensayados ha sido el TiO_2 que dió frente al alcohol butílico normal un 97,7 % de conversión de ácido en éster a la temperatura de catálisis de 285-290° C con un 2,5% de acides libre y una velocidad de pasaje de la mezcla 1:3 de ácido-alcohol, de 30 cc/h.-

Una disminución de la velocidad de pasaje de la mezcla se traduce en un aumento en el porcentaje de ácido esterificado.-

Cada catalizador tiene una temperatura característica óptima de formación de éster con un mínimo de carbonización.-

—ooOoo—

REFINA

ANTECEDENTES

En la esterificación en fase vapor, el ácido más estudiado ha sido el ácido acético. Para el estudio de la formación de éster, tanto en la fase líquida como en la vapor, el sistema más empleado es el ácido acético - alcohol etílico.-

Son escasos los datos experimentales sobre la esterificación catalítica de los ácidos aromáticos. Vernon y Brown (1), (2) efectúan un estudio de esterificación del ácido benzoico con el alcohol etílico utilizando como catalisadores óxidos de Zr, Zn, Mg, Al, Cr, Ca, Ba, Sr, Be, Mn, Ti precipitados sobre gel de sílice. Estos autores encuentran que el TiO₂ sobre gel de sílice es el que cataliza mejor la reacción a 390° C, obteniendo un 87 % de benzoato de etilo para un "space velocity" de ácido de 70 con un 10 % de pérdida de ácido en reacciones laterales. En un estudio comparativo posterior de Vernon y Brown (2) de los óxidos anteriores pero utilizando como soportes Alundum y carburo de silicio, obteniendo un 49% de ácido esterificado a 390° C con TiO₂ sobre Alundum.-

Comparando los resultados de (1) y (2) se ve que la actividad catalítica de un mismo óxido depende del soporte, y su variación se debe en parte a como se adhiere el óxido al mismo.-

Chelberg y Heisig (5) llegaron a resultados negativos al querer esterificar ácido salicílico y B naftol con alcohol metílico utilizando como catalizador gel de sílice el cual había sido activado por el método de Patrick (5). En cambio Korolev (12) obtiene rendimientos del 75 al 80 % de salicilato de metilo y 50 % del éter naftil metílico con SiO₂

precipitada por HCl y secada a 40° C durante dos semanas.--

Sabatier y Maihle estudiaron también la esterificación directa por catálisis del ácido benzoico (37). (75).--

Los ácidos de la serie alifática han sido más amplia y profundamente estudiados que los de la aromática y comparándose los resultados obtenidos frente a numerosos alcoholes y con variados catalizadores.--

Frolich, Carpenter y Knox (10) y Edgar y Schuyler (8) usaron para esterificar el ácido acético con el alcohol etílico el ZrO_2 como catalizador; Milligan y Reid (14) utilizaron para el mismo fin gel de sílice, Reid (16) gel de sílice; Sandor (18) investigó con pentóxido de vanadio VO_5 , Cs_2O y gel de sílice; Maihle y Godon (86) utiliza para la esterificación de varios ácidos alifáticos frente a variados alcoholes el ZrO_2 , obteniendo un 50 % de ácido esterificado para el acetato de etilo con una molécula gramo de catalizador. En las mismas condiciones pero para una cantidad doble de masa catalizante y a 280-290° C el rendimiento se eleva a 71 %. Conservando la cantidad de dos moléculas gramos de ZrO_2 pero en lugar de hacer pasar una mezcla con relación molar de ácido alcohol 1:1, una, con dos moles de alcohol obtienen un 80% de rendimiento; para una relación molar 1:3 un 93 % y para una relación molar 1:4 un 99 %. Estos resultados muestran que aumentando la masa catalizante pero conservando las mismas condiciones de relación molar, velocidad y temperatura, se aumenta el rendimiento.--

Maihle y Godon para una mezcla equimolecular de acético-etanol en las mismas condiciones de velocidad y a 230° C obtienen:

	20 % de ácido en ester a 150° C
con TiO_2	60 % de ácido en éster a 230° C

45 % de ácido en éster a 230° C
 Con ThO₂: 26 % de ácido en éster a 170° C
 11 % de ácido en éster a 150° C

Según Maible y Godon, la mezcla óptima es aquella que está en la relación molar 1 a 4 para una velocidad de pasaje de 30 cc/h como se ve en la siguiente tabla de valores:

Con ZrO ₂	Relación molar ácido alcohol	Velocidad cc/h.	% ácido transformado
	1 - 2	70	75
		60	80
	1 - 3	70	85
		50	90
		48	93
	1 - 4	50	96
		30	99

En 1911 Sabatier y sus colaboradores, Maible y Godon (13),(7),(28) (31),(32),(86) emplearon como catalizadores el ThO₂, TiO₂ y ZrO₂ sobre los cuales pasaban mezclas de ácidos y alcoholes a una temperatura de 300-400° C. Para una relación molar de ácido-alcohol 1:1 de acético y etanol obtuvieron un 69 % de ácido convertido en éster llegando a la conclusión que los límites eran casi los mismos tanto en fase líquida como en la vapor. (72).-

Se está en general de acuerdo (8), (10), (33), (38), (41) a excepción de un caso (40), que se obtienen mayores conversiones en la fase vapor que en la líquida, pero se está en desacuerdo en que el equilibrio sea alterado en más o en menos al aumentar la temperatura.-

Investigaciones más exactas han demostrado que disminuye el rendimiento al aumentar la temperatura, así por ejemplo a 150° C se obtiene

un 84,5 % y solo un 79,8 % a 200° C (21), (48).--

En las reacciones limitadas, la presencia de un catalizador no cambia el valor de la constante de equilibrio, pero disminuye mucho el tiempo necesario para alcanzarla. En el caso particular de la esterificación Berthelot ha indicado que el valor de la constante es poco modificado por la elevación de la temperatura. Así para una relación de ácido acético - alcohol etílico 1:1 él ha encontrado como valores de la constante, en frío 10 años, 65,2 %

a 100°	200 horas	65,6 %
a 170°	42 horas	66,5 %
a 200°	24 horas	67,3 %

Estas cifras no indican un valor fijo sino una progresión lenta con la temperatura. Se puede prever a 280-300° C un límite un poco más elevado. (9).--

Mentschukine trabajando a 155° C, con una relación molar ácido-alcohol de 1:1 obtuvo los límites siguientes: (9)

Acético - metanol	69,6 %	; -acético - etanol	66,6 %
Acético - propanol	66,9 %	; -acético - butanol	67,3 %
Acético - isobutanol	67,4 %		

Sabatier y Mahle (9) llegan a la conclusión que la actividad de esterificación de los alcoholes primarios por los ácidos alifáticos en presencia de catalizadores, está en relación directa con las velocidades cinéticas de las moléculas reaccionantes. La razón debe ser imputada a la mayor velocidad de los cambios gaseosos sobre el catalizador. (67), (68).--

Sabatier y Mahle (7) dicen que "La velocidad de esterificación catalítica debe ser a la vez una función de la velocidad de intercambio gaseoso, de la pequeñas de las moléculas así como de la facilidad con que

el alcohol forma con el catalizador la combinación temporaria inestable". Dicha combinación sería del tipo siguiente, siendo MO el óxido metálico catalizador: (9)

$MO + 2 (C_nH_{2n-1}OH) = H_2O + M (OC_nH_{2n-1})_2$ este compuesto inestable se podría destruir de dos maneras; o solo dando el carburo etilénico $M (OC_nH_{2n-1})_2 = MO + H_2O + 2 C_nH_{2n}$ o bien con la intervención del ácido dando el ester:



Siguiendo a Sabatier (9) "En todos los casos el óxido catalizador es regenerado produciendo indefinidamente el mismo efecto. En el caso de la reacción última, el agua formada tiende a destruir la combinación $M (OC_nH_{2n-1})_2$ regenerando el alcohol y por consiguiente limitando la formación de ester. Estas reacciones son tan rápidas que el límite de esterificación se alcanza en un tiempo sumamente breve; el óxido catalizador actúa aquí como el musgo de platino en la combinación del yodo con el hidrógeno. Puede al mismo tiempo tener lugar allí, formación de cetonas, carburos etilénicos o éteres y producción limitada y rápida de ester. Es lo que se observa cuando se dirige en un tubo con ThO_2 y Al_2O_3 calentado a $400^\circ C$, una mezcla de ácido acético y alcohol etílico?"

La acción catalítica está aún sujeta a muchas discusiones; algunos autores tratan de explicarla sobre la base de la absorción de vapores.-

En (3), (11), (15) se investiga la relación de absorción con el efecto catalítico para la formación de acetato de etilo.-

Los diversos valores en los rendimientos obtenidos por los diferentes autores dependen de los "modus operandi", tamaño del aparato y características del mismo, preparación de los catalizadores, tamaño de las

partículas, soporte utilizado y actividad catalítica propia del mismo, catalizadores, temperatura de operación, velocidad de pasaje de los vapores, proporción de óxido, relación molar entre el ácido y el alcohol.

Según (85) con mezclas de varios equivalentes de ácido para uno de alcohol o para varios equivalentes de alcohol para uno de ácido, se obtienen mejores rendimientos que con mezclas equivalentes.-

Muy variados han sido los catalizadores empleados en las esterificaciones en fase vapor, así se empleó la corriente alternada (25), la acción de un circuito trabajando en onda forzada (26), el efecto de las ondas audibles de 1000 a 15000 vibraciones por segundo (27), (83) la ultra violeta (90), gel de sílice, ya sea solo o como soporte, preparado de di versas maneras (1), (2), (4), (5), (11), (12), (14), (16), (18), (24), (28), (29), (39), (42), (88), (94), (99), etc. En un artículo (12) y en una patente (93) se expresa que el gel de sílice es un buen catalizador, mientras que en otro artículo (5) se consigna lo contrario (88).-

Miehr, Koch y Kratzert (36) señalan que después de calcinar por una hora y dejar en el desecador durante media hora el gel de SiO₂ tiene aún las siguientes cantidades de agua: a 900° C: 0,9 %; a 1000° C: 0,5%; a 1100° C: 0,2 % y a 1200° C: 0,1 %.

También se utilizó en numerosos trabajos de esterificación o deshidratación, la alúmina ya sea sola o como soporte (1), (2), (3), (4), (17), (34), (35), (88).-

Entre los otros catalizadores empleados se encuentran el ZrO₂ (1), (2), (8), (10), (13), (17), (70); V₂O₅ (18); (91); CO₂ (18); Ca₂O (18); ThO₂ (2), (4), (13), (17), (84), (85), (88); TiO₂ (1), (2), (13), (17), (28); MgO (1), (2), (60); alcalis y metales alcalinos (7); HCl gaseoso,

carbón activado impregnado con ácido fosfórico (22), (23); WO_3 (2), (4) ZnO (1), (2); CrO_3 , CaO , BaO , SrO , MnO (1), (2); BeO (1), (2), (38), (74); Mn_3O_4 (2); Cl_2Fe_2 (24); ácido fosfórico (10), (17), (40); SO_4H_2 (10), (17), (40), (56), (78), (79); MnO_2 (60); Cl_2Zn (10), (17), (40), (71), (78), (79); Cl_2Ca (71); $(SO_4)_3Al_2$ (71), (78), (79); $(SO_4)_3Al_2$; SO_4F_2 , (71); SO_4Na_2 (71); CH_3COONa (71); SO_4HK (78), (79); PO_3Na , sulfatos de cadmio, manganeso, zinc, níquel y magnesio, fosfatos de zinc, aluminio, mercurio, cobre, cadmio, bismuto, antimonio, cloruros, bromuros y sulfatos de estos últimos metales, alumbre de cromo y potasio, SO_4HNa , SO_4Et_2 , PO_4H_3 , $PhSO_3H$ en un trabajo de Strange y Kane (56) y en (65).-

Lasier en dos patentes británicas describe el empleo de óxidos de Zn, Cr, Mn, Mg, Ca, V, W, U, Cu, Cd, y Pb. Shenyakín utilizó $OHAg$ y en una patente Leeg y Bogin esterificaron alcohol butílico con OCu fundido.

Catalizadores metálicos, tales como aleaciones de Cu con 0,2 % de Ce o bien Cu con 0,9 % de Zr fueron utilizados por Dolgov-Koton-Siderov (69).-

También se han sintetizados ésteres por deshidrogenación de alcoholes (50), (51), (52), (53), (54), (55), (73), (46).

La esterificación de alcoholes cíclicos se ha estudiado en (75), (76) y en (81) Senderens y Aboulenc esterifican el octanol según un método propio de los autores. También Senderens y Aboulenc (77) esterificaron el ácido acético con la glicerina con SO_4H_2 .-

Kearby y Seann (88) en un estudio comparativo entre los aerogeles, - (45) y xerogeles utilizados como catalizadores para la deshidratación de alcoholes, descarboxilación de ácidos alifáticos y esterificación del ácido acético con el etanol, llega a la conclusión que los ge

les son los mejores catalizadores de contacto en las reacciones que ocurren en fase vapor, y que los mejores aerogeles parecen ser más activos que los mejores xerogeles, Dicha diferencia es relativa, de tal forma que la mayor actividad puede ser inversa, dependiendo de los métodos de preparación e impurezas. Utilizan para la esterificación gel de sílice y no tan que pierde actividad durante el uso demostrando el trabajo que no es un buen catalizador por esta causa.

La relación entre la actividad catalítica y la naturaleza de los diferentes metales es complicada. La actividad de los catalizadores depende de la forma en que han sido obtenidos. Esto es evidente por el hecho de que su actividad no está determinada primordialmente por la relación ponderal del óxido del metal y su soporte sino por otros factores tales como la concentración superficial del óxido metálico, la superficie útil, la condición de esa superficie, la interrelación tanto física como química entre el óxido y su soporte (82).-

La superficie útil se define como el área en centímetros cuadrados por gramo de catalizador que resulta accesible a los gases y vapores.-

Por interrelación física se entienden las relaciones cristalográficas de la redes cristalinas y de difusión de los componentes.-

En las interrelaciones químicas se incluye la formación de compuestos, la estabilización de las redes cristalinas y los cambios en las propiedades de activación.-

Todos estos factores mencionados muestran la diversidad de catalizadores posibles. En la elección de los mismos debe tenerse en cuenta la estabilidad de ellos al cabo de un período de tiempo largo, su re-

sistencia a ser regenerados, su tendencia a la formación de carbón y su costo.-

La obtención de catalizadores de alta eficacia es ayudada por el conocimiento de la estructura cristalina, determinada por los rayos X y la aplicación de los métodos radioactivos de Hahn para la caracterización de superficies (83).-

Erdmann y Bedford (92) demostraron que, para que los óxidos metálicos posean máxima actividad es necesario que se encuentren bajo una forma muy voluminosa. Esto se logra mezclando una solución acuosa concentrada del nitrato respectivo con una sustancia orgánica soluble en agua y muy rica en carbono (azúcar). La mezcla se deja gotear sobre un recipiente caliente lo suficiente como para que se carbonice la materia orgánica y se descomponga el nitrato obteniéndose el óxido finamente dividido y voluminoso por el desprendimiento gaseoso.⑥

Sabatier (47) considera al ThO_2 , Al_2O_3 como catalizadores deshidratantes, al MgO y al MnO como deshidrogenantes y al Cr_2O_3 , TiO_2 , BeO , ZrO_2 , UO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 y ZnO como catalizadores mixtos. Respecto al ThO_2 dice que su actividad no es mayormente afectada por la calcinación al rojo; parece que una molécula tan pesada no puede dar lugar a condensaciones moleculares importantes. Este catalizador se comporta bien para los alcoholes superiores al metanol. Con el etanol la reacción comienza hacia los 280°C , acelerándose rápidamente con el aumento de la temperatura. El isopropanol produce propileno cerca de los 260°C .-

El OCd (49) desdobra el ácido acético y sus homólogos superiores en acetona simétricas. Es reducido por los vapores ácidos en forma lenta (43) pero sin que la formación de metal que se puede sublimar par-

cialmente a las partes más frías del tubo, haga que la actividad catalítica disminuya totalmente.-

El ThO₂ (43) a temperaturas inferiores a 500° C produce un rendimiento elevado de acetona y cetonas superiores simétricas. El ZrO₂ puede substituir al torio pero los rendimientos son menores (43).-

En (19) se constata que los alcoholes primarios pueden sufrir dos reacciones de deshidratación. La primera da el éter óxido, la segunda, da un hidrocarburo generalmente etilénico. Así con el etanol: 2 CH₃.



Con los alcoholes secundarios, en aquellos en que la deshidratación es más fácil, no producen nada más que éter óxido (ej. Benzidrol).

Para los alcoholes terciarios, el éter óxido no puede ser jamás obtenido, mientras que se llega habitualmente con la mayor facilidad al carburo etilénico (19).-

En un trabajo de J. F. Norris y G. W. Rigby se efectúa un estudio sobre la reactividad de átomos y grupos atómicos en compuestos orgánicos. Trata de la preparación y propiedades de los ésteres alifáticos, con especial referencia a aquellos que contienen el radical butílico terciario (66).-

Si se tiene en cuenta los altos porcentajes de éster que se obtienen en la esterificación en fase vapor, sería conveniente su utilización en escala industrial. El aspecto desventajoso es mayor ya que para obtener altas conversiones es necesario efectuar el pasaje de los vapores en forma muy lenta, los ácidos y alcoholes deben carecer casi por completo de agua y sobre todo que se requieran equipos (30) de gran tamaño para manejar toneladas de alcoholes y ácidos al estado de vapor.-

P A R T E E X P E R I M E N T A L

DESCRIPCION DEL APARATO.- El aparato consta de un sistema para regular la velocidad de entrada de la mezcla de ácido y alcohol, de un tubo de catálisis que está conectado a un refrigerante para condensar los productos formados y de un horno calentado eléctricamente que rodea al tubo de catálisis.

El sistema para la introducción de la mezcla está constituido por una bureta B que tiene un tubo lateral E que va al tubo de catálisis.

El extremo superior de la bureta está provisto de un tapón con dos agujeros, uno para un embudo separados M que contiene la mezcla, y otro para conectarlo a un frasco lavador F que sirve para regular la presión momentánea que pueda producirse en el sistema.-

La parte inferior de la bureta termina en un tubo en T, una rama permite mediante la llave L3 dar salida al mercurio cuando éste ocupa mucho espacio en la bureta y la otra rama por medio de la llave L2, que sirve para regular la velocidad de introducción del mercurio, comunica con un embudo separados esférico Hg.-

La bureta B está graduada de a cinco centímetros cúbicos.-

El tubo de catálisis es de vidrio Pyrex de 4 cm. de diámetro externo y de 30 cm. de longitud considerando únicamente la zona de catálisis y de vaporización. Un extremo termina en una bola de 5 cm. de diámetro, con un tubo acodado D que comunica con el refrigerante.-

Dicha bola está atravesada por un tubo de un centímetro de diámetro, cerrado en un extremo que sirve para alojar el par termoelectrico o un termómetro graduado hasta 500° C. Además tiene una placa perforada de vidrio Pyrex que evita que el catalizador se deslice de la

dada la posición inclinada de trabajo del tubo.-

El otro extremo tiene una semibola que actúa como refrigerante de los vapores disminuyendo así el deterioro del tapón que obtura el extremo abierto del tubo. Dicho tapón es de corcho y tiene dos tubos, uno el T, de 1 cm. de diámetro para dar paso al termómetro de la zona de vaporización, y otro, el E, de menor diámetro para el goteo de la mezcla.-

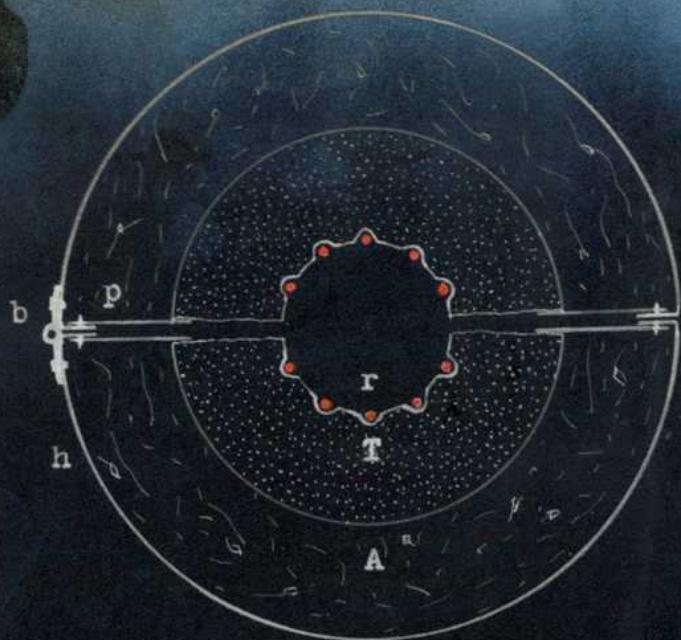
El goteo puede efectuarse directamente sobre la pared del tubo o sobre una delgada lámina de amianto que ha sido calcinada previamente. Es mejor llevar a cabo la vaporización sobre la lámina de amianto porque se evita que para ciertas velocidades y temperaturas del tubo, la mezcla al gotear adquiriera la forma esferoidal y pase recién a vaporizarse a la zona de catálisis.-

El tubo va alojado en un horno cilíndrico de envoltura metálica, de 16 cm. de diámetro y 28 cm. de longitud, cuyos detalles constructivos pueden apreciarse en el corte y fotografías adjuntas.-

El calentamiento se produce eléctricamente mediante dos resistencias de Nichron de aproximadamente 80 ohms. controladas independientemente mediante dos reóstatos.

La zona de vaporización ocupa en el horno 11 cm. lineales con una superficie cilíndrica de calefacción de 140 cm^2 . La zona de catálisis, 17 cm lineales con 214 cm^2 de superficie de calefacción.-

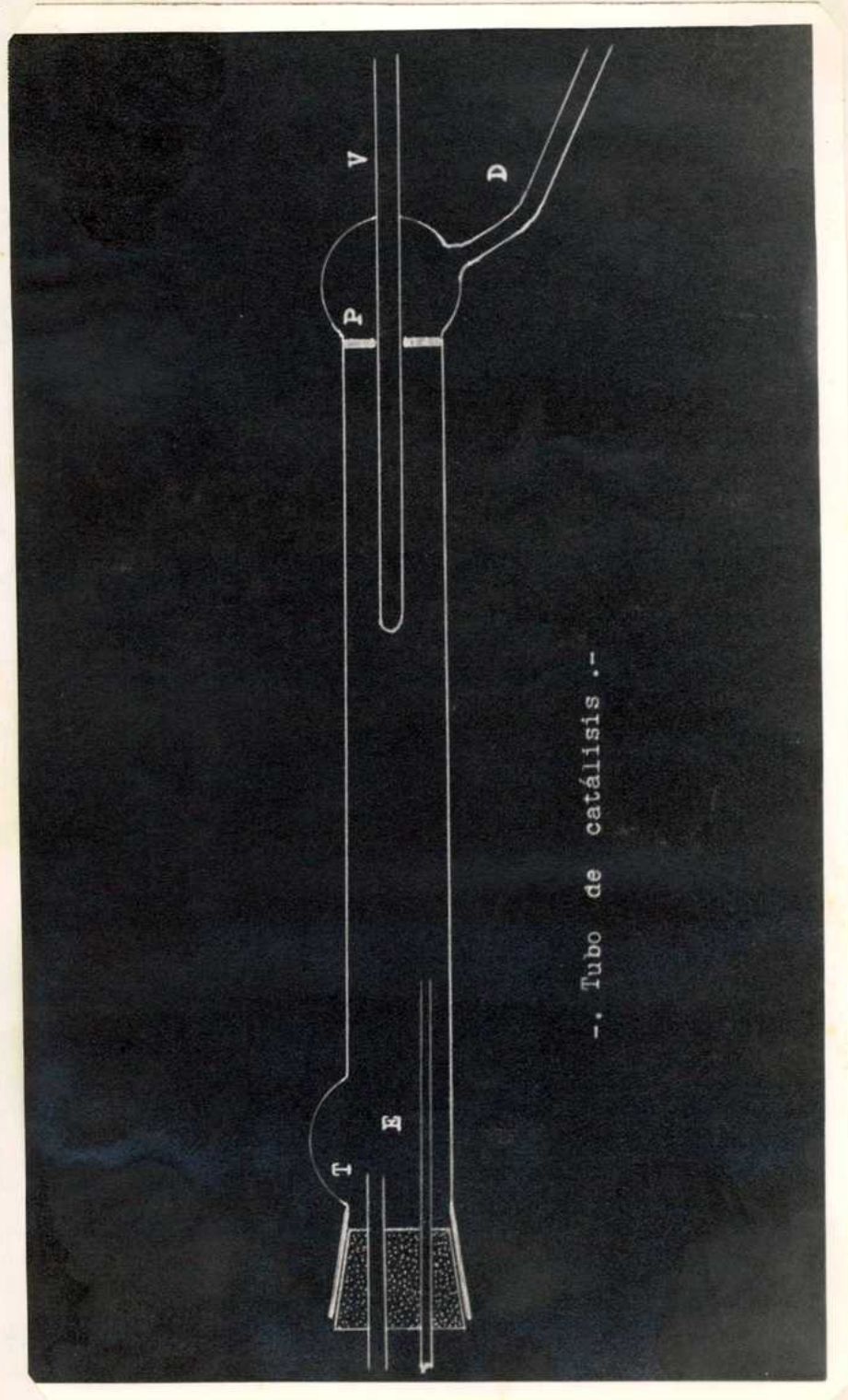
Los reóstatos, uno para cada sección, son idénticos, con las características siguientes: 120 ohms de resistencia interna, de gran disipación con control circular a manijak con 40 puntos de contacto lo que significa una variación de aproximadamente 3 ohms per punto.-



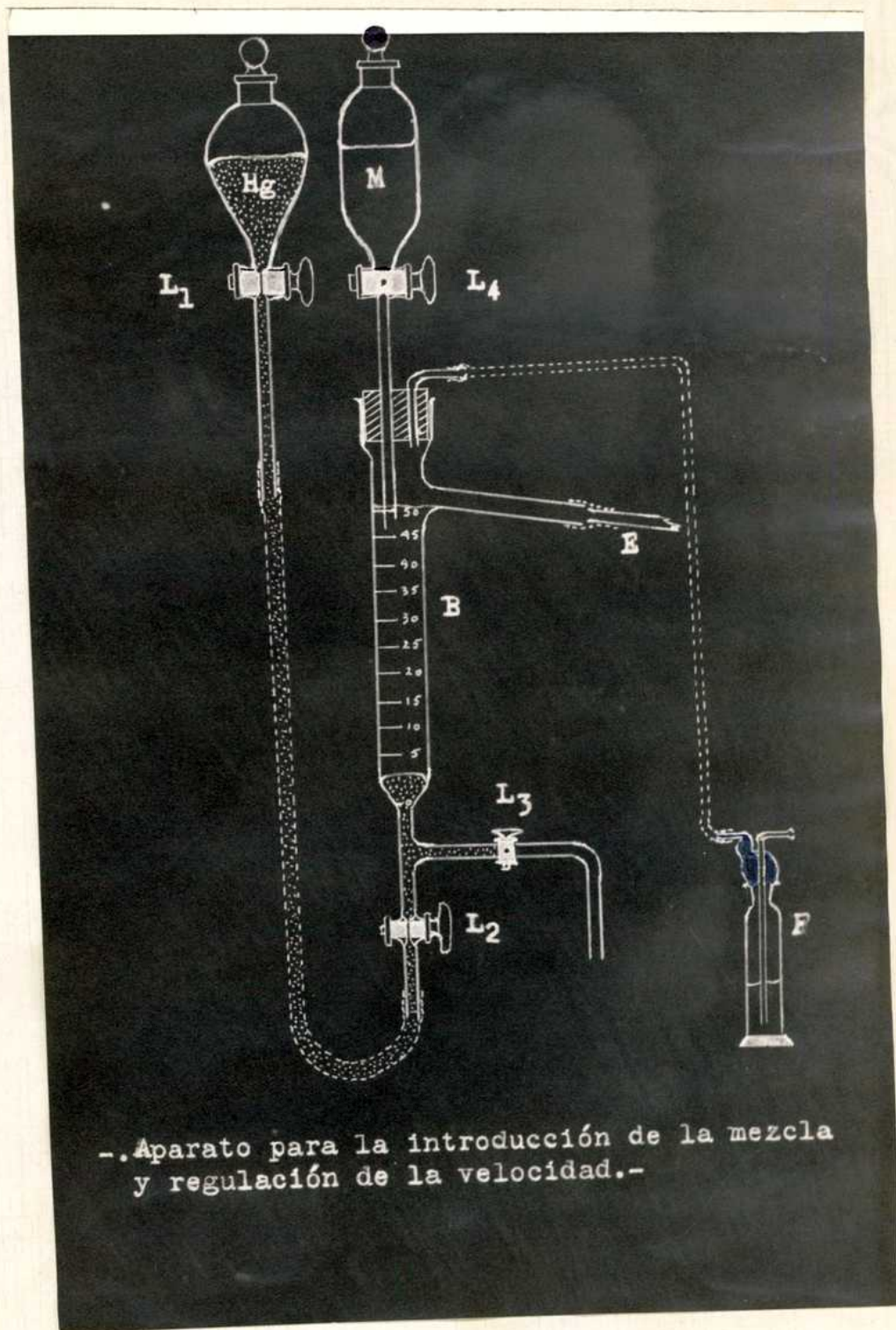
Corte transversal del horno eléctrico

- A : capa aislante de amianto en rama, de 3 cm.-
- T : soporte para la resistencia, de tierra refractaria.-
- r : resistencia de Nichrom.-
- h : chapa de hierro de 1 mm.-
- b : bisagra.-
- p : pestaña.-

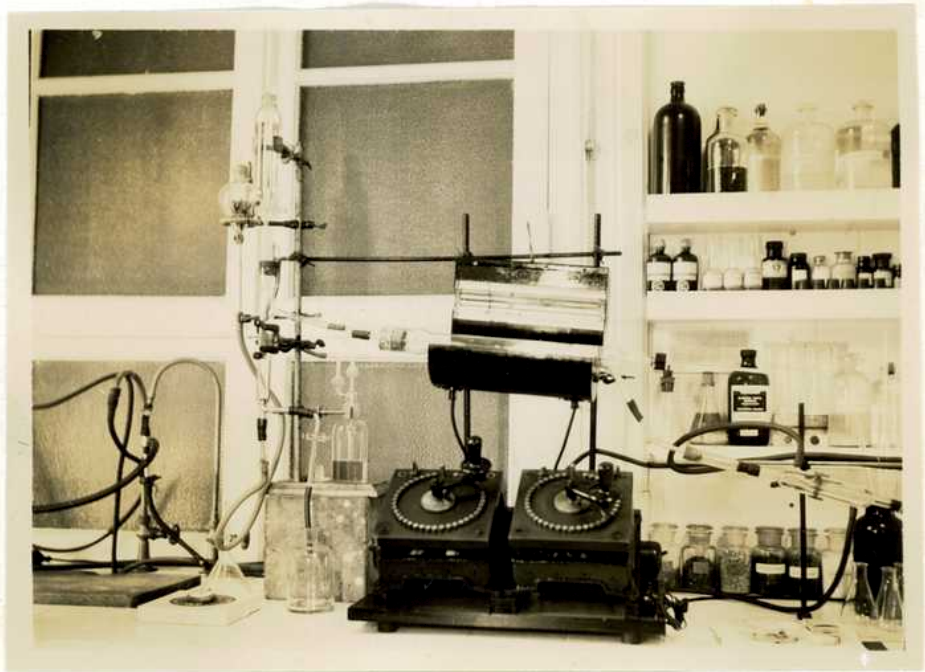
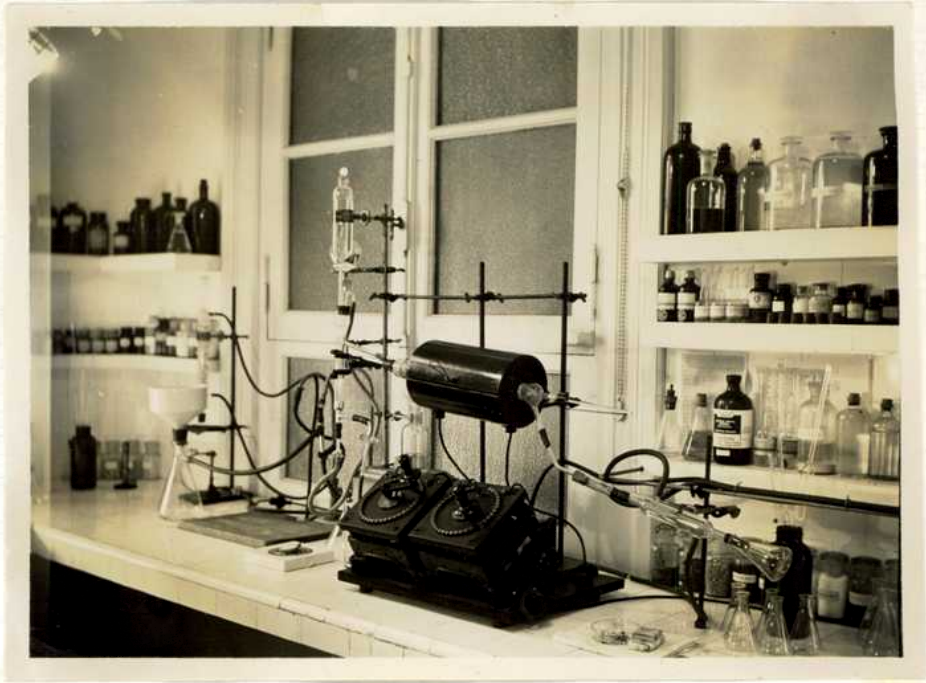




--. Tubo de catálisis.--



- Aparato para la introducción de la mezcla y regulación de la velocidad.-



METODO OPERATORIO.- Una mezcla de ácido y alcohol en las relaciones molares 1:3 - 1:5 ó más, se hacen pasar previa vaporización por la masa catalizante a una velocidad y temperatura de terminadas.-

Esta mezcla es llevada al nivel del tubo lateral, E, por desalojo mediante el mercurio que se encuentra en el embudo separador esférico Hg y que se introduce por la parte inferior de la bureta B regulando su velocidad de entrada mediante la llave L2. Dicha velocidad se expresa en todos los casos del presente trabajo en centímetros cúbicos de mezcla por hora (cc/h).-

En el aparato utilizado por VERNON Y BROWN (1), (2) el desalojo de la mezcla se efectúa por goteo del mercurio a través del ácido y alcohol. Esto tiene el inconveniente que el mercurio se oxida más fácilmente; que el menisco no sea neto ya que las gotitas se reúnen difícilmente haciendo poco clara la lectura y además empleando tres kilos de mercurio es difícil establecer una velocidad estable del orden de los 30 cc/h.-

Antes de tomar la muestra para su titulación, es necesario desecharse los primeros 15 a 20 cc de mezcla que pasan; recién se cambia el recipiente colector. Cada vez que se efectúe un cambio tanto en la velocidad como en la temperatura de operación hay que esperar que pasen por lo menos 10 cc de mezcla. Esto tiene por objeto efectuar un "lavaje" de la masa catalizante y del resto del tubo incluido el refrigerante, para recibir una mezcla esterificada de acuerdo a las nuevas condiciones del equilibrio.-

La muestra consiste en el volumen de 5cc. En este volumen adicionado de 5 gotas de fenolftaleína como indicador y de 5 cc de agua deg

tilada se valora la acidez libre que llamaremos A_L , con una solución de OHNa 1 N. Los mililitros gastados, multiplicados por 6/100 dan los gramos de ácido acético libre contenidos en el volumen de la muestra.-

Luego de efectuada esta titulación se agregan 10 ml de OHNa 1 N, sobre la cantidad requerida para valorar la acidez de 5 ml de la mezcla sin reaccionar. Se agrega 10 - 15 ml de agua destilada y se calienta a reflujo durante 15 - 20 minutos. Una vez frío se valora con SO_4H_2 1 N al álcali restante.-

La diferencia entre el total de mililitros agregados de OHNa 1 N y los gastados de SO_4H_2 de igual normalidad, multiplicados por 6/100 dan los gramos de ácido acético total contenidos en los 5 cc de mezcla, que constituye lo que llamaremos el ácido total por saponificación y que llamaremos A_S .-

Los mililitros gastados en la valoración de la acidez total de 5 cc de mezcla sin reaccionar multiplicados por 6/100 constituye el contenido total de ácido acético en gramos de dicho volumen, y que designamos con A_T .-

Por diferencia entre el ácido total por saponificación A_S y la acidez libre se halla el ácido esterificado A_E .-

$$A_S - A_L = A_E$$

Por diferencia entre el contenido total de ácido A_T y el ácido total por saponificación A_S se halla la cantidad de ácido no recuperado, es decir, perdido ya sea por pirogenación o en reacciones laterales, transformación en cetonas etc.

Los valores A_E , A_L y A_{NR} se refieren a A_T y se expresan en porcentajes de éste.-

Antes de llevar a cabo la esterificación es necesario eliminar totalmente la humedad del catalizador y del aparato.-

Para ello se conecta el extremo abierto del refrigerante con un Drechsel que contiene SO_4H_2 concentrado. Se calienta el horno tanto en la zona de vaporización como en la de catálisis elevando la temperatura hasta alcanzar los 500°C mientras se aplica una suave succión mediante una trompa de vacío por el tubo E que se ha desconectado provisoriamente del sistema. Se continúa el pasaje de aire durante 45 minutos a una hora. Luego se desconecta la succión, se conecta el tubo E a la bureta, se tapa el tubo acodado de la parte superior de la misma y se aplica la succión por la parte inferior a través de la llave L3 durante media hora.-

Después de este tiempo se desconecta la succión, se cierra la llave L3, se conecta el Drechsel F al tubo acodado superior de la bureta, y se calienta el horno a la temperatura a que se va a operar manteniendo ésta mientras se admite el mercurio en la bureta, regulando su velocidad de entrada mediante la llave L2. Cuando se consigue la velocidad deseada, ya la bureta se ha enfriado y el horno ha entrado en régimen. Entonces se admite la mezcla desde el embudo separador M y se procede según el método operatorio.-

- - - - -

PREPARACION DEL MATERIAL

Mercurio.- Cada vez que se va a utilizar el mercurio en una nueva esterificación se lo somete al siguiente tratamiento: se le inyecta una fuerte corriente de agua mediante un tubo de vidrio que va hasta el fondo del recipiente que lo contiene; luego de 10 a 15 minutos de circulación del agua se lo transfiere a un embudo decantador y se separa la mayor parte del agua. Se lava tres veces con unos 30 cc de alcohol, y una vez con 30 cc de éter, utilizando siempre el embudo decantador.-

Una vez efectuadas estas operaciones previas se filtra a través de doble gansusa con la ayuda de vacío (44).- Terminada la filtración se substituye el dispositivo filtrante por un tapón y se efectúa el vacío en el kitasato, el que se mantiene durante 15 a 20 minutos. Se facilita la evaporación de los restos de éter o alcohol agitando de cuando en cuando el mercurio.-

Catalizadores

Piedra pómez.- La piedra pómez triturada y que pasa por tamiz de 4 m.m. pero que es retenida por el 2,5 m.m. se coloca en un Buchner de unos 17 cm de diámetro y se lava con abundante agua. Se transfiere la piedra pómez a un vaso de precipitados de 2 litros y se trata con HCl concentrado calentando bajo vitrina. Luego de media hora de calentamiento se deja enfriar y se lleva al Buchner donde se lava con agua. Se ensaya en un tubo de ensayo con una pequeña cantidad de piedra pómez y HCl concentrado luego de calentar, si es necesario repetir el tratamiento para eliminar en casi su totalidad el hierro. La solución clorhídrica debe tener a lo sumo un ligero color amarillento.-

Una vez eliminado el hierro, se lava con agua hasta que no dé reacción feida al tornasol, se deja escurrir y se calcina.-

En esta forma la piedra pómez está lista para ser utilizada como soporte de los óxidos y sales catalizantes.-

Catalizador F 1.- (90,0 % ZrO_2 - 9,1 % Co_2O_3).- 20 gramos de ZrO_2 y 2 gramos de $(NO_3)_2 Co.6H_2O$ se tratan con HNO_3 concentrado como para formar una pasta no muy espesa, se calienta y se diluye con una cantidad suficiente de agua como para que cubra completamente la piedra pómez, y se calienta a ebullición, momento en el cual se agrega el soporte. Se lleva casi a sequedad teniendo el cuidado de remover constantemente durante la concentración para asegurar un depósito en forma regular de las sales sobre el soporte.-

Se pasa a una cápsula o a un crisol de porcelana grande y se prosigue el calentamiento hasta que la eliminación del HNO_3 y vapores nitrosos es total. Se eleva la temperatura y se calcina a $800^\circ - 900^\circ C$.

Catalizador F 2.- (98,5 % Co_3O_4 ; 1,5 % ThO_2).- Sobre 80 - 90 gramos de piedra pómez se depositó Co_3O_4 por descomposición térmica del acetato cobaltoso (20 gramos). Luego se preparó una solución de 25 gramos de $(CH_3COO)_2 Co.4H_2O$ y 0,46 gramos de $(NO_3)_4 Th.4H_2O$ en la cual se coloca la piedra pómez con el Co_3O_4 ya depositado en el paso anterior. Se calienta a ebullición, se concentra, remueve constantemente, se descompone térmicamente el acetato y el nitrato y se calcina.-

Catalizador P 3.- (ThO₂).- Se prepara una solución acuosa de(NO₃)
4Th.4H₂O (35 gramos) que al descomponerlo térmicamente dan 16 gra-
mos de ThO₂. Se calienta a ebullición, se agrega la piedra pómez, se
deja enfriar con el objeto de favorecer la impregnación, se concen-
tra, descompones el nitrato y se calcina.-

Catalizador P 4.- (OBe).- Para la preparación de este catalizador
se partió de 25 gramos de un oxicarbonato de berilio que ha sido cal-
cinado a 1000° con lo que perdió agua y CO₂.-

El análisis de el mineral de berilio arrojó los siguientes da-
tos:

SiO₂ - 0,66 % ; Al₂O₃ - 0,52 % Fe₂O₃ - 0,35 %
BeO - 48,33% Pérdida por calcinación (1000° C) - 50,12 %

Si se refiere el porcentaje al mineral calcinado, se obtiene un
96,9 % de OBe.-

Los 25 gramos del mineral calcinado se tratan con NO₃H al medio
a ebullición. Se filtra y se repite el tratamiento anterior hasta ca-
si la total disolución del mineral. Se filtra, se reúnen los filtra-
dos que se concentran, se agrega la piedra pómez y se sigue la técni-
ca para la preparación de los catalizadores anteriores. Se calcina.-

Catalizador P 5.- (OCd).- 50 gramos de carbonato de cadmio se ponen
en suspensión con agua y se tratan con una solución diluida de NO₃H.
Se hierve con el soporte, se concentra, remueve y calcina. Se obtie-
nen 37 - 38 gramos de OCd.-

Catalizador P 6.- (50 % ThO₂ - 50 % Al₂O₃).- Este catalizador difiere
de los anteriores en que no tiene como soporte piedra pómez. La
preparación consiste en precipitar (OH) ₃Al partiendo del(SO₄)₃Al₂.

$18H_2O$ con $OHNH_4$ a pH 8,4 usando rojo fenol como indicador externo.-
Se filtra, transfiere el gel a un vaso de precipitados, se agrega agua, se redissuelve con HO_3H y se reprecipita con $OHNH_4$. Se repite el tratamiento una vez más.-

El gel así obtenido se agrega a una solución acuosa de 54 gramos de $(NO_3) 4Th.4H_2O$ con lo que el gel se disuelve. Se precipitan ambos geles, el de aluminio y el de torio con amoníaco. Se concentra, lleva a sequedad y se calcina.-

Catalizador P 7.- (100 % Ce_2O_3) Siguiendo la técnica general se tomaron 25 gramos de $(NO_3) 5Ce.6H_2O$ que al agregar la piedra pómez, concentrar y calcinar se depositan 18 o 19 gramos de Ce_2O_3 .-

Catalizador P 8.- (92,6 % VO_3Ag - 7,3 % Ag).- 12 gramos de VO_3NH_4 se disuelven en 100 ml de agua y se calienta a ebullición junto con el soporte. En caliente se agrega una solución de 20 gramos de NO_3Ag .-
Se concentra, lleva a sequedad y calcina.-

Catalizador P 9.- (100 % MoO_4Sr).- 40 gramos de $MOO_4(NH_4) 2$ se disuelven en agua, se agrega el soporte, se calienta a ebullición, se deja enfriar y se agrega una solución acuosa de $(NO_3) 2Sr$ hasta que la precipitación de molibdato de estroncio sea completa, lo que se prueba en una porción del líquido sobrenadante y filtrado.-

Catalizador P 10.- (100 % $(CO_4) 2Co_3$).- Se impregna bien el soporte por ebullición con una solución acuosa de nitrato de cobalto obtenida por descomposición de 40 gramos de acetato básico de cobalto ($2CO_3Co.5(OH) 2Co.H_2O$) con HO_3H al medio. Se enfría, se agrega la cantidad calculada de HO_4NH_4 (15 ml del ácido siruposos de $d : 1,834$) como para formar $(CO_4) 2.Co_3$.-

Se concentra por calentamiento, lleva a sequedad y calcina.-

Catalizador P 11.- (100 % ZrO_2).- Siguiendo el procedimiento general se depositan ZrO_2 sobre 60 - 70 gramos de piedra pómez, a partir de 30 gramos de $H_03Zr.2ZrO_2$ y 5 gramos de ZrO_2 .-

Catalizador P 12.- (100 % TiO_2).- Para la preparación de este catalizador se partió de 25 gramos de Cl_4Ti que se agregaron a una cantidad de HCl , tal como para impregnar la piedra pómez, evitando que se hidrolice el Cl_4Ti . Se agrega el soporte, luego agua hasta duplicar el volumen inicial y se precipita el gel de titanio con $OHNH_4$. Se filtra para eliminar el exceso de líquido, lleva a sequedad y calcina a 900-1000° C.-

Se obtienen 10 a 11 gramos de TiO_2 .-

Acido acético y alcoholes

Acido acético.- El ácido acético se trata con anhídrido acético, se hierve a reflujo durante una hora y se destila usando columna rectificadora.-

Alcoholes primarios.- Todos los alcoholes primarios utilizados a saber: etílico, propílico, butílico, isobutílico, amílico de fermentación y alílico, fueron destilados con columna rectificadora. Todos los anteriores con excepción del alílico fueron conservados anhidros con sulfato de cobre anhidro. Antes de ser usados fueron filtrados al vacío y luego destilados para eliminar trazas de sulfato de cobre.

Alcoholes secundarios.- El alcohol isopropílico utilizado es el preparado por Y.P.F. que tiene una fuerte reacción amoniacal que fué neutralizada con SO_4H_2 , filtrado el sulfato de amonio precipitado y

destilado el alcohol recogiendo la fracción que pasa entre 79° y 81° C.-

La mezcla binaria isopropanol-agua que hierve a 80,38° C contiene un 12,1 % de agua en peso. La mezcla ternaria isopropanol-agua - benceno de punto de ebullición 66,5° C contiene un 73,8 % de benceno, un 18,7 % de alcohol isopropílico y un 7,5 % de agua. Por lo tanto si se agrega 120 de benceno seco a 100 gramos de la mezcla binaria isopropanol-agua y si se destila hasta que la temperatura alcance 82 ° C. quedará en el balón de destilación de 55 a 60 gramos de alcohol casi anhidro (95).-

El alcohol butílico secundario fué tratado con sulfato de cobre anhidro y luego destilado.-

Alcoholes terciarios.- De los alcoholes terciarios se preparó el amílico según (57), (58), (59) por deshidratación del alcohol amílico de fermentación con Cl_2Zn y ulterior tratamiento con SO_4H_2 al 50 %.-

El butílico terciario se obtuvo según la síntesis de Grignard, lo mismo que el hexílico terciario, dietil metil, carbinol (61), (62), (63) (64). La técnica seguida fué la (63) utilizando acetato de etilo, "Atg nor", previa rectificación.-

Alcoholes ensayados.-

Primarios	Etanol	--. butanol	--. amílico
	Propanol	--. isobutanol	--. alílico
Secundarios	Isopropanol	--. metil etil carbinol	
Terciarios	Trimetil carbinol	--. dimetil etil carbinol	
	Metildimetil carbinol.-		

Clave de los catalizadores

P 1 : 90,9 % ZrO₂ - 9,1 % Ce₂O₃ P 7 : 100 % Ce₂O₃
 P 2 : 98,5 % Co₃O₄ - 1,5 % ThO₂ P 8 : 92,6 % VO₃Ag - 7,3 % Ag
 P 3 : 100 % ThO₂ P 9 : 100 % MoO₄Sr
 P 4 : 100 % BeO P 10: 100 % (PO₄)₂ Co₃
 P 5 : 100 % OCa P 11: 100 % ZrO₂
 P 6 : 50 % ThO₂ - 50 % Al₂O₃ P 12 :100 % TiO₂

El catalizador P 6 no fué depositado sobre piedra pómez.-

Los porcentajes se refieren a la composición de la mezcla de óxidos sin tener en cuenta la cantidad en peso del soporte piedra pómez.-

Esterificación ácido acético-alcohol etílico

Catalizador P 2 (98,5 % Co₃O₄ - 1,5 % ThO₂)

Relación molar 1 - 5

Observando el siguiente cuadro de valores:

Nº	Temp.catál. ° C	Velocidad ml cc/h	ml OHNa N para A _L	ml OHNa N Para saponif	ml SO ₄ H ₂ N	Diferenc.
1						
1	275	30	12,5	30	10	20
2	280	30	12,0	30	9,9	20,1
3	290	30	13,7	30	9,0	21,9
4	300	30	16,0	30	7,1	22,9
5	310	30	17,6	30	6,2	23,8
6	300	50	17,1	30	6,0	24,0
7	310	50	16,5	30	6,1	23,9
8	260	50	15,7	30	6,0	24,0
9	270	50	15,2	30	7,7	22,3
10	280,85	50	15,1	30	7,9	22,1
11	305	50	15,0	30	7,1	22,9

se ve que la diferencia entre las columnas 6ª y 7ª cuyo valor se cog
signa en la última columna es superior a 18,7 que son los mililitros
gastados para valorar la acidez de 5 ml de mezcla a. tes de pasar por
el tubo de catálisis. Como se obtiene una mayor acidez y se observa
un fuerte olor a aldehida etílica, cabe suponer que parte del al-
cohol se ha oxidado a aldehida y ácido. En las experiencias con óxi-
dos de cobalto se usó CoO (18). En este caso como se calcinó en con-
tacto con el aire la sal de cobalto, se obtuvo el Co₃O₄.

En la esterificación Nº 4 aparecen nieblas incondensables que
al aumentar la temperatura como en la Nº 5 se obtiene mayor cantidad
de nieblas. Volviendo la temperatura a 300º C (nº 4) pe - aumentanco
la velocidad de pasaje se observa una disminución de nieblas inco-
densables.-

Esterificación ácido acético-alcohol etílico

Catalizador F 8 (92,6 % VO₃Ag - 7,3 % Ag)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catál. º C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{RR}	% A _R
1	260	40	16,8	82,1	0,9	99,1
2	275	60	17,7	80,2	1,1	98,9
3	290	60	24,6	74,3	0,9	99,1
4	300	60	16,8	82,1	0,9	99,1
5	300	30	21,9	78,0	0,1	99,9
6	320	30	34,6	64,7	0,5	99,5
7	340	30	34,2	65,7	0,1	99,9
8	370	30	58,7	29,6	10,4	89,6
9	365	50	57,4	28,2	14,2	85,8

Hasta la esterificación 5 inclusive el destilado es incoloro. A los 320° C el destilado es amarillento que luego de saponificado y virada la fenolftaleína en la zona ácida, el líquido queda amarillento lechoso. A los 340° C se observan resinas de aldehidos de color oscuro.-

A esta temperatura se nota una pequeña carbonización en el catalizador.-

A los 365° C aparecen nieblas incondensables, la carbonización aumenta, el destilado es amarillento, se forman resinas de aldehidos.

Esterificación ácido acético-alcohol propílico

Catalizador P 12 (TiO2)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{BH}	% A _H
1	260	42	87,5	10,1	2,3	97,7
2	295-300	50	85,1	10,7	4,1	95,9
3	275	50	87,5	12,5	0,0	100,0
4	285-290	50	85,7	11,3	2,9	97,1
5	285-290	20	95,2	4,7	0,0	100,0
6	290	20	94,0	5,3	0,5	99,5

Observando las experiencias 2, 3 y 4 se ve que manteniendo constante la velocidad en 50 cc/h un aumento de la temperatura de catálisis produce una disminución en el porcentaje de ácido esterificado.- En cambio manteniendo la temperatura de catálisis en 285-290° C pero disminuyendo la velocidad de 50 a 20 cc/h se llega a aumentar la esterificación hasta un 92,2 %

La temperatura de vaporización se ha mantenido entre 200° y 210° C.-

Esterificación ácido acético-alcohol propílico

Catalizador P 3 (ThO2)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	290	20	81,8	8,1	9,9	90,1
2	280	60	66,2	30,1	3,5	96,5
3	300	60	86,5	8,5	5,3	94,7
4	315	35	86,9	5,3	7,7	92,3
5	330	75	83,9	8,5	7,7	92,3
6	340	75	79,1	7,1	13,6	86,4

Frente a este alcohol el catalizador de ThO2 parece ser poco sensible a los cambios de temperatura y velocidad.-

La temperatura de vaporización se ha mantenido en todo los casos en 200° C.

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normal

Catalizadores: piedra pómez

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	285	50	4,1	95,8	0,0	100,0
2	300-305	50	6,2	92,3	1,5	98,7
3	320-325	85	5,5	94,4	0,0	100,0

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normal

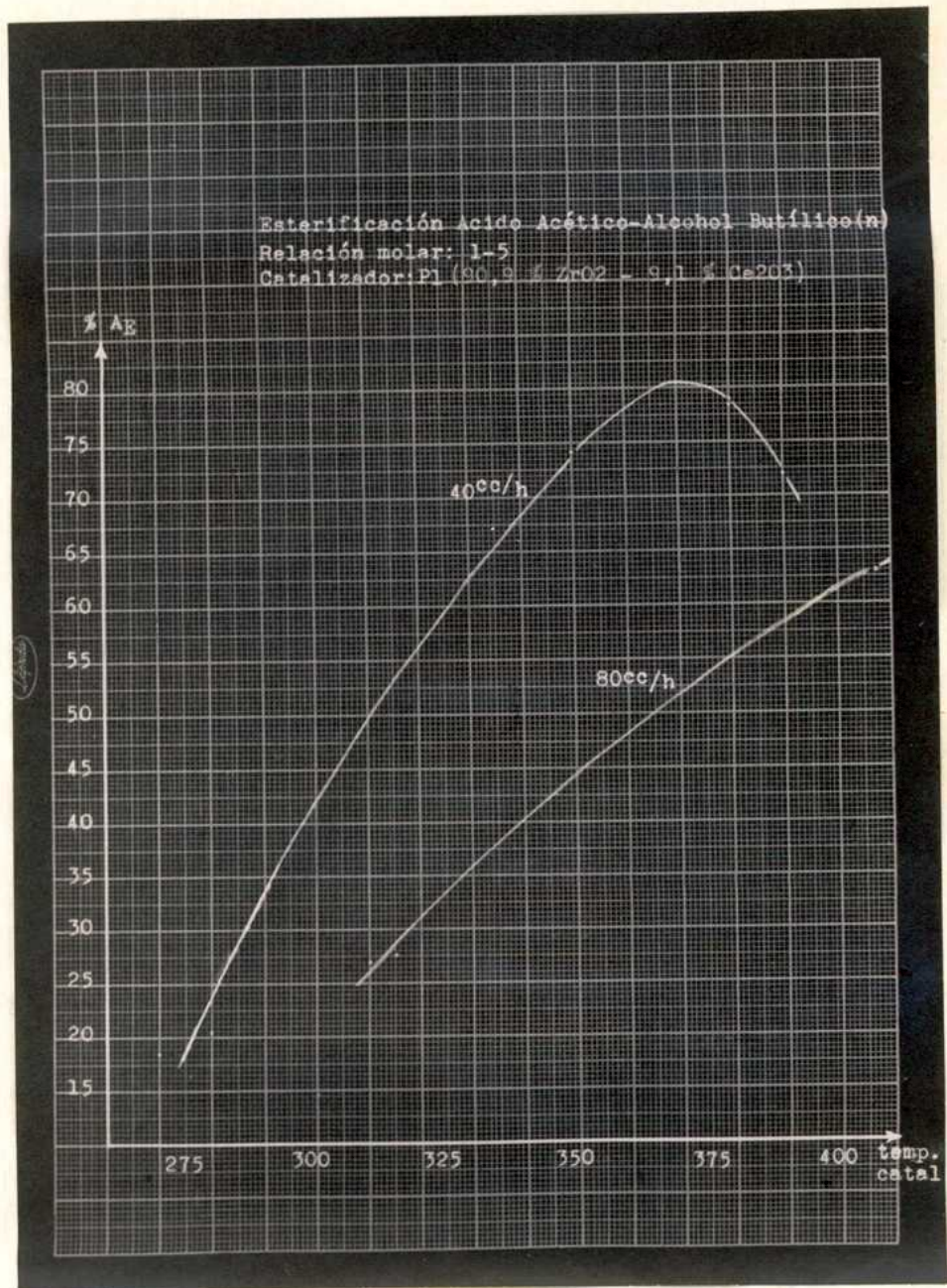
Catalizador 1 (90,9 % ZrO_2 - 9,1 % CaO_2)

Relación molar 1 - 5

Nº	temp. catal. ° C	velocidad cc/h	% A_E	% A_L	% A_{RR}	% A_R
1	270	40	18,3	67,4	14,3	85,7
7	280	40	20,5	52,0	27,4	72,6
1	350	40	74,3	11,4	14,3	85,7
2	380	40	79,0	4,0	17,1	82,9
3	380	40	78,3	4,0	17,7	82,3
4	390	40	72,0	2,3	25,7	74,3
5	400R	60	71,7	8,5	20,2	79,8
9	310	80	26,8	56,5	16,5	83,5
10	315	80	27,5	46,2	26,0	74,0
6	405-10	80	63,1	8,0	28,8	71,2

La temperatura de vaporización se ha mantenido entre 200° y 240° C.-

En las experiencias 2 y 3 se obtiene el mínimo de acidez libre con el máximo de ácido esterificado. En la Nº 4 la acidez μ libre es la más baja de todas pero al mismo tiempo hay una disminución en el ácido esterificado y el recuperado.-



Esterificación ácido acético-alcohol butílico normalCatalizador P 1 (90,9 % SrO₂ - 9,1 % CeO₂)

relación molar 1 - 8,5

Nº	Templ catál. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
4	280	65	62,6	26,3	21,0	79,0
10	330	100	47,3	50,7	1,7	98,3
5	370	50	78,9	1,7	19,2	80,8
8	375	45	76,6	1,7	21,0	79,0
9	375	40	95,6	0,8	4,3	95,7
1	380	110	64,0	0,8	35,0	65,0
2	380	105	65,7	0,8	33,3	66,7
6	380	50	62,2	0,8	36,7	63,3
7	395	75	52,0	0,8	47,3	52,7
3	400-05	105	47,3	1,7	52,6	47,4

En la experiencia Nº 9 se obtiene el más alto porcentaje de ácido convertido a ester. Parte del ácido no recuperado está constituido por acetona que se encuentra en los productos condensados.-

La temperatura en la zona de vaporización se ha mantenido entre 210° C y 260° C.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normalCatalizador P 3 (ThO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catál. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{H R}	% A _R
1	285	60	85,5	5,6	9,0	91,0
2	295	60	91,6	3,4	4,8	95,2
3	310	50	82,5	3,4	13,9	86,1
4	320-325	50	79,9	3,4	16,7	83,3
5	330-335	50	75,5	2,7	21,6	78,4
6	285	40	90,9	3,4	5,5	94,5
7	295-300	40	90,2	3,4	6,2	93,8
8	305-310	30	84,6	2,7	12,5	87,5
9	330-335	30	62,2	21,	35,6	64,4
10	310	60	85,5	4,2	10,4	89,6

La máxima conversión de ácido en éster se obtiene en las condiciones de la experiencia Nº 2. Operando casi a la misma temperatura pero con una velocidad de 40 cc/h. como en la Nº 7, se mantiene el mismo valor de la acidez libre, pero a la vez que disminuye el porcentaje de ácido convertido en éster se favorece el desarrollo de reacciones laterales.-

La temperatura de vaporización se mantuvo entre 200° y 210° C.-

A los 320-325° C se observa una pequeña carbonización que aumenta con el crecer de la temperatura.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normalCatalizador P 11 (ZrO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	285	60	81,1	6,0	11,7	88,3
2	295	50	83,9	4,8	11,1	89,9
3	310	50	83,2	3,4	13,2	86,8
4	325	50	74,8	3,4	21,6	78,4
5	335	45	71,5	2,7	27,9	72,1
6	340	60	67,8	2,7	29,3	70,7
7	350	60	57,5	2,7	34,9	65,1
8	255-260	40	62,9	29,4	7,7	92,3
9	280	45	81,1	17,7	2,1	97,9
10	295	75	77,6	18,8	3,4	96,6

La temperatura de vaporización osciló entre 210° y 220° C.-

Las experiencias Nº 1 y 9, a temperaturas de catálisis casi próximas, 280° y 28° C respectivamente, rinden un 81,1 % de ácido esterificado. Una variación en la velocidad de pasaje de los vapores provoca con el aumento de la misma una disminución de la acidez libre, pero consecuentemente se produce un aumento en el porcentaje de la cantidad de ácido no recuperado. No se observa lo mismo en las experiencias Nº 2 y 10.-

El máximo rendimiento se obtiene en la Nº 2.-

Se observa carbonización ligera en las Nº 5, 6 y 7 a 335° y 350° C respectivamente.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normal

Catalizador P 12 (T102)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. % C	Velocidad cc/h	% A _E	% A ₁	% A _{NR}	% A _R
1	270-275	50	87,4	4,6	7,6	92,4
2	280-285	50	95,8	4,2	0,0	100,0
3	295-300	60	93,0	4,1	2,7	97,3
4	310	60	92,3	4,1	3,4	96,6
5	320	60	89,5	4,1	6,2	93,8
6	285-290	40	97,2	2,8	0,0	100,0
7	300-305	40	96,5	3,5	0,0	100,0
8	275-280	30	93,0	4,2	2,8	97,2
9	285-290	30	97,7	2,3	0,0	100,0
10	280	85	90,9	8,1	0,0	100,0

Observando el cuadro anterior se infiere que la temperatura óptima de esterificación es la de 285°-290° C. A esta temperatura si la velocidad es de 40 cc/h se obtiene un 97,2 % A_E y a 30 cc/h un 97,7% A_E. En ambos casos la recuperación del ácido es total.-

La acidez libre es baja. En la zona de catálisis no se observa carbonización. La temperatura de vaporización fué de 200°-210° C.

Ésterificación ácido acético-alcohol butílico normalCatalizador P 9 (K₂CO₃)

Relación molar 1 - 5

La valoración de 5 ml. de mezcla sin reaccionar, consumen 14,3 ml de OHN a 1 N que corresponden a 0,858 gramos de ácido acético.-

Nº	Temp. estál. ° C	Velocidad cc/h	ml.OHN a N A _L	ml.OHN a N pa- ra saponific. 304H2 N	ml. 304H2 N	dif.	* A _L
1	300	40	9,1	25	14	15	63,6
2	275	40	10,0	25	15	14	69,8
3	285-290	40	9,5	25	15,8	14,2	66,4
4	330	75	9,4	25	15,5	14,5	68,0
5	345-350	75	8,4	25	15,3	14,7	58,7

A excepción de la experiencia N° 2 hay una acidificación de mezcla al pasar por el catalizador.-

Suponiendo que la acidez se deba a que, al tratar el acético con anhídrido acético y al destilarlo a pesar de usar columna rectificadora hay pasado algo del anhídrido acético, se tomó una muestra del ácido, neutralizó con OHN a N y se agregó una cantidad medida en exceso. Luego de hervir a reflujo durante mediar hora se valoró en frío el exceso gastándose igual número de ml de 304H2 N que los mililitros en exceso de álcali agregados. Con esto dicha posible causa queda eliminada.-

Se observa en todos los casos un desprendimiento gaseoso, cuyo origen sea el desdoblamiento por la temperatura de operación del butanol en buteno (9).-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico normal

Catalizador P 10

Relación molar 1 - 3

Se observa las mismas anomalías que en el caso del catalizador P 9 (MoO4Sr).-

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	ml. OHNa N A _L	ml. OHNa N para sap.	ml. SO4H2 normal	Diferencia
1	310	60	11,0	25	10,0	15,0
2	320	60	12,5	25	6,3	18,7
3	285	50	11,7	25	10,7	14,3
4	300	50	11,6	25	10,2	14,8
5	325	50	11,5	25	7,9	17,1

Puede calcularse el porcentaje de ácido en exceso, referido a la cantidad inicial, desde luego con la inseguridad consiguiente si se considera que no hay pérdidas del mismo por carbonización ni en reacciones laterales.

Nº	% A _L	% A _E	gramos de ácido en exceso	% ácido en exceso
1	76,9	-	0,042	4,9
2	87,4	-	0,264	30,7
3	81,8	18,1	0,000	0,0
4	81,8	-	0,030	3,4
5	80,4	-	0,168	19,5

Esterificación ácido acético-alcohol isobutílico

Catalizador P 3 (ThO₂)

Relación molar

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{MR}	% A _R
1	310	85	87,1	5,7	7,1	92,9
2	330-335	85	80,0	5,7	14,2	95,8
3	335-340	85	77,6	5,7	17,8	82,2
4	345	85	69,2	4,2	26,4	73,6
5	360	65	48,6	3,6	47,8	52,2
6	300-305	60	74,6	11,4	12,1	87,9
7	325	60	77,1	5,0	17,8	82,2
8	335	60	70,7	3,3	25,7	74,3
9	335-340	50	58,7	2,8	38,5	61,5
10	360	75	38,5	2,1	59,2	40,8

La temperatura de vaporización varió según la velocidad de pasaje de los vapores entre 200° y 225° C.-

A los 335-340° C comienza a notarse carbonización en la masa del catalizador.-

El máximo de ácido convertido en ester (87,1 %) con el máximo de ácido recuperado (92,9%) se alcanza en el caso N° 1. La temperatura de catálisis óptima para la velocidad de 85 cc/h fué de 310° C.-

Esterificación ácido acético-alcohol isobutílico

Catalizador P 6 (50 % ThO₂ - 50 % Al₂O₃) sin el soporte piedra pómez.

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catál. ° C	Velocidad cc/h	ml.OHNa A _L	ml.OHNa para saponifio.	SO ₄ H ₂ M ml.	Diferencia
1	275-280	50	5,8	25	13,2	13,2
2	290	50	7,7	25	10,0	15,0
3	300	100	8,1	25	8,4	16,6
4	260	60	4,6	25	10,6	14,4
5	280	60	6,5	25	10,2	14,8
6	290	60	6,6	25	10,0	15,0
7	290-295	60	6,3	25	9,8	15,2
8	310	60	8,2	25	9,2	15,8

Se mezclaron 57 ml de ácido acético con 272 ml de alcohol isobutílico. Se tituló 5 ml de esta mezcla gastándose 14 ml de OHNa normal valorando 0,840 gramos de ácido acético.

Los valores en la columna de las diferencias no deben ser superiores a 14 ml. si no se produce una acidificación en los productos condensados. En todos los casos anteriores salvo en la Nº 1 hay formación de productos ácidos.-

La temperatura en la zona de vaporización fué de 200° -220° C.-

En todos los casos se obtienen productos condensados no miscibles que forman una emulsión.-

Esterificación ácido acético-alcohol amílico de fermentación

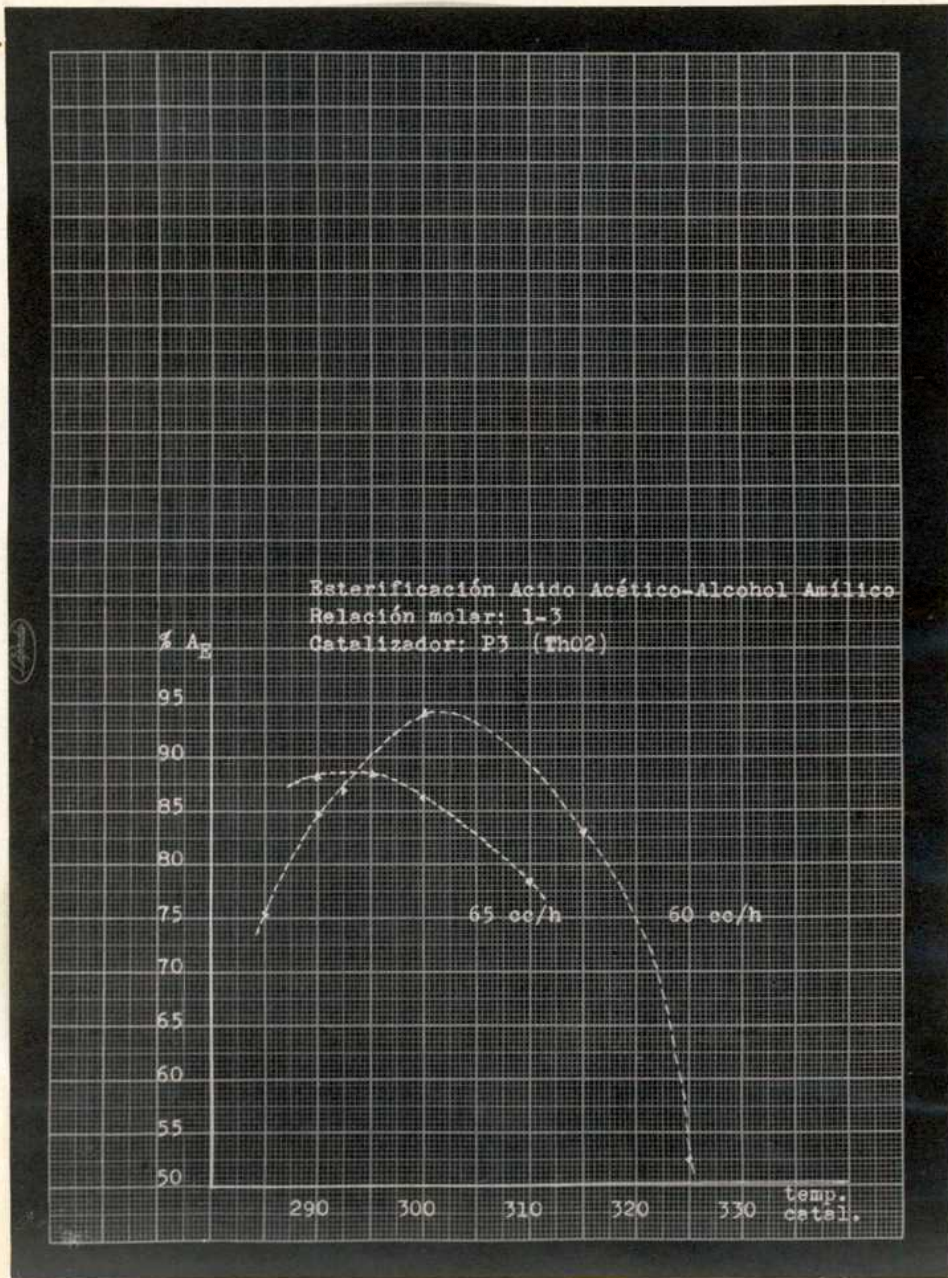
Catalizador P 3 (100 % ThO₂)

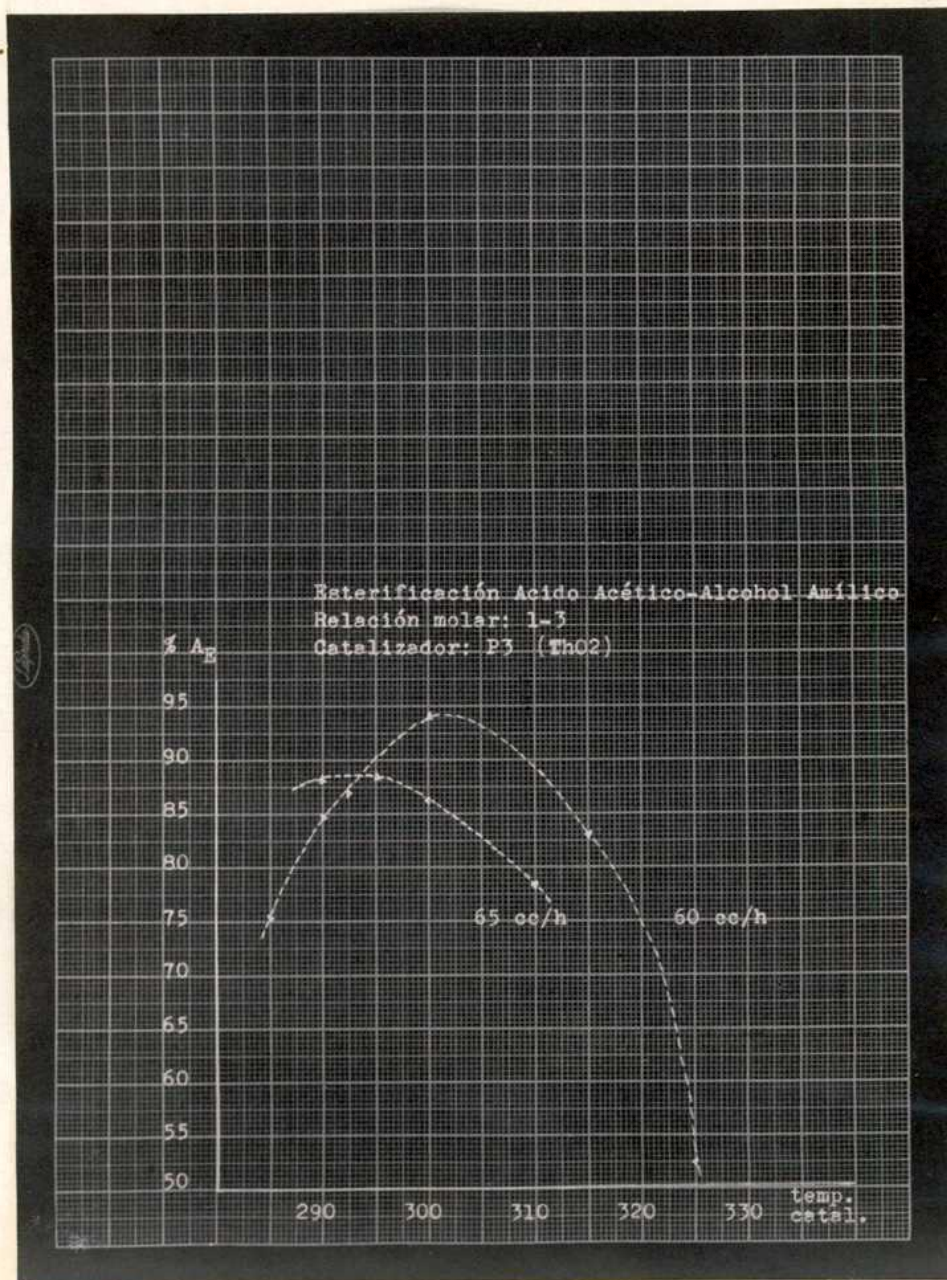
Relación molar 1 - 3

Nº	Temperatura vaporisac.	Temperatura catálisis	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{HR}	% A _R
1	240	290	65	88,0	4,7	7,2	92,8
2	230	295	65	87,1	3,1	9,6	90,4
3	230	310	65	78,4	3,1	18,3	81,7
6	230	295	60	88,7	4,7	6,4	93,6
7	230	300	65	86,3	2,3	11,2	88,8
8	230	315	60	83,2	3,1	13,6	86,4
9	230	325	60	52,3	3,1	44,5	55,5
13	230	285	60	75,2	13,4	11,2	88,8
14	230	290	60	84,8	4,7	10,4	89,6
16	200	300	60	94,3	4,7	0,9	99,1
4	220	275	45	68,9	3,1	27,8	72,2
5	220	280	45	54,7	3,1	42,1	57,9
11	230	270	50	76,8	17,4	5,5	94,5
12	230	275	50	55,4	10,3	34,3	65,8
10	240	325	100	58,6	4,7	36,5	63,5
15	240	295	100	87,1	11,0	1,6	98,4

Recién a los 325° C se nota una pequeña carbonización en la masa del catalizador.-

Entre los productos de descomposición del ácido acético se obtiene acetona.-





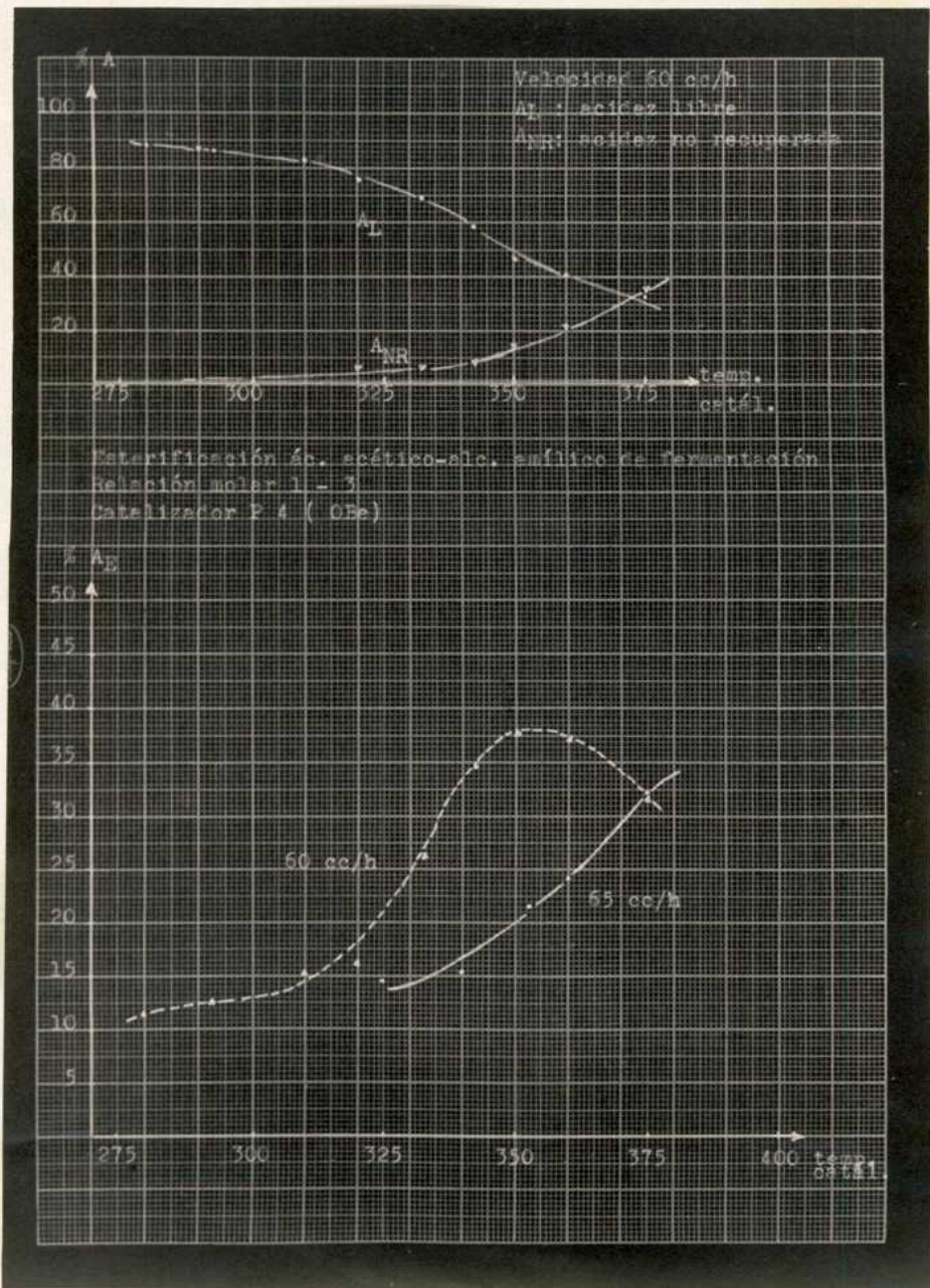
Esterificación ácido acético- alcohol anílico de fermentación

Catalizador F 4 (OBe)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NE}	% A _R
1	295	50	16,2	78,2	5,2	94,8
3	280	60	11,6	88,3	0,0	100,0
2	290	60	12,4	87,5	0,0	100,0
4	290-95	60	12,4	86,0	1,5	98,5
5	310	60	15,5	83,7	0,7	99,3
6	320	60	16,2	76,7	6,9	93,1
7	330-35	60	26,3	68,9	4,6	95,4
8	340-45	60	34,8	58,1	6,9	93,1
9	350	60	37,9	47,2	14,7	85,3
10	360	60	37,2	41,8	20,9	79,1
11	375	60	31,7	33,3	34,8	65,2
13	325	65	14,7	75,1	10,0	90,0
14	340	65	15,5	65,8	18,6	81,4
15	350-55	65	21,7	56,5	21,7	78,3
16	360	65	24,1	49,6	26,3	73,7
12	375	65	32,3	34,1	33,3	66,7
17	385-90	100	20,1	37,9	41,8	58,2
18	405-10	100	21,7	20,9	57,3	42,7

En las experiencias Nº 5 y 6 se comienza a notar carbonización en la masa del catalizador. En las 11 y 12 el destilado ya no es incoloro como antes sino ligeramente amarillento.-



En las 17 y 18 aparecen nieblas incondensables observándose al mismo tiempo un pequeño depósito de resinas de aldehídos, de color anaranjado en las partes menos calientes del tubo.-

Junto con el éster formado, el ácido libre y el alcohol en exceso, se encuentra acetona como producto de la reacción de los vapores ácidos sobre el catalizador.-

La temperatura de vaporización se ha mantenido entre 210° y 250° C.-

Esterificación ácido acético-alcohol amílico de fermentación. 9

Catalizador P 5 (OCd)

Relación molar 1 - 2

En este caso se observa, en la parte visible del catalizador que no está en contacto con la pared de vidrio del tubo, una reacción de los vapores calientes sobre el OCd. Posiblemente se trate de la formación del acetato de cadmio y su consiguiente descomposición, ya que entre los productos condensados se encuentra acetona en apreciable cantidad.-

De los datos del siguiente cuadro se aprecia que una variación amplia de temperatura de 255° a 345° C así como de velocidad desde 40 a 150 cc/h influye muy poco en el porcentaje de ácido esterificado, que es bajo, obteniéndose en cambio altos valores en ácido no recuperado que en gran parte se ha transformado en acetona.-

Nº	Temp. catál. º C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{HR}	% A _R
1	300	40	21,5	1,7	76,7	23,3
2	295	40	26,7	2,9	70,4	29,6
3	300	110	19,1	5,8	75,0	25,0
4	255-260	75	12,8	12,8	77,8	22,2
5	260-265	75	18,0	14,5	67,4	32,6
6	270-275	75	30,2	6,9	62,7	37,3
7	295-300	75	28,5	5,8	65,6	34,4
8	335	60	22,6	4,6	72,6	27,4
9	340-345	60	21,5	4,0	74,4	25,6
10	335	50	24,4	5,2	70,3	29,7
11	335	150	19,1	14,5	66,2	33,8

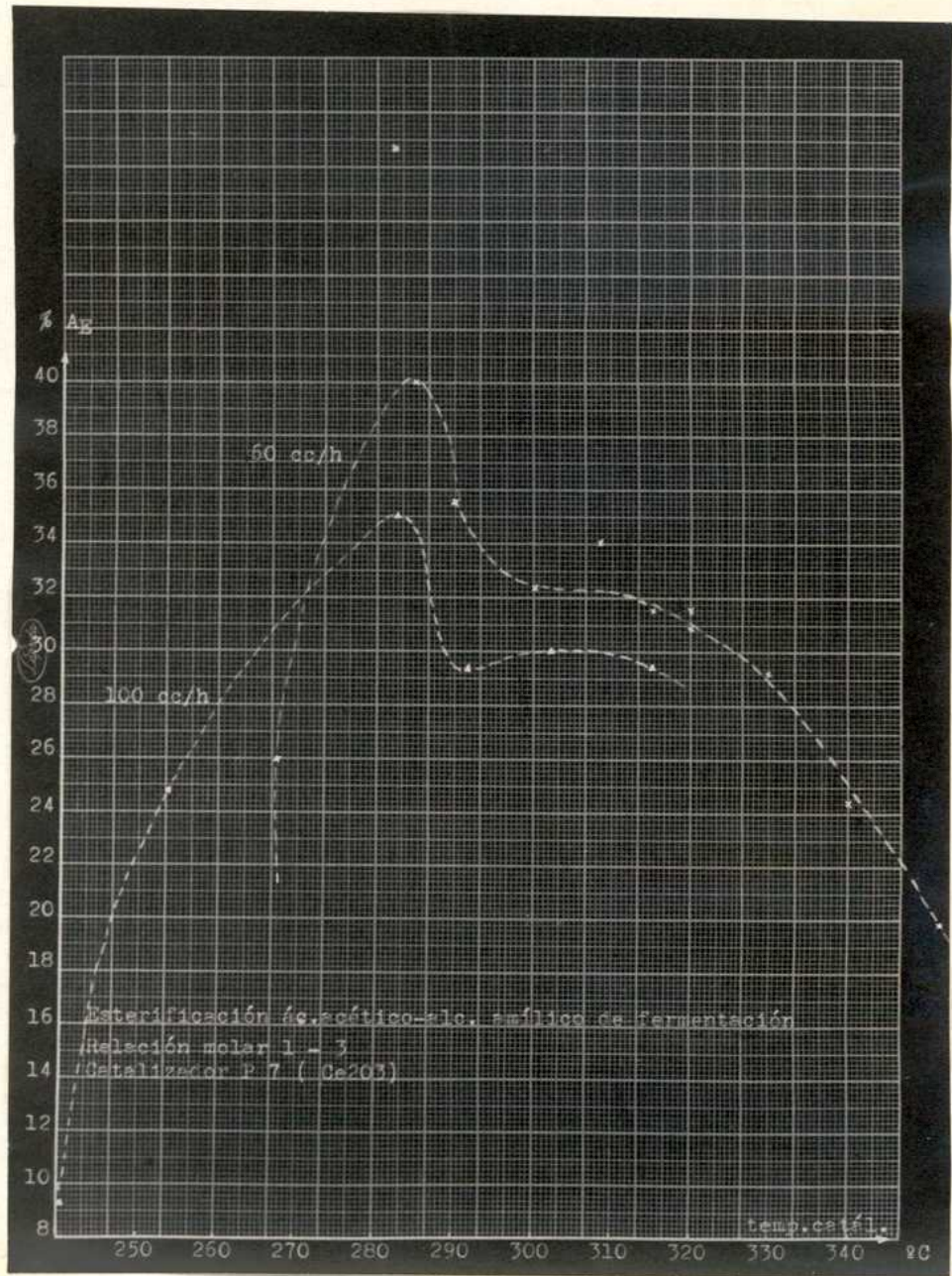
La temperatura de vaporización ha oscilado entre 200º y 210º C.-

Esterificación ácido acético-alcohol amílico de fermentaciónCatalizador P 7 (Ce₂O₃)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	245	50	15,8	48,3	35,7	64,3
2	250-255	50	25,3	53,1	21,5	78,5
3	265-270	60	26,1	61,0	12,8	87,2
17	285	60	40,4	25,3	34,2	65,8
4	290	60	35,6	9,2	54,8	45,2
5	295	60	31,7	12,6	55,6	44,4
6	300	60	34,4	4,7	62,7	37,3
7	305-310	60	34,0	6,3	59,5	40,5
18	315	60	31,7	4,7	63,5	36,5
19	320	60	31,7	3,9	64,3	35,7
8	320	60	30,9	4,7	64,3	35,7
9	330	60	29,3	2,3	68,2	31,8
10	340	60	24,5	2,3	73,0	27,0
11	350	60	19,8	1,5	78,5	21,5
13	240	100	9,5	71,3	19,1	80,9
15	280-285	100	34,8	32,3	32,6	67,4
14	290-295	100	29,3	28,5	42,1	57,9
12	300-305	100	30,1	8,7	61,1	38,9
16	315	100	29,3	7,9	62,7	37,3

A 290° C comienza a notarse una carbonización en la masa del catalizador. El líquido condensado entre 265° y 295° C tiene un olor picante.-



Esterificación ácido acético-alcohol alílico

Catalizador P 12 (TiO₂)

Relación molar 1 - 5

Se tomaron 204 ml de alcohol alílico y 57 ml de ácido acético y se valoró en 5 ml de esta mezcla la acides libre A_T , gastándose 18,2 ml de OHNa 1 N que corresponden a 1,092 grs. de ácido acético.-

Al hacer la diferencia entre los mililitros de OHNa 1 N agregados para saponificar y los mililitros de SO₄H₂ gastados para neutralizar el exceso de alcali, se obtiene una cifra superior a 18,2. Esto significa que el producto condensado tiene una acides superior a la mezcla antes de pasar por la masa catalizante.-

Por lo tanto no es posible efectuar ningún cálculo. A continua-
ción se consignan los valores antes mencionados.-

Nº	Temp. catál. ° C	Velocidad cc/h	Ml. OHNa N A_L	ml. para saponif.	ml. SO ₄ H ₂ N	Diferencia
1	275	50	6,2	30	10,7	19,3
2	295	50	5,5	30	10,0	20,0
3	315-20	50	5,4	30	9,2	20,8
4	240-45	40	15,7	30	10,5	19,5
5	285	50	12,6	30	11,2	18,8
6	290-95	50	11,7	30	11,1	18,9
7	300	1000	12,1	30	11,1	18,9

En las experiencias 5 y 7 el líquido condensado es de color amarillento observándose resinas de aldehidos. Las 2 y 6 amarillentas pero sin resinas.-

Esterificación ácido acético-alcohol isopropílico

Catalizador P 3 (ThO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	210	20	6,0	94,0	0,0	100,0
2	225	20	8,3	91,7	0,0	100,0
3	240	20	14,4	85,3	0,3	99,7
4	245	20	17,2	81,6	1,2	98,8
5	250	60	9,9	87,8	2,3	97,7
6	260	60	10,2	82,0	7,8	92,2

Este catalizador se comporta de una manera bastante regular con las variaciones de temperatura y velocidad produciendo poca pérdida de ácido en reacciones laterales y no observándose a las temperaturas a que se operó, carbonización en la masa del catalizador.-

El mayor valor en lo que respecta a ácido esterificado se obtiene en las condiciones de la experiencia Nº 4.-

Esterificación ácido acético-alcohol isopropílico

Catalizador P 12 (TiO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	220	20	22,7	77,1	0,2	99,8
2	230-235	20	39,8	59,9	0,3	99,7
3	240-245	20	28,0	70,8	1,2	98,8
4	260	50	12,5	75,0	12,5	87,5
5	275	50	9,9	69,8	20,2	79,8

Con este catalizador tampoco se nota carbonización en la zona del catalisis. La máxima esterificación se obtiene en las condiciones de la experiencia N° 2. Como se ve con respecto a la esterificación anterior con ThO₂, las temperaturas de mayor esterificación están casi próximas siendo la del ThO₂ un poco más elevadas-

Esterificación ácido acético-alcohol isopropílico

Catalizador (ZrO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{HH}	% A _R
1	210	50	6,2	91,7	2,1	97,9
2	220	45	7,1	89,2	3,7	96,3
3	240-245	30	9,9	86,1	4,0	96,0
4	270	30	3,4	80,3	16,2	83,8
5	275	30	2,0	68,0	29,9	70,1

Este catalizador parece tener una actividad catalítica menor que el TiO₂ y el ThO₂ frente al alcohol isopropílico. La pérdida de ácido como puede observarse en la columna penúltima, es mayor que en el caso de los dos catalizadores anteriores. No se observa una carbonización apreciable en la masa del catalizador.-

Estereificación ácido acético-alcohol butílico secundario

Catalizador F 12 (TiO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. º C	Velocidad cc/h	% A _K	% A _L	% A _{HR}	% A _R
1	240	40	15,3	81,1	3,4	96,6
2	250	40	18,8	79,0	2,0	98,0
3	265	40	30,0	68,5	1,3	98,7
4	275	40	34,9	65,0	0,0	100,0
5	275	35	32,8	62,9	4,1	95,9
6	280	75	17,7	80,8	1,3	98,7
7	290	35	-	-	-	-
8	300	35	-	-	-	-

En la experiencia Nº 7 se encuentra un aumento de ácidos igual a un 8 %. En la Nº 8 dicho aumento es del 13 %.-

La temperatura en la zona de vaporización se mantuvo entre 160 º y 180 º C.-

Como puede apreciarse, en los casos anteriores, el máximo de conversión se obtiene en la Nº 4 con un 34,9%.-

En ningún caso se observa carbonización.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico secundario

Catalizador P 3 (ThO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{MR}	% A _R
1	250	55	4,8	83,9	11,1	88,9
2	260	55	5,6	90,9	3,4	96,9
3	270-275	75	9,1	90,0	0,0	100,0
4	285	75	7,6	83,9	8,3	91,7
5	295	100	6,9	88,1	4,8	95,2
6	300	60	13,9	82,5	3,4	96,6

La temperatura de la zona de vaporización se mantuvo en 180° C.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico terciarioCatalizador P 12 (TiO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _B	% A _L	% A _{BH}	% A _R
1	170	35	6,5	85,1	8,2	91,8
2	210-215	45	30 % de aumento de ácido			
3	175	60	2,9	73,9	23,0	77,0
4	195-200	60	1,7 % de aumento de ácido			
5	160-165	20	15,9	68,6	15,5	84,5
6	190	35	4,1	91,7	4,1	95,9

Observando las experiencias Nº 1 y 6, al conservar igual la velocidad pero al aumentar la temperatura de catálisis el rendimiento en ácido esterificado disminuye.-

Si se toma en consideración las 4 y 2 se ve que disminuyendo la velocidad pero aumentando la temperatura, esta tiene su influencia aumentando en forma notable la acidez de los productos condensados.-

En cambio en las condiciones de la Nº 5 se llega a obtener un 15,9 por ciento de ácido esterificado con tan solo un 15,5 de ácido no recuperado.-

Parece que alrededor de los 195° C tiene comienzo en las condiciones de la reacción, la deshidratación del alcohol terciario con formación del hidrocarburo no saturado correspondiente. La disminución de la cantidad de alcohol altera la relación molar traducándose en el aumento de la acidez observada.-

Esterificación ácido acético-alcohol butílico terciarioCatalizador P 3 (ThO₂)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	195-200	35	4,7	64,4	30,7	69,3
2	180-185	35	5,9	71,0	23,0	77,0
3	170-175	35	14,7	50,2	34,9	65,1
4	180	50	4,7	78,1	17,1	82,9

Los mejores resultados se observan en el caso de la Nº 3. Es de presumir que a menor temperatura, como en el caso de esta misma esterificación pero con el catalizador de TiO₂ se obtengan más altos valores en la 4ª columna.-

Comparando el comportamiento del catalizador TiO₂ con el de ThO₂ con este alcohol se nota que provoca el de ThO₂ menor carbonización que el de TiO₂ siendo en ambos casos mínima.-

Esterificación ácido acético-alcohol amílico terciario

Catalizador P 4 (BeO)

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _L	% A _I	% A _{RR}	% A _R
1	270	40	2,5	85,3	12,0	88,0
2	300	40	3,4	87,0	9,3	90,7
3	355-360	30	5,2	87,4	17,5	82,7
4	190-195	20	5,4	68,9	27,5	72,5
5	200	20	1,7	86,1	12,1	88,0

Variando la temperatura de catálisis como la velocidad de pasaje de la mezcla, no se consigue una variación apreciable en la cantidad de ácido esterificado, haciendo un cambio que aquellos factores influyan en los valores de las columnas 5ª y 6ª.-

Con este catalizador se obtiene un condensado miscible. Con el catalizador de TiO₂ se obtiene un condensado que se separa en dos capas.-

Esterificación ácido acético - alcohol amílico terciario

Catalizador P 12 (TiO₂)

Relación molar 1 - 3

Con este catalizador se obtiene en todos los casos que se consiguen en la tabla de valores adjunta, un destilado o condensado que se separa en dos capas estando constituida la inferior por ácido acético casi exclusivamente y la superior por el alcohol. Antes de tomar la muestra se homogeneiza la mezcla emulsionándola por violenta agitación.-

Nº	Temp. catál. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{HR}	% A _R
3	200	33	6,7	91,5	1,6	98,4
4	215	33	16,8	83,0	0,0	100,0
1	235	75	23,7	75,4	0,8	99,2
5	250	50	4,2	95,7	0,0	100,0
2	265	75	4,2	83,0	12,6	87,4
6	290	50	1,6	94,8	3,2	96,8

Los alcoholes terciarios a ciertas temperaturas que dependen de la naturaleza de los mismos, pierden agua dando hidrocarburos no saturados.-

Esta temperatura se halla por lo menos para los primeros alcoholes terciarios de la serie alrededor de los 145° C. Parece que es así, ya que observando el cuadro se ve que, sin tener en cuenta la velocidad, con el crecer de la temperatura aumenta el rendimiento el ácido esterificado y que al traspasar la temperatura de 235° C llegando a la de 250° C se nota una brusca caída en los valores de la 4ª columna del cuadro. Al ocurrir esa deshidratación en forma marcada la relación molar ácido-alcohol no será 1 - 3 sino menores en los valores molares del alcohol. El mejor rendimiento del cuadro anterior es el de la experiencia Nº 1.-

Esterificación ácido acético-diethyl metil carbinol

Catalizador F 12

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	150	35	10,6	89,4	0,0	100,0
2	160-165	35	6,5	92,5	1,0	99,0
3	175-180	35	4,3	94,5	1,2	98,8
4	190	35	3,2	93,6	3,2	96,8
5	200	35	2,5	94,2	3,3	96,7
6	170	25	10,2	89,0	0,8	99,2

Prante a esta alcohol, manteniendo la velocidad constante se nota que con el aumentar de la temperatura crecen los rendimien - tos de ácido esterificado. Se obtienen los mejores resultados en el caso 6.-

Esterificación ácido acético-diethyl metil carbinol

Catalizador P 3

Relación molar 1 - 3

Nº	Temp. catal. ° C	Velocidad cc/h	% A _E	% A _L	% A _{NR}	% A _R
1	150	25	5,9	94,1	0,0	100,0
2	160	35	4,8	95,4	0,6	99,4
3	165-170	35	4,5	94,4	1,1	98,9
4	175	35	4,0	94,5	1,5	98,5
5	185	35	2,1	95,6	2,3	97,7

Porcentajes de ácido acético esterificado

Catalizadores

Alcoholes	P1	P 2	P3	P4	P5	P 6	P7	P8	P 9	P10	P11	P12	P
etanol		a						56,7					
propanol			86,9									95,2	
butanol (1-5)			91,6										4,1
(1-5)	79,0												b e 85,9 97,7 a 6,2
(1-8,5)	95,6												
isobutanol			87,1				d						
amílico			94,3	37,9	30,2		40,4						
isopropanol			17,2								9,9	59,8	
butílico 2º			13,9									34,9	
butílico 3º			14,7									15,9	
amílico 3º				5,2								23,7	
dietil metil carbimol			59,									10,6	
alílico													a

a: Ver página 24

b: Ver página 34

e: Ver página 42

d: Ver página 33

e: Ver página 36

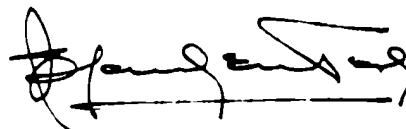
P es el catalizador constituido únicamente por el soporte

R E S U M E N

- 1º.- De los 12 catalizadores utilizados, los tres mejores en orden decreciente de actividad catalítica en la esterificación en fase vapor del ácido acético son: TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 .-
- 2º.- Dicho orden se conserva tanto en los alcoholes primarios como en los secundarios y terciarios ensayados.-
- 3º.- Se observa una acentuada disminución de la actividad de esterificación, que va de los alcoholes primarios a los terciarios.
- 4º.- Si se conserva constante la proporción de ácido y se aumenta la del alcohol se obtienen mayores rendimientos en ester.-
- 5º.- Existe una temperatura óptima que está condicionada por una velocidad también óptima, con las cuales se lleva al máximo la reacción de esterificación.-
- 6º.- Por lo general para una temperatura de catálisis determinada, una disminución de la velocidad se traduce en un aumento en los rendimientos en ester, llegando a un límite debajo del cual se favorecen las reacciones laterales.-
- 7º.- Para un mismo catalizador se observa, que con los alcoholes primarios ensayados, se obtienen mayores rendimientos con el crecer del peso molecular.-
- 8º.- Si se observa la probable configuración electrónica de los elementos del grupo IV se nota una cierta semejanza en su estructura. Como entre ellos se encuentra el Hafnio, junto con los que resultaron ser los mejores catalizadores de esterificación, hace presumir que aquél debe comportarse en igual forma que los de su grupo.-

Quiero expresar aquí mi agradecimiento al Doctor Pablo Chazussot, quien con su saber y experiencia me ha dirigido y aconsejado en todo momento, al Dr. Rogelio A. Trellis, por las facilidades acordadas en los laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación donde se ejecutó la mayor parte de este trabajo y a todas las personas que directa o indirectamente han contribuido a hacer posible su realización.-

Buenos Aires, mayo de 1945.-

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'J.F. Spangenberg', written over a horizontal line.

J.F. Spangenberg

B I B L I O G R A F I A

- (1) - VERNON-BROWN.- Ind. Eng.Chem. 32, 534, (1940)
- (2) - VERNON-BROWN.- Ind. Eng.Chem. 33, 1289, (1941)
- (3) - ALVARADO-PEARCE.- J.Phys.Chem. 29, 256, (1925)
- (4) - BROWN-REID.- J. Phys.Chem. 28, 1067, (1924)
- (5) - CHELBERG-HEISIG.- J. Am.Chem.Soc. 52, 3023, (1930)
- (6) - SABATIER-MAHLE.- Compt. rend. 150, 823, (1910)
- (7) - SABATIER-MAHLE.- Compt. rend. 152, 358, (1911)
- (8) - EDGAR-SCHUYLER.- J. Am.Chem. Soc. 46, 64, (1924)
- (9) - SABATIER.- "La Catalyse en Chimie Organique"
ed, frac. p. 197, (1913)
- (10) - FROLICH-CARPENTER-FNOX.- J. Am.Chem.Soc. 52, 1565, (1930)
- (11) - KLOSKEY.- J.Phys.Chem. 34, 2621, (1930)
- (12) - KOROLEV.- J.Chem.Ind. (U.S.S.R.)
C.A. 4, 547, (1927)
22, 944,
- (13) - MAHLE.- J. Usines gas. 40, 17, (1924)
- (14) - MALLIGAN-REID.- Science 53, 576, (1921)
- (15) - OPT-PIERCE.- J.Phys.Chem. 31, 102, (1927)
- (16) - REID.- Ind.Eng.Chem. 29, 1345, (1937)
- (17) - GROGGINS.- "Unit Processes in Organic
Synthesis" 2nd.edition p. 506, 08, (1938)
- (18) - SANDOR.- Magyar Chem. Polydirat 38, 1, (1932)
- (19) - SABATIER.- "La Catalyse en Chimie Organique"
ed. fr. pag. 173 (1913)
- (20) - WINKLER-HIRSHWOLD.- Trans. Faraday Soc. 41, 1739, (1935)
- (21) - ECKERT-CLARK.- J. Am. Chem. Soc. 54, 1290, (1932)
- (22) - Turova-B LADIN.- J. Applied Chem.(U.S.S.R.)
C.A. 7, 1454, (1934)
29, 5814.

- (23) - TUROVA-POLLACK.- J.Applied Chem. (U.S.S.R.) en alemán 9, 969, (1936)
 TUROVA-POLLACK.- J.Applied Chem. (U.S.S.R.) 9, 702, (1936)
 C.A. 30, 7540, (
- (24) * VABALLO.- Olli minerali, Olli e Grassi, Colori e Vernici 14, 9, (1934)
 C.A. 28, 3710, (
- (25) - SPILLMEYER.- U.S. Patent 2047859 C.A. 30, 5894, (1936)
- (26) - FORJAZ.- Compt. rend. 197, 1124, (1933)
 C.A. 28, 710, (
- (27) - FLOEDORF-CHAMBERS.- J.Am.Chem. Soc. 55, 3051, (1933)
- (28) - SABATIER-MAHLER.- Compt. Rend. 154, 494, (1911)
- (29) - ROSENSTEIN-MUND.- U.S.Patent 2013318 C.A. 29, 6907, (1935)
- (30) - KEYES.- Ind.Eng.Chem. 24, 1096, (1932)
- (31) - SABATIER-MAHLER.- Compt. rend. 152, 669, (1911)
- (32) - SABATIER-MAHLER.- Compt. rend. 152, 1094, (1911)
- (33) - MULLIGAN-CHAPPEL-HEID.- J.Phys.Chem. 28, 872, (1924)
- (34) - ROHNSON.- J.Am.Chem. Soc. 34, 911, (1912)
- (35) - BARNITT-DEHR-CHIFFUNE.- Ind.Eng.Chem.(Anal.Ed.) 2, 355, (1930)
- (36) - MIENE-KOCH-KHATZERT.- Z.Angew.Chem. 43, 250, (1930)
- (37) - SABATIER-MAHLER.- Compt.rend. 152, 1044, (1911)
- (38) - KAUSER-KLOTZ.- Chem. Ztg. 38, 146, (1913)
- (39) - TIDWELL-HEID.- J.Am.Chem.Soc. 53, 4553, (1931)
 C.A. 28, 423, (
- (40) - SAJENDRAGAD.- proc. 15th. Indian Sci.Congr. 148, (1928)
- (41) - SWIENPOSLAWSKI-POZNANSKI.- Compt.rend. 184, 92, (1927)
- (42) - FOSTER-Keyes.- Ind. Eng. Chem. 29, 1254, (1937)
- (43) - SABATIER-MAHLER.- Mem.coursanne par l'Ac. des Sc.Foulouse 1907
- (44) - LANGENBERG J.P. "Chemia"
- (45) - KISTLER-SPANG-APPEL.- Ind.Eng.Chem. 13, 229, (1945)
 26, 388,1014,(1934)
- (46) - DOLOV- KOTON-LKL'CHUK.- C.A. 30, 2174, (

- (47) - SABATIER.- "La Catalyse en Chimie Organique"
Ed.fr. pág. 179,183, (1913)
- (48) - JATKAN-GAJNEDRAGAD.- J.Am.Chem. Soc. 59, 798, (1937)
- (50) - BAISEL-HEL'MS-LZL'CHUK.- C.A. 60, 7539,
- (49) - SABATIER.- "La Catalyse en Chimie Organique"
ed. fr. pág. 228, (1913)
- (51) - DOLGOV-KOTON.- C.A. 51, 2169,
- (52) - IVANNIKOV-GAVRILOVA.- C.A. 50, 2171,
- (53) - KOGAN.- Ogr.Chem.Ind. (U.S.S.R.)
C.A. 1, 394, (1936)
50, 6703,
- (54) - KOTON.- J.Gen.Chem. (U.S.S.R.)
C.A. 6, 1291, (1936)
51, 1359,
- (55) - DOLGOV-KOTON-LKL'CHUF.- C.A. 50, 1027,
- (56) - STRANGE-KANE.- C.A. 28, 778,
- (57) - WINSCHNEGRADSKY A.- Justus Liebig's Annalen der
Chemie 190, 328, (1897)
- (58) - CALVET E.- "Chimica General" tome II pág 174 ed. 1930
- (59) - HOLLMANN
- (60) - Consortium für Elektrochemische Industrie Ges. British Patente
282448 (1926)
- (61) - DE GRAEF H.- Bull. Soc. Chim. Belg. 40, 315-29 (1931)
- (62) - CHAVANNE-DE GRAEF.- Bul. Soc. Chim. Belg. 51, 371, (1924)
- (63) - BOESEKEN-WILDSCHMIT.- Rec. trav. chim. 511, 1227, (1929)
- (64) - CONANT-BLATT.- J.Am.Chem. Soc. 51, 1227, (1929)
- (65) - WHITCORE-BRISCOE.- Proc.Indiana.Acad. Sci.
C.A. 38, 187, (1929)
25, 2689,
- (66) - MORRIS-Rigby.- J.Am.Chem. Soc.
C.A. 54, 2088, (1932)
C.A. 25, 496
C.A. 26, 3230,
- (67) - SWIENTOSLAWSKI-POZNAŃSKI.- C.A. 21, 2095, (1929)
- (68) - SWIENTOSLAWSKI-POZNAŃSKI.- C.A. 21, 4126, (1929)

- (69) - DOLOGOV-FOTOM-SIDEROV.- C.A. 30, 1027.
- (70) - KOMY-BUNBRIGE.- C.A. 27, 4295, (1945)
- (71) - BRISCOM-DOLIAN.- Proc.Indiana Acad.Sci.
C.A. 42, 110, (1955)
27, 5719, (1955)
- (72) - SWINTONLEASKI-SALCENICS.- Compt.rend. 192, 1508, (1954)
- (73) - BUKHEVA-ORIZAROVSKAYA-YANUISHEVA.- C.A. 30, 7539, (1954)
- (74) - GROSSINS.- "Unit Processes and Organic Synthesis" 2nd.edition
pág. 556, (1958)
- (75) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 151, 1254, (1912)
- (76) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 151, 168, (1912)
- (77) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend 152, 581, (1914)
- (78) SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 151, 881, (1911)
- (79) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 152, 1671, (1911)
- (80) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 12, 145, (1922)
- (81) - SENDRENS-ABOULENC.- Compt.rend. 156, 16, 20, (1915)
- (82) - GROSSE-KORREL-MATTOX Ind. Eng.Chem. 32, 528, (1940)
Industria y Química 1, 63, (1941)
- (83) - MANN.- "Applied Radiochemistry" Cornell Univ.Press (1956)
- (84) - Organic Syntheses. Collective Vol. 11 p. 390, nota 1 (1945)
- (85) - GROSSINS.- Unit. Processes in Organic Synthesis 2nd. edition
p. 432, (1958)
- (86) - MAHLE-GODON.- Bull, Soc. Chim. 22, 101, (1921)
- (87) - MAHLE-GODON.- Bull, Soc. Chim. 23, 565, (1919)
- (88) - KRABY-SCANN.- Ind. Eng. Chem. 32, 1607, (1940)
- (89) - ROHRING-HANSON-KOWALKE.O Ind.Eng.Chem. 24, 1096, (1943)
- (90) - STORMER-LADENIC.- Ber. 47, 1803, (1914)
- (91) - FAHIS-YULA.- Ind.Eng.Chem. 33, 891, (1941)
- (92) - BAUER-WIELAND.- "Reducción e Hidrogenación de los compuestos Orgá-
nicos" trad. española p. 26, (1925)

- (94) - GRABNER-CRYDAR.- Ind. Eng. Chem. 27, 828, (1935)
(95) - Organic Syntheses.- Collective Vol. II pag. 365, nota 2, (1943)

- - - - -

I N D I C E

	Página
Prólogo	1
Sumario	2
Antecedentes	3 a 12
Parte experimental .-	
Descripción del aparato	13 y 14
Fotografías y croquis del aparato	14 A,B,C,D
Método operatorio	15 a 17
Preparación del material .-	
Preparación de los catalizadores	18 a 22
Preparación de los alcoholes y del ácido acético	22 y 23
Esterificaciones con alcoholes primarios	24 a 42
Esterificaciones con alcoholes secundarios ..	43 a 46
Esterificaciones con alcoholes terciarios ...	47 a 51
Resumen	53
Bibliografía	55 a 59