

## Tesis de Posgrado

# Esterificación extractiva

Reti, Mario T.

1950

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Reti, Mario T.. (1950). Esterificación extractiva. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0645\\_Reti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0645_Reti.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Reti, Mario T.. "Esterificación extractiva". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0645\\_Reti.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0645_Reti.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

T.  
80

ESTERIFICACION EXTRACTIVA

Tesis presentada para optar al título  
de  
DOCTOR en QUIMICA

por

Mario T. Reti

*Tesis: 645*

1950

Año del Libertador General San Martín

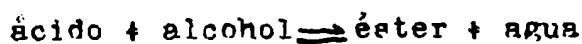
Agradezco al Dr. Rafael Labriola la valiosa guía y enseñanzas recibidas durante la realización experimental de esta tesis.

Mi reconocimiento a ATANOR COMPANIA NACIONAL PARA LA INDUSTRIA QUIMICA S.A.M en cuyo laboratorio de investigaciones se efectuó el presente trabajo.

1 ESTERIFICACION

La reacción entre ácidos y alcoholes, denominada esterificación, es una de las más estudiadas reacciones de la química orgánica y una de las más importantes operaciones en la industria. Su estudio reviste por lo tanto un notable interés teórico y práctico. Los ésteres se emplean como solventes, plastificantes, explosivos, perfumes, plásticos, medicinales, etc. (1)

El problema práctico que enfrenta el químico para llevar a cabo toda reacción, es la obtención del más alto rendimiento posible. La reacción de esterificación puede generalizarse del siguiente modo:



Como toda reacción reversible, llega a un equilibrio cuando se ha producido una cierta cantidad de los productos. El equilibrio fija las cantidades relativas de las cuatro sustancias que pueden coexistir a una dada temperatura. La expresión fisicoquímica del equilibrio, fundada en la ley de acción de masas, es:

$$\frac{(\text{éster})(\text{agua})}{(\text{ácido})(\text{alcohol})} = K$$

La constante K depende sólo de la temperatura para las condiciones usuales de reacción, aunque desde el punto de vista riguroso de la físicoquímica es modificada también por la presencia de sustancias ajenas a la reacción de esterificación. (2)

Si por algún artificio, una parte considerable del agua o del éster formados en la reacción, o de ambos a la vez, pueden ser eliminados del sistema, se producirán nuevas cantidades de agua y éster hasta establecerse un nuevo equilibrio.

# FOFNA

En la práctica, se logra desplazar el equilibrio en el sentido deseado, mediante los siguientes métodos:

- 1) Empleo de reactivos concentrados.
- 2) Eliminación de los productos a medida que se van formando.
- 3) Aumento de la concentración de uno de los reactivos.

Desde el punto de vista cinético, se consigue aumentar la velocidad de la reacción empleando catalizadores apropiados, generalmente ácidos minerales, sales ácidas, o hidrocarburos sulfonados. Para completar una reacción por eliminación de uno, o de los productos, se presentan diversas técnicas de acuerdo a las propiedades de las sustancias que intervienen en la reacción (3)

A saber:

- 1) Si el ácido, alcohol y éster no son volátiles, como en la reacción entre un ácido graso y glicerina para formar un glicérido, la eliminación del agua que se forma en la reacción no presenta dificultades. Se remueve fácilmente por aplicación del vacío, o por burbujeo en la mezcla de un gas inerte.
- 2) Si el ácido no es volátil y lo es en cambio el alcohol, se opera con un exceso de este último para arrastrar el agua. En algunos casos se mejora el arrastre con el empleo de un componente inerte que forma un azeótropo binario o ternario con el agua. De este modo se preparan muchos plastificantes en la industria: tartratos, lactatos, citratos de etilo, propilo, butilo, amilo, octilo, etc.
- 3) Si el éster y el alcohol son volátiles, o si todos los componentes de la reacción lo son, el problema es más complejo y generalmente se resuelve con la aplicación de los fenómenos azeotrópicos y el fraccionamiento de los vapores. Es el caso tan conocido de la preparación del acetato de etilo.

Es interesante destacar que la esterificación se cumple hasta en soluciones acuosas muy diluidas. Sin embargo, y de acuerdo a la ley de acción de masas, la presencia de una gran cantidad de agua conduce rápidamente la reacción a un equilibrio desfavorable,

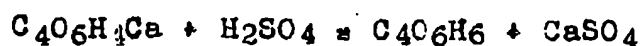
# FOENBA.

y hasta llega a invertir el sentido de la reacción. En efecto, los mismos catalizadores que favorecen la esterificación son los que se utilizan en la saponificación.

Llegamos a la conclusión que, tanto en la práctica de laboratorio como en las elaboraciones industriales, la base fundamental de una buena esterificación es la eliminación rápida y completa del agua inicialmente presente, y de la que se forma durante el proceso. Esto no siempre es realizable sin grandes sacrificios económicos.

En varias elaboraciones industriales y en la obtención corriente de algunos ácidos orgánicos y alcoholes, se encuentra la industria química con grandes cantidades de soluciones relativamente diluidas de un producto que debe ser recuperado para su valorización. Ejemplo de este problema industrial de primera magnitud, son los abultados volúmenes de soluciones acuosas de ácido acético que se forman en la preparación del acetato de celulosa. Para producir el acetato a un precio razonable es necesario recuperar el ácido acético. Este se concentra de acuerdo a los métodos clásicos de extracción o azeotrópicos. (4)(5)

Los ácidos y alcoholes de fermentación se encuentran fuertemente diluidos al estado bruto, el láctico por ejemplo a una concentración del 6-7%. El ácido tartárico que se obtiene de acuerdo a la siguiente reacción de descomposición: (6)



se encuentra diluido al 12-18%. La industria emplea métodos físicos para la separación de estos productos al estado puro o a estados de mayor concentración. El más difundido y aplicable es la evaporación o la destilación fraccionada, pudiendo emplearse en algunos casos particulares los métodos de extracción o cristalización. El balance térmico es generalmente desfavorable, debido a los grandes volúmenes de agua que deben eliminarse y a las pequeñas cantidades de producto que se recuperan, lo cual implica excesivos gastos de combustible y delicados problemas de volumen y costo de los aparatos, y asistencia técnica correspondiente.

Los ácidos y alcoholes diluidos cuestan menos que los concentrados porque se consiguen en las primeras etapas de fabricación o por ser sub-productos de otras elaboraciones. Son por lo tanto materias primas baratas para la preparación de ésteres, si pudieran ser utilizados al estado diluido.

## 2 ESTERIFICACION EXTRACTIVA

De todos estos ejemplos surge la necesidad de encontrar un método para utilizar ácidos o alcoholes diluidos. Descartando por los motivos anteriormente expuestos la técnica más común: eliminar por diversos artificios el agua presente en el sistema, optamos por la eliminación del otro producto de la reacción, el éster, con lo cual podrán conseguirse los mismos resultados mediante el desplazamiento del equilibrio de esterificación.

Cuando el éster es volátil, el problema de su eliminación del sistema no ofrece dificultades, ya sea al estado puro mediante un fraccionamiento de los vapores del sistema, o como azeótropo. Cuando el éster no es volátil, es inaplicable el método anterior. En los últimos años los ésteres no volátiles de algunos ácidos como el tartárico, láctico, ftálico, etc, han adquirido gran importancia práctica como plastificantes y solventes de altos polímeros, lo cual confirma la importancia del caso considerado. (7)(8)(9)

Consideremos un sistema heterogéneo, constituido por la solución acuosa de un ácido orgánico o un alcohol, y un alcohol o un ácido respectivamente, inmiscible o parcialmente miscible con el agua. Si el sistema se lleva a las condiciones de reacción por agregado de un catalizador conveniente y por acción de la temperatura, el éster formado será solubilizado en forma preferencial por la fase alcoholica. Al desaparecer de la fase en que se realiza la reacción el éster formado, el equilibrio se desplaza y se formarán nuevas cantidades de éster. Se ha realizado una esterificación extractiva.

El equilibrio que se alcanza en esta ~~esta~~ reacción no es el equilibrio correspondiente a las concentraciones de los reactivos y productos, expresado por la ley de acción de masas, sino el equilibrio que corresponde a la concentración del éster en la fase acuosa, en equilibrio a su vez con la fase alcohólica. (10)

Es decir, el éster se distribuye entre ambas fases de acuerdo a su coeficiente de partición, la concentración de éster que influye en la ley de acción de masas que rige la reacción, es la de la fase acuosa, no la concentración total de éster.

primer equilibrio:  $\text{éster}_1^{\text{er}}$  (fase acuosa)  $\rightleftharpoons$   $\text{éster}_2^{\text{er}}$  (fase alcohól.)

coeficiente de partición:  $D = \frac{(\text{éster})_{f. \text{ ac.}}}{(\text{éster})_{f. \text{ al.}}}$

segundo equilibrio: ácido + alcohol  $\rightleftharpoons$  agua + éster

En el segundo equilibrio no interviene el éster total de ambas fases, sino el:  $\text{éster}_i^{\text{er}}$  (fase acuosa)°

Si el alcohol que se emplea no es inmisible, tendremos inicialmente un sistema homogéneo, pero si es inmisible el éster, se originará una fase liviana formada por el éster inmisible que solubiliza buena parte del alcohol, y que no participa del equilibrio, encontrándonos en las mismas circunstancias del caso anterior. El principio es enteramente análogo para la solución acuosa de un alcohol en presencia de un ácido insoluble en el agua.

El fenómeno se complica debido a las siguientes solubilidades que deben ser tomadas en consideración:

- 1 Solubilidad del ácido en la fase alcohólica.
- 2 Solubilidad del agua en la fase alcohólica.
- 3 Solubilidad del alcohol en la fase acuosa,
- 4 Solubilidad del éster en la fase acuosa.

El mayor o menor éxito de la esterificación extractiva depende de la mayor o menor inmiscibilidad de las fases, de acuerdo a los equilibrios y consideraciones expuestas anteriormente.



En cambio, la solubilidad del ácido en la fase alcohólica, debe ser lo más alta posible, pues de este modo y en una sola operación, se esterifica y extrae al mismo tiempo el ácido de la fase acuosa. Como este efecto extractor puede ser de gran importancia en el balance total de la operación, se resumen a continuación los principios de la "extracción".

### 3 EXTRACCION

En un sistema heterogéneo formado por dos fases líquidas inmiscibles, un componente del sistema soluble en ambas fases se distribuirá en ellas de acuerdo a las proporciones regidas por su coeficiente de partición. En el caso que desamos analizar, una de las fases es una solución acuosa de un ácido orgánico o de un alcohol, siendo la otra fase un alcohol o un ácido orgánico respectivamente. El constituyente orgánico de la fase acuosa se distribuirá entre ambas fases hasta llegar a un equilibrio: se ha realizado una extracción simple. Denominamos refinado a esta nueva fase acuosa, y extracto a la otra fase. (41)(42)(43)

Si el refinado se separa del sistema y es puesto en contacto con otra fase extractora igual que la anterior, se repetirá el fenómeno de extracción. El componente orgánico de la fase acuosa, o sea del "refinado", ya en menor concentración debido a la extracción anterior, se distribuirá nuevamente entre ambas fases.

Si se emplea una cantidad suficiente de fase extractora y un suficiente número de operaciones, puede alcanzarse un alto grado de extracción. Este método tiene el inconveniente que requiere una cantidad excesiva de fase extractora, y la concentración del producto en el extracto es por lo tanto baja.

Se emplean en la práctica industrial otros métodos de extracción, fundados en el tratamiento sistemático de las diversas fracciones.

Considerando la extracción de un componente líquido, o componentes de una mezcla, por otro líquido o líquidos, debido a las diferencias de solubilidad, y excluyendo la posibilidad de que una reacción química acompañe el proceso, las condiciones requeridas son las siguientes: (14)

- 1 Máximo poder solvente para el componente que se desea extraer.
- 2 Mínimo poder solvente para los componentes indeseables.
- 3 Máxima miscibilidad con el "extracto".
- 4 Mínima solubilidad con el "refinado".
- 5 Completa inercia química entre los componentes del refinado y del extracto.
- 6 Coeficiente de partición favorable a la distribución deseada.
- 7 Bajo incremento de las solubilidades mutuas del solvente y el refinado con el aumento de la cantidad de soluto.
- 8 Máxima diferencia de densidad entre el solvente y el refinado.
- 9 Máxima estabilidad química bajo las condiciones físicas en que se realiza el proceso.
- 10 Viscosidad mínima del solvente a la temperatura del proceso.
- 11 Bajo calor de vaporización y alta tensión de vapor del solvente.
- 12 No formación de azeótropos entre el solvente, extracto y refinado.
- 13 Bajo costo del solvente.
- 14 Solvente no corrosivo ni tóxico.

Las condiciones 1 a 9 tienen un valor teórico, y de su mayor o menor satisfacción depende el rendimiento de la extracción. Las condiciones 10 a 14 tienen en cuenta la aplicación comercial del proceso. Las 11 y 12 consideran la mayor o menor facilidad para recuperar el solvente, las 13 y 14 contemplan respectivamente, la economía y seguridad del solvente.

#### 4 CONDICIONES PARA LA ESTERIFICACIÓN EXTRACTIVA

La mayoría de las condiciones para una extracción ideal, expuestas anteriormente, son requeridas también para la esterificación extractiva. Deben suprimirse las siguientes:

5 Completa inercia química entre los componentes del refinado y del extracto.

6 Máxima estabilidad química bajo las condiciones físicas en que se realiza el proceso.

La esterificación extractiva se funda en la reacción entre el ácido y el alcohol, catalizada por el ácido inorgánico añadido en pequeña cantidad al sistema. Debe haber inercia química para cualquier otra reacción que no sea la de esterificación. Desde el punto de vista cinético, la velocidad de reacción para un sistema heterogéneo está influenciada no solamente por el orden de la reacción y la energía de activación correspondiente, sino también por los fenómenos de difusión, ya que los reactivos se acercan y los productos se alejan de la interfase a una velocidad definida.

Para una velocidad específica de reacción alta, predomina en la velocidad absoluta de reacción el fenómeno de difusión. Es por este motivo que la esterificación extractiva debe realizarse con intensa agitación mecánica, lo cual, sumado a la agitación producida por la convección, permite llegar rápidamente al equilibrio de esterificación.

## 5 ANTECEDENTES DE LA ESTERIFICACION EXTRACTIVA

Se ha encontrado en la literatura un ejemplo interesante de esterificación extractiva, en la esterificación de un ácido graso con grandes excesos de glicerina para sintetizar el monoglicérido correspondiente. (15)

Parecería que un exceso de 10-20 moles de glicerina, sería suficiente para obtener el monoglicérido, pero en la práctica se obtiene una mezcla de mono, di y triglicéridos.

Este peculiar comportamiento se debe a la insolubilidad del monoéster en la glicerina, el monoglicérido que se forma exclusivamente en un primer tiempo, es solubilizado totalmente por la fase inmisible "ácido graso", y por lo tanto la reacción prosigue en esa fase en presencia de un exceso de ácido graso, para cualquier exceso de glicerina con que se trabaje. (16)

Se ha encontrado en la literatura un solo antecedente de esterificación extractiva, en el cual el fenómeno se interpreta y aplica racionalmente. Es un trabajo de Dietz, Degering y Schopmeyer, aparecido en el "Industrial and Engineering Chemistry" bajo el título: "Recovery of Lactic Acid from dilute solutions". (17)

Los fundamentos prácticos de este trabajo son resumidos por los autores del modo siguiente:

En la manufactura del ácido láctico por fermentación de la glucosa, lactosa u otros carbohidratos, el ácido se obtiene en soluciones diluídas. En la purificación del mismo se tropieza con dificultades inherentes a sus propiedades. Debido a la relativamente alta solubilidad de sus sales, el ácido no puede precipitarse cuantitativamente, tampoco puede destilarse para su purificación, pues se autoesterifica al calentarse. Los tropiezos que presenta la manufactura del ácido puro son evidenciados por el hecho que, antes de 1930, solamente se preparaban en los Estados Unidos calidades comerciales de ácido láctico.

Actualmente se emplean diversos métodos para la separación del ácido láctico, directamente de las soluciones diluidas de fermentación. Pequeñas cantidades de ácido son volatilizadas con vapor a la presión atmosférica, pero la destilación no es completa sin vapor sobrecalentado o alto vacío. Se aplica también la extracción con éter isopropílico, aunque por las impurezas que se extraen al mismo tiempo, es necesario partir de una masa de fermentación pura. Existen también métodos de extracción que emplean un alcohol.

Los autores esterifican con alcohol etílico la solución al 6% de ácido láctico, y extraen el éster con un solvente en el cual es preferencialmente soluble. Los hidrocarburos clorados actúan como solventes selectivos para el éster, en presencia de los otros ingredientes que constituyen la mezcla de esterificación. Emplean 1-2 dicloroetano, que además presenta la ventaja de ser inmiscible en caliente con la mezcla, lo que permite separar el extracto del refinado sin necesidad de enfriarlos.

La extracción es intermitente, aunque puede aplicarse un método continuo de trabajo. El aparato empleado consta fundamentalmente de dos balones, en el primero se realiza la esterificación y de tiempo en tiempo, la mezcla se aspira por succión al segundo balón. Este actúa como concentrador del éster pues devuelve al primero el alcohol, agua y solvente, reteniendo el éster no volátil. En 36 extracciones consiguen un rendimiento del 59.6%

La diferencia fundamental entre el presente trabajo, y el único antecedente conocido de esterificación extractiva, consiste en la adición de un componente ajeno a la reacción, que actúa como solvente selectivo. Por lo demás, los fundamentos teóricos y prácticos son análogos.

No se han hallado en la bibliografía datos experimentales sobre las solubilidades y coeficientes de partición para sistemas cuaternarios iguales a los que han sido objeto de este trabajo:

( ácido + alcohol + agua + éster )

Las solubilidades y distribuciones relativas de los alcoholes y ácidos ensayados, en agua y entre ellos mismos, tienen sólo un valor orientativo, debido a la acción favorable o contraria de los demás componentes que participan de la mezcla.

## II - PARTE EXPERIMENTAL

### 6 APARATO

Se ha realizado cada operación de esterificación extractiva en el aparato representado en el gráfico nº 1. Consta de un balón de dos litros de capacidad y tres cuellos. Para impedir la pérdida de vapores durante la esterificación, que se realiza a ebullición y con agitación intensa, se aplicaron dos artificios.

El eje del agitador pasaba a través de un tubo de acero inoxidable de 3 cm de diámetro, cuyo extremo inferior se encontraba sumergido en el líquido. De este modo se aseguró un cierre hidráulico eficaz.

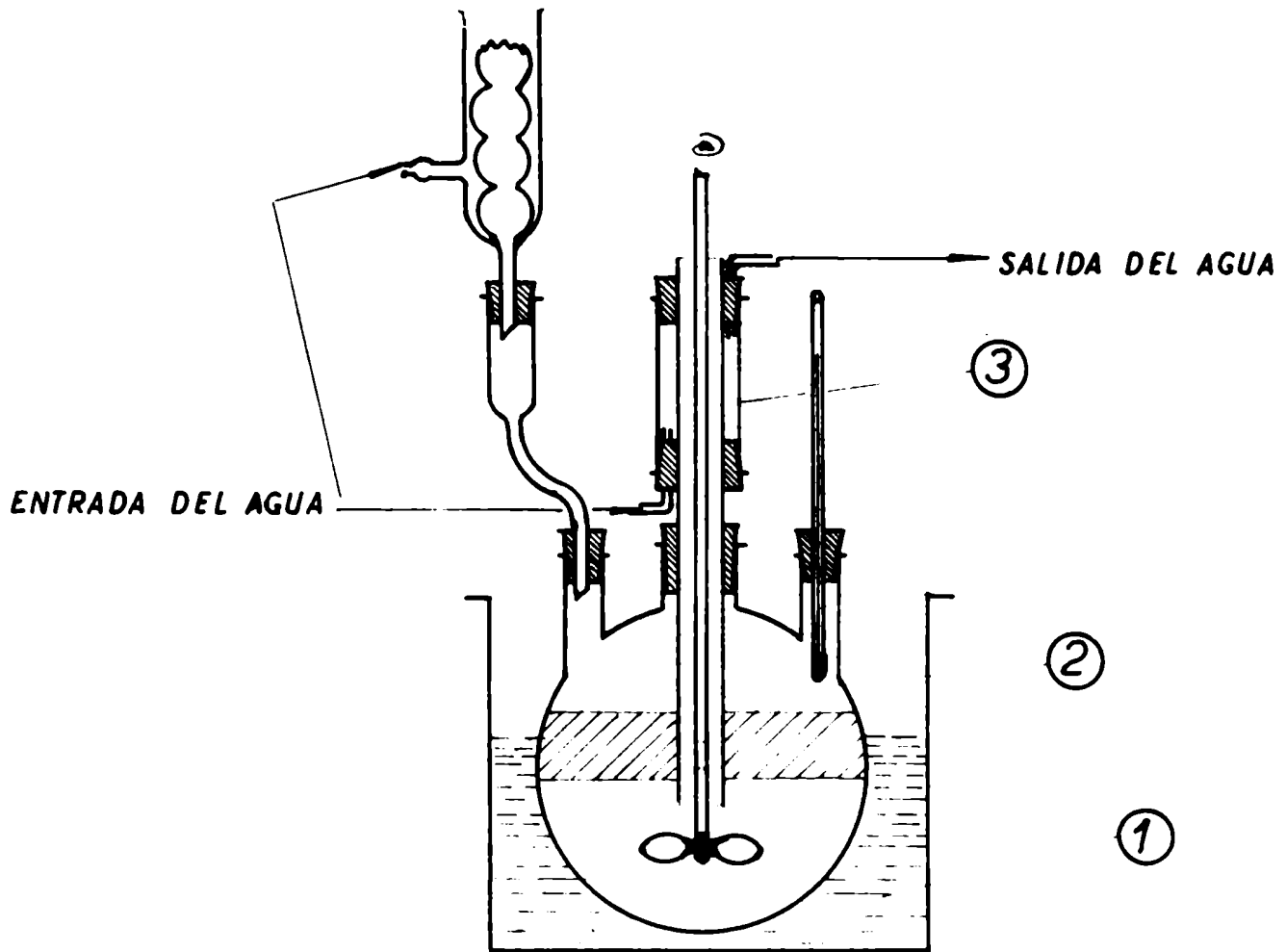
En segundo término, para evitar las posibles pérdidas de vapor por el interior del tubo, debido a la alta temperatura que adquiere por conductividad, se armó en su parte superior un corto refrigerante, que a pesar de su escasa superficie enfriadora se reveló suficiente para el fin propuesto.

El eje y la hélice del agitador eran de acero inoxidable para prevenir la corrosión por los ácidos empleados como carga y catalizador de la esterificación.

En uno de los cuellos laterales se colocó un termómetro para conocer la temperatura de los vapores durante la experiencia, y en el otro se insertó un refrigerante a bolas que actúa como condensador del reflujo.

Como elemento calefactor se empleó un baño de aceite calentado por un mechero a gas. El agitador estaba accionado por un motor eléctrico que lo impulsaba a unas 1500 revoluciones por minuto.

APARATO PARA LA ESTERIFICACION EXTRACTIVA



- ① BAÑO DE ACEITE
- ② VAINA DE ACERO INOX.
- ③ REFRIGERANTE



## 7 MODO OPERATIVO

La carga de cada operación, compuesta por la solución acuosa de un ácido orgánico, el alcohol en la proporción elegida y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico como catalizador, se lleva a ebullición manteniendo una agitación constante.

La temperatura que se alcanza es la temperatura de ebullición del azeótropo binario o ternario formado por dos o tres de los componentes de la mezcla. El equilibrio de esterificación se logra en períodos de tiempo variables, de acuerdo a la naturaleza de los reactivos y a las proporciones empleadas, pero siempre en menos de una hora.

Se deja enfriar la mezcla en equilibrio, se descarga luego a un embudo separador donde queda en reposo hasta la separación límpida y completa de las dos fases. Se miden los volúmenes correspondientes de cada fase, cuidando hacerlo siempre a temperaturas muy próximas en cada experiencia, para tener datos comparativamente exactos.

Se analiza luego una alícuota de cada fase.

## 8 ANALISIS DE LAS FASES

Se determina la acidez libre de cada fase neutralizando con  $\text{HONa N}/2$  a 2 cc de muestra, hasta viraje de la fenoftaleína. Se añade luego un exceso medido de soda y se hierve a reflujo para saponificar el éster. El álcali no consumido en la saponificación se titula luego con  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ N}/2$ . La suma del ácido libre y el esterificado en cada fase, nos da la concentración del ácido total en la misma.

Por evaporación durante la manipulación, y por el líquido que retienen las paredes mojadas del aparato, se registran pequeñas pérdidas de volumen y masa del ácido, que no se corrigen por su insignificancia que escapa a la precisión del análisis y a la medida de los volúmenes.

## 9 ESTUDIO DEL SISTEMA: ACIDO ACETICO - BUTANOL

Los reactivos empleados para esterificar extractivamente el ácido acético con el butanol fueron: ácido acético puro, tipo farmacopea, y butanol comercial de buena calidad, con 98% de título.

La carga se compuso de solución acética al 25% y butanol en la proporción estequiométrica necesaria para esterificar todo el ácido de la mezcla. Como catalizador se empleó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en proporción del 3% con respecto al ácido acético. La temperatura que se alcanza en la esterificación es la temperatura de ebullición del azeótropo ternario: acetato de butilo-agua-butanol, que hierve a 89.4 . (18)

La acidez sulfúrica del catalizador se expresa en acidez acética, pues en el análisis volumétrico de las fases, se considera únicamente la acidez total.

### Composición de la carga:

solución acética al 25%	1000 cc	con 250 g AcOH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> densidad 1.93	3.5 "	6.15 "
butanol estequiométrico	<u>390</u> "	309 g
volumen total	1393.5 cc	
g de ác. acético	256.15 g	

En la tabla n° 1 se resume la composición de la carga y producto de la operación, volúmenes de las fases, concentraciones de ácido y éster en cada fase, títulos, porcentajes de extracción y pérdidas de masa y de volumen

TABLA Nº 1										
Fase	CARGA		PRODUCTO					PERDIDA		
	Vol.	g. ác.	Vol	g. ácido		Total	Título	% de ác. extraído	cc	g
				libre	est.					
B	390	-	520	1.8	54.2	126	24.2%	49.5 %	4	0.3
				13.8%	10.4%					
A	1003.5	256.1	369.5	123.5	6.3	129.8	15%			
				14.4%	0.6%					
Tot	1393.5	256.1	1389.5			255.8				

Descripción de la tabla:

Se indica como B la fase butanólica, y como A la fase acuosa. La columna "Carga", incluye los volúmenes de las fases que deben reaccionar y los gramos de ácido en cada fase. En la columna "Producto", se indican en primer término los volúmenes de cada fase al finalizar la experiencia, luego los gramos de ácido que contiene cada una, primero como ácido libre y luego como ácido esterificado, finalmente bajo "Total" a la suma de ambos. El % que está debajo de las respectivas cantidades expresa las proporciones relativas de ácido libre y combinado.

En la próxima columna se anota el "Título" o concentración del ácido en cada fase. En la siguiente, el % de ácido que ha pasado de la fase acuosa a la fase alcohólica.

Finalmente, se anota bajo "Pérdida", la diferencia en cc y en g de ácido, que se registra al comparar los datos respectivos de la carga y del producto.

De la lectura de la tabla llegamos a las siguientes conclusiones: las fases son bastante miscibles a pesar de haberse esterificado 60.5 g de ácido acético, lo que representa un 33.6% del total.

El aumento de volumen de la fase butanólica a costa de la fase acuosa era previsible por los datos de las solubilidades recíprocas.

El agua disuelve a 25° C 8,9% en volumen de butanol, y el butanol a la misma temperatura disuelve 17.12% de agua. El título de la solución acuosa que contenía en origen un 25.6% de ácido acético, bajó al 15%. La fase butanólica tiene entre el ácido libre y el esterificado un título del 24.2%.

El 49% del ácido acético de la solución acuosa ha pasado a la fase butanólica.

## 10 CONTACTO MULTIPLE SIMPLE

Así se denomina en el "Chemical Engineers' Handbook" de J.H.Perry el procedimiento de extracción que consiste en dividir el solvente en varias fracciones iguales, tratando en forma análoga y repetida con cada porción a la solución original. (49)

En nuestro caso, el refinado obtenido, constituido por 869.5 cc de fase acuosa, conteniendo 129.8 g de ácido acético, fué tratado en las mismas condiciones de la experiencia anterior con el mismo volumen de butanol: 370 cc.

Se añadió además 1,5 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para mantener en el título deseado la concentración del catalizador.

Se repitió la operación una vez más, habiéndose realizado entonces la esterificación extractiva del ácido acético, en un "contacto múltiple simple" de tres etapas.

Los resultados están consignados en la tabla nº 2 del mismo modo que en la tabla anterior.

2 a extracción		TABLA Nº 2								
CARGA			PRODUCTO						PERDIDA	
FASE	Vol.	g. ác.	Vol.	g. ácido		Total	Tít.	% ác. extraído	cc	g
				ac. lib.	éster.					
B	390	-	557.5	38.5	41	79.5	14.25%	60 %	3.5	2.5
				49.5%	51.5%					
A	871	132.4	700	49.3	2.1	50.4	7.2%			
				96 %	4 %					
Tot.		1261	132.4	1257.5			129.9			

3 a extracción										
B	390	-	475	13.9	19.5	32.4	6.8%	61%	6.5	0.1
				43%	57%					
A	701.5	53	610	18.7	1.8	20.5	3.3%			
				91.3%	8.7%					
Tot.		1091.5	53	1085			52.9			

Resumiendo los datos de las tablas nº1 y nº2 :

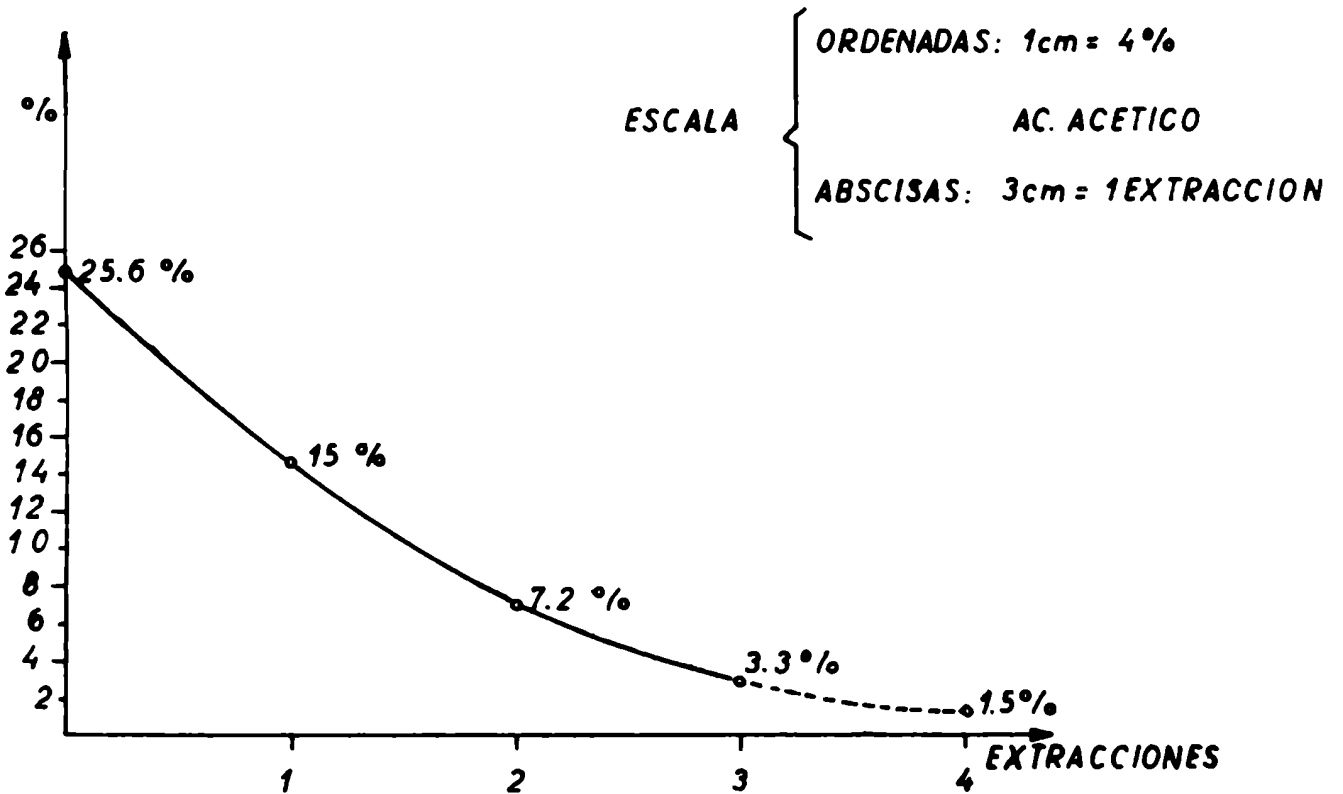
extracto nº 1	520 cc	con 126 g de ác. acético
extracto nº 2	557.5 "	con 79.5 g " " "
extracto nº 3	475 "	con 32.4 g " " "
Suma de los ex. butanólicos	1552.5	237.9
Título de la suma de los extractos:		15.4 %
Acido acético extraído por el butanol:		91.2 %
Proporción de éster correspondientes:		47.8 %

La disminución del título de la fase acuosa en cada extracción se representa en el gráfico nº 2.

La curva que representa la disminución del título del ácido acético en la solución acuosa, extrapolada para una cuarta extracción, nos asegura un título del 1.5% en ácido acético, añadiendo una etapa más al " contacto múltiple simple".

— GRAFICO N° 2 —

DISMINUCION DEL TITULO DE LA FASE ACUOSA EN CADA OPERACION DE ESTERIFICACION EXTRACTIVA.- SISTEMA ACIDO ACETICO-BUTANOL



## 11 CONTACTO MULTIPLE SIMPLE CON DIVERSAS PROPORCIONES DE BUTANOL

Se ha ensayado también la esterificación extractiva del ácido acético con butanol en proporción diferente a la estequiométrica requerida para la conversión teórica.

En un caso se trabajó con 33% más del butanol estequiométrico y en otra experiencia, con el 33% menos. Los resultados se resumen junto con los anteriores para compararlos, en la tabla nº 3 y en el gráfico nº 3.

TABLA Nº 3	
Proporción de butanol	Título de la sol. acuosa
Sol. acuosa original	25.6 %
<b>ESTEQUEOMETRICO + 33%</b>	
Primera extracción	11.1 %
Segunda extracción	5.35%
Tercera extracción	3 %
<b>ESTEQUEOMETRICO -</b>	
Primera extracción	15 %
Segunda extracción	7.2 %
Tercera extracción	3.3 %
<b>ESTEQUEOMETRICO - 33%</b>	
Primera extracción	16.6 %
Segunda extracción	8.95%
Tercera extracción	3.7 %

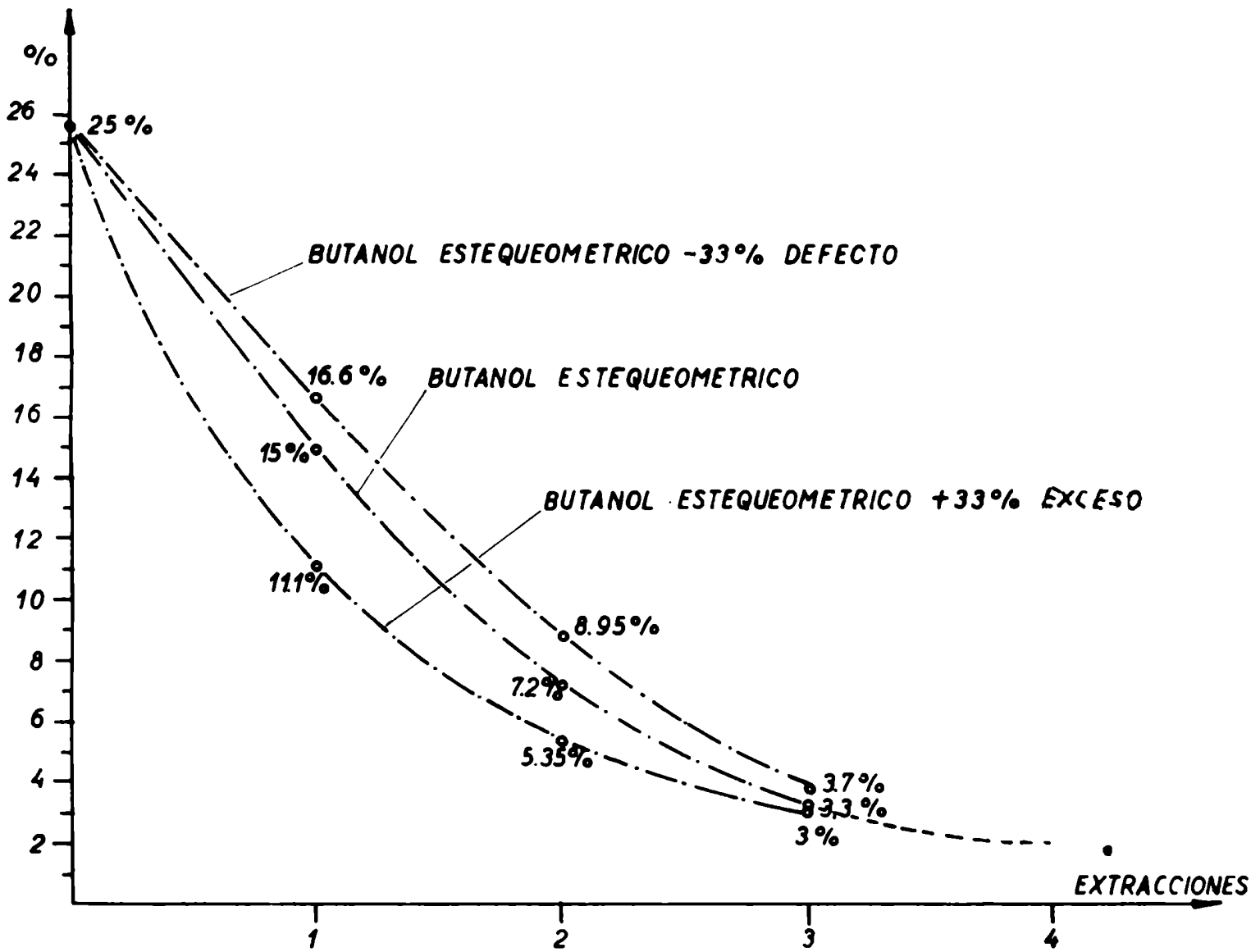
En el primer caso, butanol en la proporción estequiométrica + 33% debido al mayor volumen de solvente, la extracción será mayor que en el segundo caso. Pero sucede lo contrario en la segunda extracción, y en la tercera casi coinciden.

Llevados a un gráfico ( nº 3) estos resultados son fácilmente interpretables. En la tercera extracción las tres curvas se aproximan notablemente y convergen por extrapolación, a una solución con un título del 2% en ácido acético, en una cuarta etapa del "contacto múltiple simple".

La curva del primer caso tiene una inflexión más acentuada, la del tercer caso tiende a ser una recta; la cuerda de la curva anterior.



DISMINUCION DEL TITULO DE LA FASE ACUOSA EN CADA OPERACION DE ESTERIFICACION EXTRACTIVA: SISTEMA ACIDO ACETICO-BUTANOL



ESCALA {  
ORDENADAS: 0.5cm = 1% ACIDO ACETICO  
ABSCISAS : 4 cm = 1 EXTRACCION

## 12 CONTACTO MÚLTIPLE EN CONTRACORRIENTE

El "contacto múltiple simple", aplicado anteriormente a la esterificación extractiva, es poco eficaz debido a las excesivas cantidades de solvente requeridas para obtener un alto grado de extracción, y a la baja concentración del extracto por la misma causa.

El método que denomina Perry : "Contacto Múltiple en Contracorriente" es el que más se usa actualmente en la industria.

El gráfico nº 4 ilustra esquemáticamente el modo operativo ensayado. El solvente puro y la solución acuosa que debe ser tratada, son introducidos en el ciclo por los extremos opuestos de una serie de etapas de extracción. El solvente y la solución acuosa pasan en forma continua y en contracorriente de etapa a etapa a través del sistema.

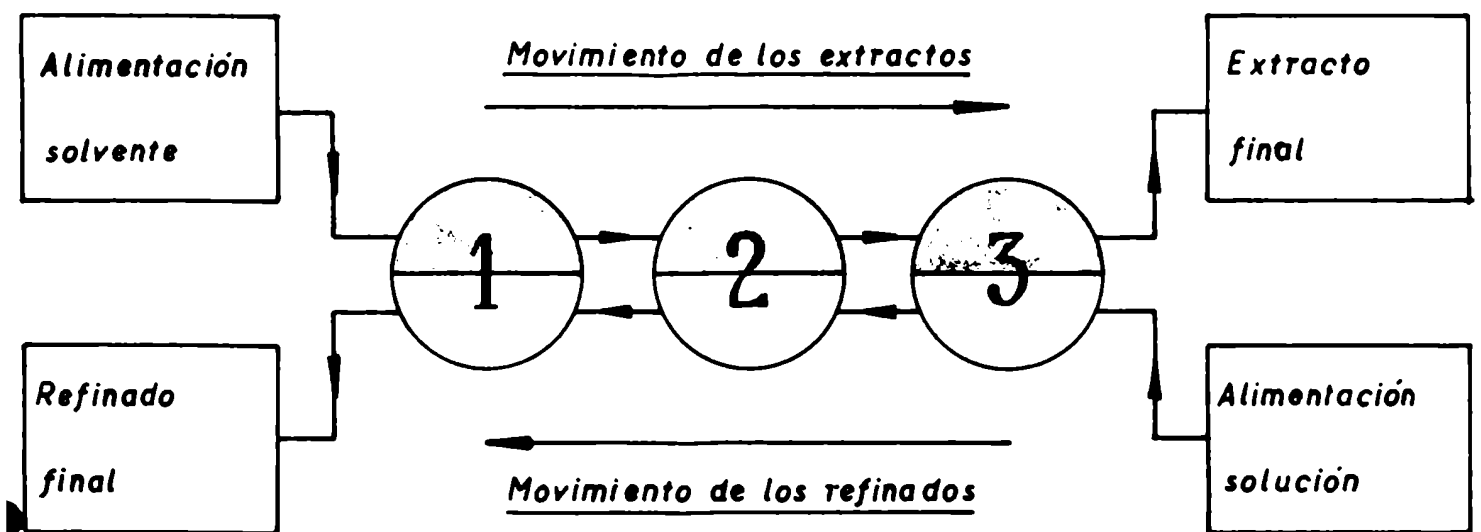
Puede emplearse cualquier número de etapas pero lo más usual es de tres a seis. El método se funda en el hecho, que, la fase extractora más diluida y en equilibrio con una solución acuosa dada, es capaz de disolver mayores cantidades de ácido de una solución acuosa más concentrada que la anterior.

Por lo tanto, el extracto reacciona con soluciones acuosas siempre más concentradas, y al llegar al extremo de la serie de extracciones, se satura definitivamente con la solución acuosa que se introduce como alimentación de la contracorriente.

La instalación industrial necesaria para realizar esta contracorriente se compone de una serie de reactores-mezcladores, cada uno con su separador correspondiente. Gráfico nº 5.

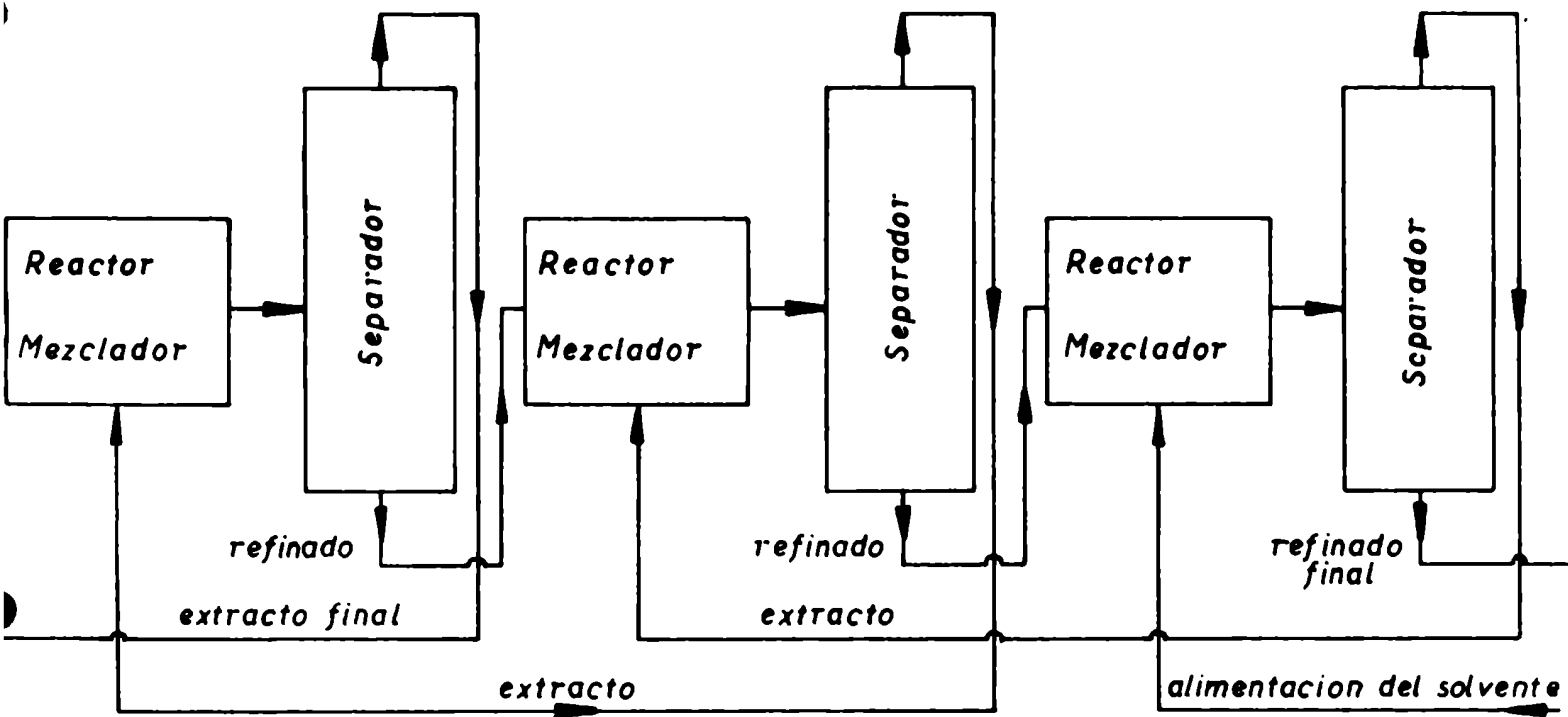
Para realizar estos ensayos se dispuso de los extractos y refinados de concentración progresiva, obtenidos en la experiencia anterior de "contacto múltiple simple". En el Gráfico nº 6 se representa la disposición de cada una de las fases del "contacto múltiple simple" en el nuevo "contacto múltiple en contracorriente". Se disponen de tal modo que se cumpla el principio de la contracorriente, a saber: " El extracto es tratado con refinados de concentración creciente, el refinado en cambio, con extractos siempre menos concentrados".

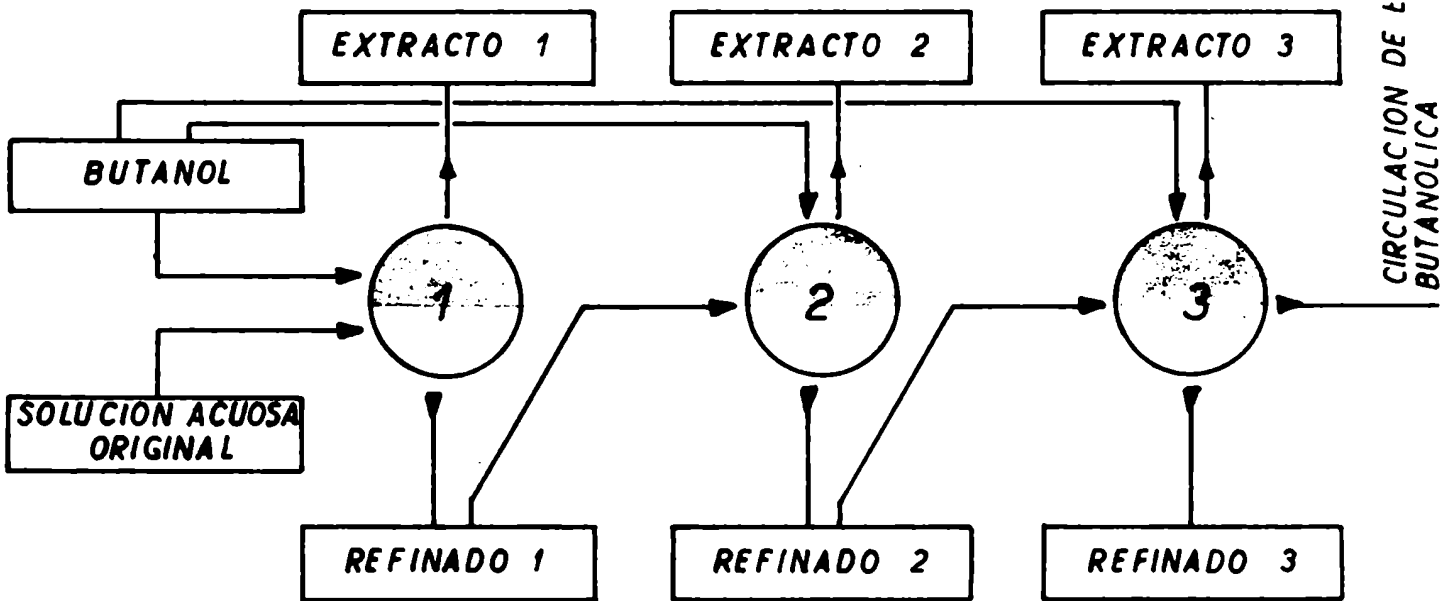
— Contacto múltiple en contracorriente —



-Cada uno de los círculos corresponde a una operación de esterificación extractiva. La mitad superior representa la fase alcohólica, la inferior representa la fase acuosa —

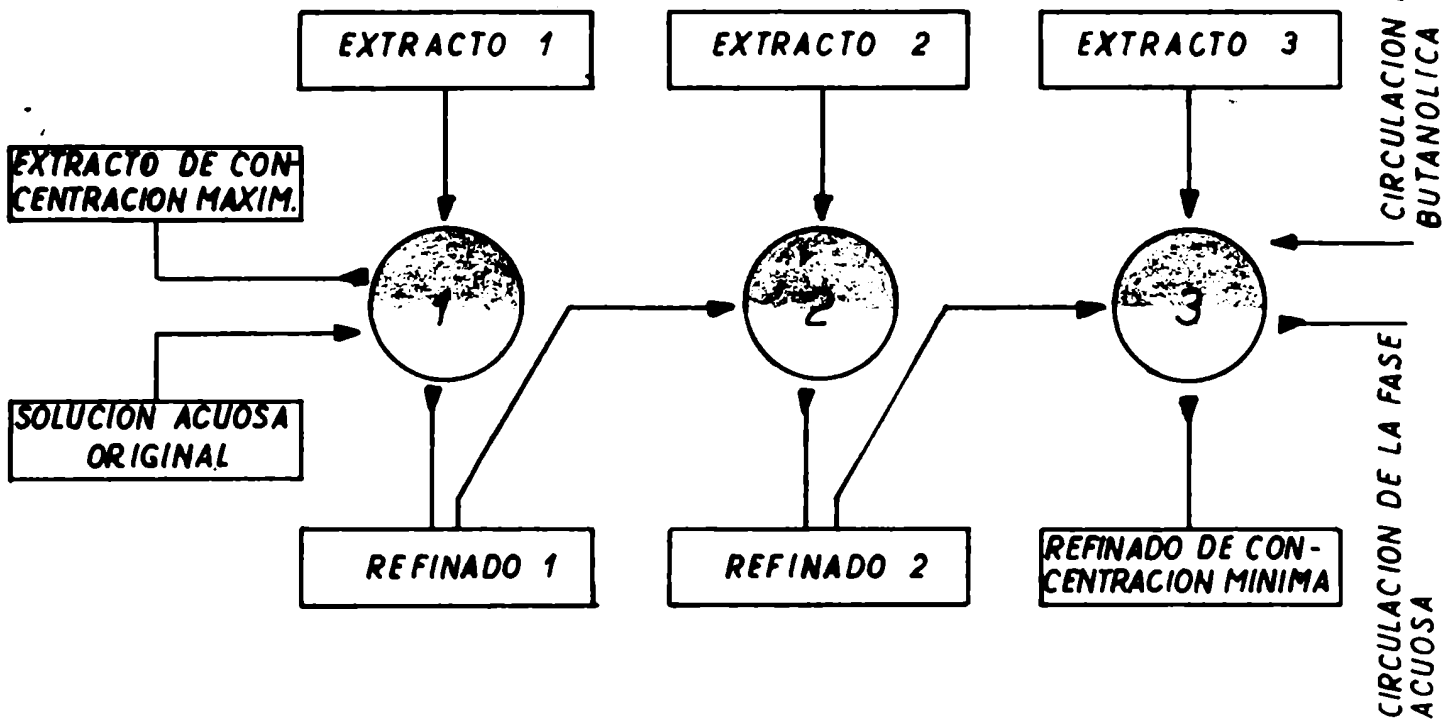
— Instalación industrial para el contacto múltiple en contracorriente —





Nº1 CONTACTO MULTIPLE SIMPLE

Nº2 CONTACTO MULTIPLE EN CONTRACORRIENTE



Operación nº 1			TABLA Nº 4							
CARGA			PRODUCTO						PERDIDA	
Fase	Vol.	g.ác.	Vol.	g.ácido		Total	Tít.	% ác. extr.	cc	g
				lib.	ést.					
B	515	126	435	81.5	73.6	155.1	37.7%	40.5%	3.5	2
				52.5%	47.5%					
A	1003.5	256.2	1080	221	4.1	225.1	20.8%			
				98.2%	1.8%					
Tot.	1518.5	382.2	1515			380.2				
Operación nº 2										
B	558	79.5	637	89.6	84.2	173.8	27.3%	55%	4.5	1.5
				51.5%	48.5%					
A	1076.5	237.1	993	137.8	4.4	142.2	14.3%			
				97%	3%					
Tot.	1634.5	316.6	1630			315				
Operación nº 3										
B	475	32.4	541	42	58	100	18.5%	56%	3.5	1.2
				42%	56%					
A	991.5	146.2	922	75.2	4.2	77.4	8.4%			
				94.5%	5.5%					
Tot.	1466.5	178.6	1463			177.4				

En la tabla nº 4 se describe la carga y el producto de cada operación de contracorriente. Los títulos de las fases en movimiento opuesto se representan en el gráfico nº 7.

El resultado final es el siguiente:

La solución acuosa original que entra al sistema de extracciones con un título del 25.6% y un volumen de 1003.5 cc, sale del sistema por el extremo opuesto con un título del 8.4% y un volumen de 922 cc.

Una de las notables características de la contracorriente es la de mantener con bastante eficacia la proporción inicial de los volúmenes de las fases. La disminución de volumen de la fase acuosa fué del 7.9%; esta disminución de volumen sería la misma con un mayor número de etapas de contracorriente, pues las

fases butanólicas con que va reaccionando la fase acuosa, se encuentran ya saturadas de agua.

Además existe el efecto de aumentar cada vez más la inmiscibilidad de las fases, al aumentar el título en éster de la fase butanólica en las operaciones sucesivas.

La fase butanólica entra a la contracorriente con un título del 0.8% en ácido acético total, y sale con un título del 36.7%.

Estos datos se representan también en el gráfico nº 8. Es posible comprobar en dicho gráfico, que el aumento de título de la fase butanólica, y la disminución del título de la fase acuosa, expresados en función del número de extracciones, son rectas para la contracorriente de tres etapas que se ha realizado.

La extrapolación de la recta que representa la disminución del título de la fase acuosa, permite prever el agotamiento prácticamente total de la fase acuosa, en cinco etapas de extracción en contracorriente, alcanzando la fase butanólica un título próximo al 50% en la quinta etapa.

En el gráfico nº 8b, se representa el aumento de concentración en ácido acético total y en ácido acético esterificado, de la fase butanólica correspondiente a cada etapa de esterificación extractiva.

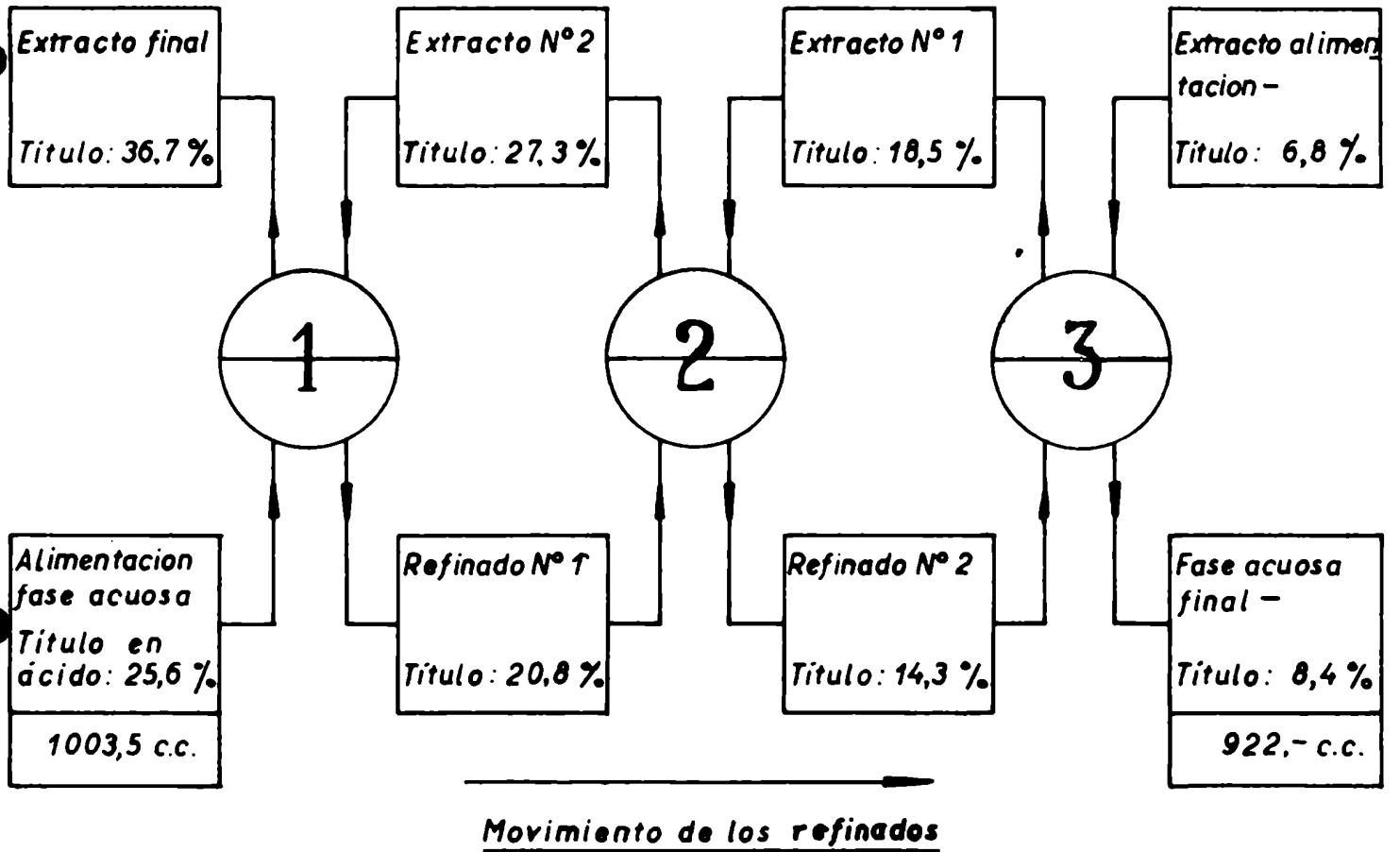
La concentración del ácido esterificado tiende a un máximo entre la cuarta y la quinta etapa, relacionándose esta concentración máxima con la del equilibrio regido por la ley de acción de masas.

El ácido acético que se incorpora en sucesivas etapas de contracorriente a la fase butanólica, lo hace en adelante únicamente por el efecto extractor del butanol.

— GRAFICO N° 7 —

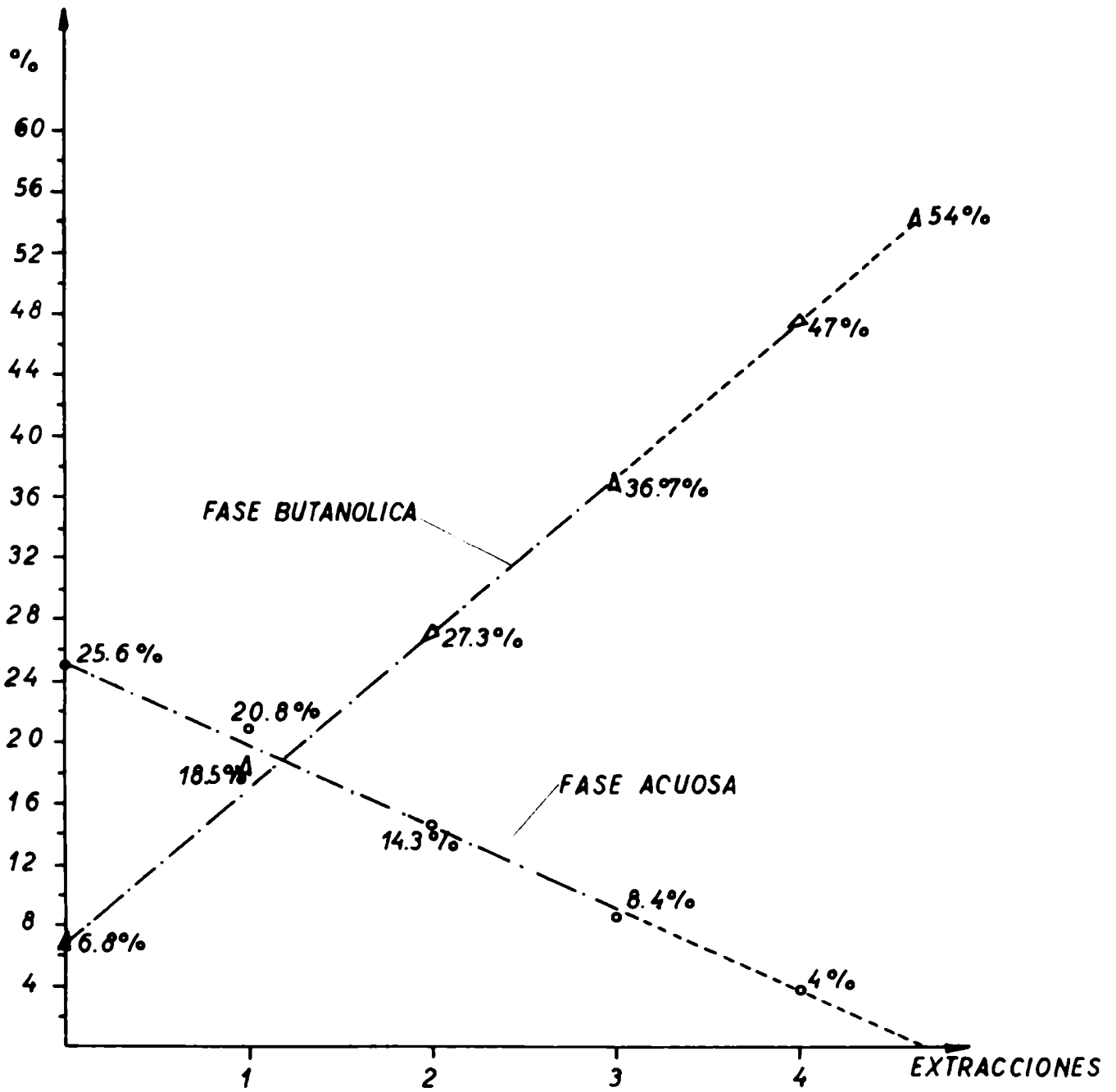
— Variación del título de las fases en cada operación —

Movimiento de los extractos





VARIACION DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO ACETICO EN CADA FASE,  
DURANTE LA ESTERIFICACION EXTRACTIVA EN CONTRACORRIENTE

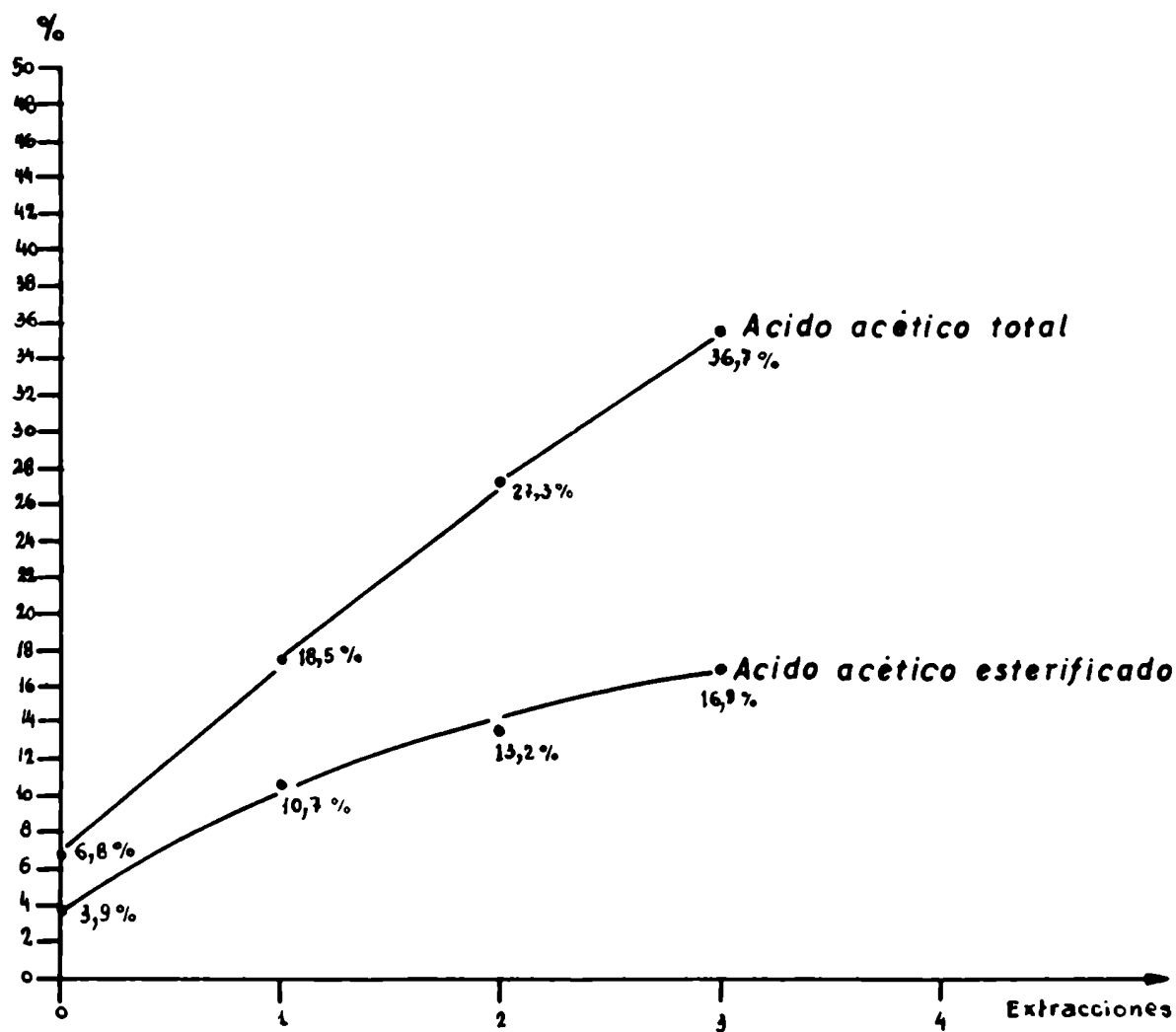


ESCALA

ORDENADAS : 1cm = 4 % AC. ACETICO

ABSCISAS : 4cm = 1 ETAPA DE CONTRACORRIENTE

— Variación de la concentración del ácido acético total y del esterificado en la fase butanólica, durante la esterificación extractiva en contracorriente.



ESCALA { Ordenada: 1 cm. 4% de Acido acético  
Abcisa: cm. = 1 etapa de contracorriente

### 13 ESTUDIO DEL SISTEMA: ACIDO LACTICO - BUTANOL

Los reactivos empleados para esterificar extractivamente el ácido láctico con el butanol fueron: ácido láctico incoloro tipo farmacopea y butanol comercial de buena calidad, con 99% de título.

La carga se compuso de solución acuosa de ácido láctico al 18.5% y butanol en el doble de la proporción estequiométrica necesaria para esterificar todo el ácido láctico contenido en la solución.

Como catalizador se empleó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, en proporción del 1% del ácido láctico presente.

La temperatura que se alcanza en la esterificación es la temperatura de ebullición del azeótropo binario: butanol-agua, que hierve a 92° 25.

Del mismo modo que en las experiencias anteriores la acidez sulfúrica del catalizador se expresa en acidez láctica.

#### Composición de la carga:

Solución de ác. láctico al 18.2%:	1000 cc con
	182 g de ácido.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> densidad 1.83	1 cc
equivale a 3.4 g de ácido láctico.	
butanol 2 estequiométricos:	370 cc

Volumen total:	1371 cc
Ac. láctico ":	185.4 g

En la tabla n° 5 se resume la composición de la carga y producto de la operación y los demás datos que expresan los resultados experimentales.

Del mismo modo que en la experiencia con el ácido acético, se continuó la esterificación extractiva mediante un "contacto múltiple simple" de tres etapas. Los resultados se encuentran consignados en la tabla n° 5.

TABLA N° 5										
Carga			Producto						Pérdida	
Fase	Vol.	g.ác.	Vol.	g. ácido		Total	Tít.	% ác. extr.	cc	g
				lib.	ést.					
B	370	-	450	31	28.5	59.5	12.9%	32%	11	0.7
				52%	48%					
A	1001	185.4	900	105.2	20	125.2	13.9%			
				84%	16%					
Tot.	1371	185.4	1360			184.7				
2ª extracción										
B	370	-	565	29	31.5	60.5	10.7%	42%	6	1.1
				48%	52%					
A	901	128.6	700	58.8	31.5	67.2	9.6%			
				87.5%	13.5%					
Tot.	1271	128.6	1265			127.7				
3ª extracción										
B	370	-	485	18.1	21	39.1	8%	55.5%	6	1
				46%	54%					
A	701	70.6	580	25.4	5.1	30.5	8.2%			
				83.5%	16.5%					
Tot.	1071	70.6	1065			69.6				

Resumiendo los datos de la tabla:

extracto n° 1 460 cc con 59.5 g de ác.lác.  
 extracto n° 2 565 cc con 60.5 g de " "  
 extracto n° 3 485 cc con 39.1 g de " "

Suma de los extractos butanólicos: 1510 cc con 158.1 g de " "

Título de la suma de los extractos: 10.4 %

Acido láctico extraído por el butanol: 83%

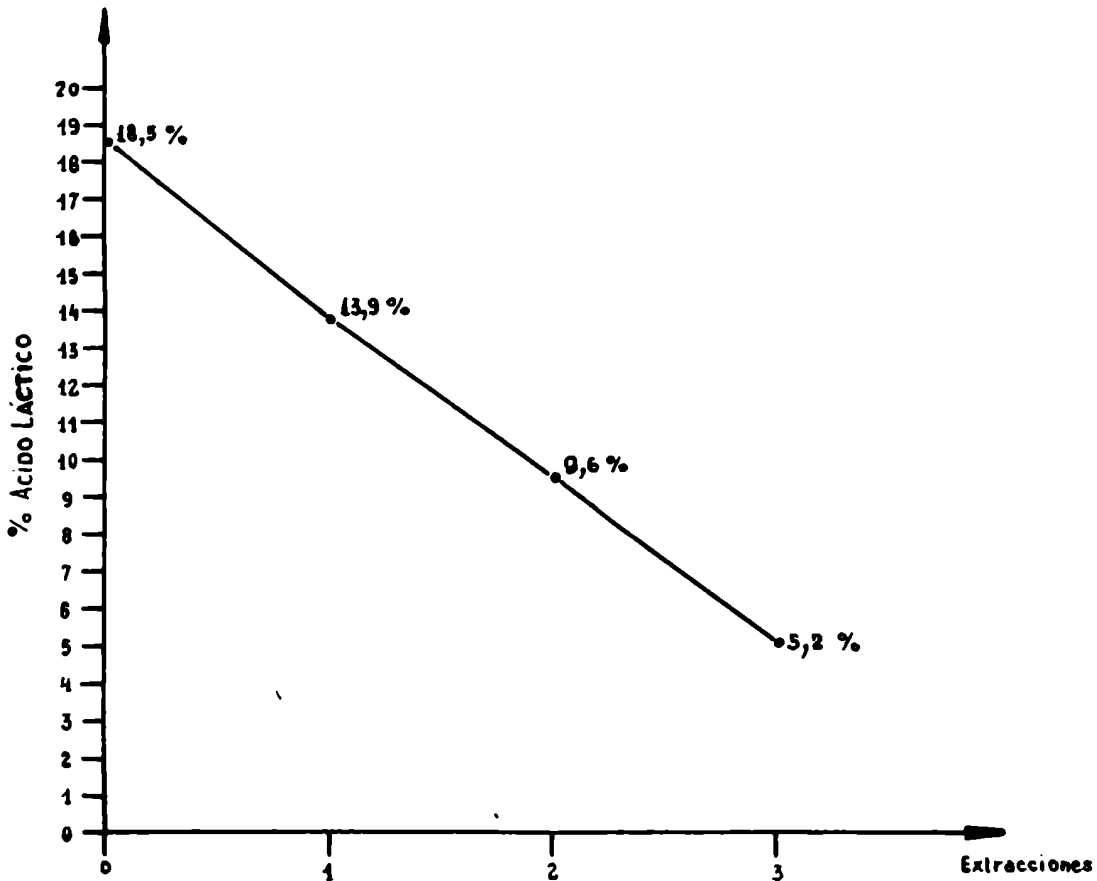
Proporción de éster correspondiente: 43.7 %

La disminución del título de la fase acuosa en cada extracción se representa en el gráfico n° 9.

—GRAFICO Nº 9—

—Disminución del título de la fase acuosa en cada en cada operación de esterificación extractiva—

—SISTEMA : Acido Láctico - Butanol.—



ESCALA { ORDENADA: 1 cm = 2 % Acido Láctico  
ABSCISA: 3 cm = 1 Extracción

#### 14 ESTUDIO DEL SISTEMA: ACIDO TARTARICO - BUTANOL

Los reactivos empleados para esterificar extractivamente el ácido tartárico con el butanol fueron: ácido tartárico puro y butanol comercial de buena calidad, con 98% de título.

La carga se compuso de solución tartárica al 15% y butanol en la proporción estequiométrica necesaria para esterificar los dos carboxilos de el ácido contenido en la solución.

Como catalizador se empleó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, en proporción del 3% con respecto al ácido tartárico.

La temperatura que se alcanza en la esterificación es la temperatura de ebullición del azeótropo binario: butanol-agua, que hierve a 92° 25.

Del mismo modo que en las experiencias anteriores, la acidez sulfúrica del catalizador se expresa en acidez tartárica.

#### Composición de la carga:

solución tartárica al 15%	1000 cc con
	150 g de ác.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> densidad 1.93	3.5 cc
	equivale a 7.7 g de tart.
butanol estequiométrico	185 cc

Volumen total:	1393.5 cc
Acido tartárico total :	157.7 g

En la tabla nº 6 se resume la composición de la carga y producto de la operación y los demás datos que expresan los resultados de la operación.

Del mismo modo que en la experiencia anterior, se continuó la esterificación extractiva mediante un "contacto múltiple simple" de tres etapas. Los resultados se encuentran consignados en la tabla nº 6.

1ª extracción										TABLA Nº 6	
CARGA			PRODUCTO					PERDIDA			
Fase	Vol.	g.ác.	Vol.	g. ácido		Total	Tít.	% ác. extr.	cc	g	
				lib.	éster.						
B	185	-	102	6.5	4.2	10.7	10.5%	6.8%	15.7	2	
				61 %	39 %						
A	10027	157.7	1070	137.1	7.9	145	13.5%				
				94.5%	5.5%						
Tot	11877	157.7	1172			155.7					
B	185	-	262	14.9	13.7	28.5	10.9%	19.3%	14	1.1	
				52%	48%						
A	1071	147.8	980	107.7	8.5	118.2	12.1				
				93.4%	4.6%						
Tot	1256	147.8	1242			146.7					
B	185	-	255	12.3	9.9	22.2	9.7%	18.3%	10	0.6	
				55.5%	44.5%						
A	981	121	900	91.2	7	98.2	10.9%				
				92.9%	7.1%						
Tot	1166	121	1155			120.4					

Resumiendo los datos de la tabla:

extracto nº 1      102 cc con 10.7 g de ácido tartárico  
 extracto nº 2      262 cc con 28.5 g de      "  
 extracto nº 3      255 cc con 22.2 g de      "

Suma de los extractos butanól. 50% con 61.4 g de      "

Título de la suma de los extractos:      9.9 %

Acido tartárico extraído por el butanol: 37.6%

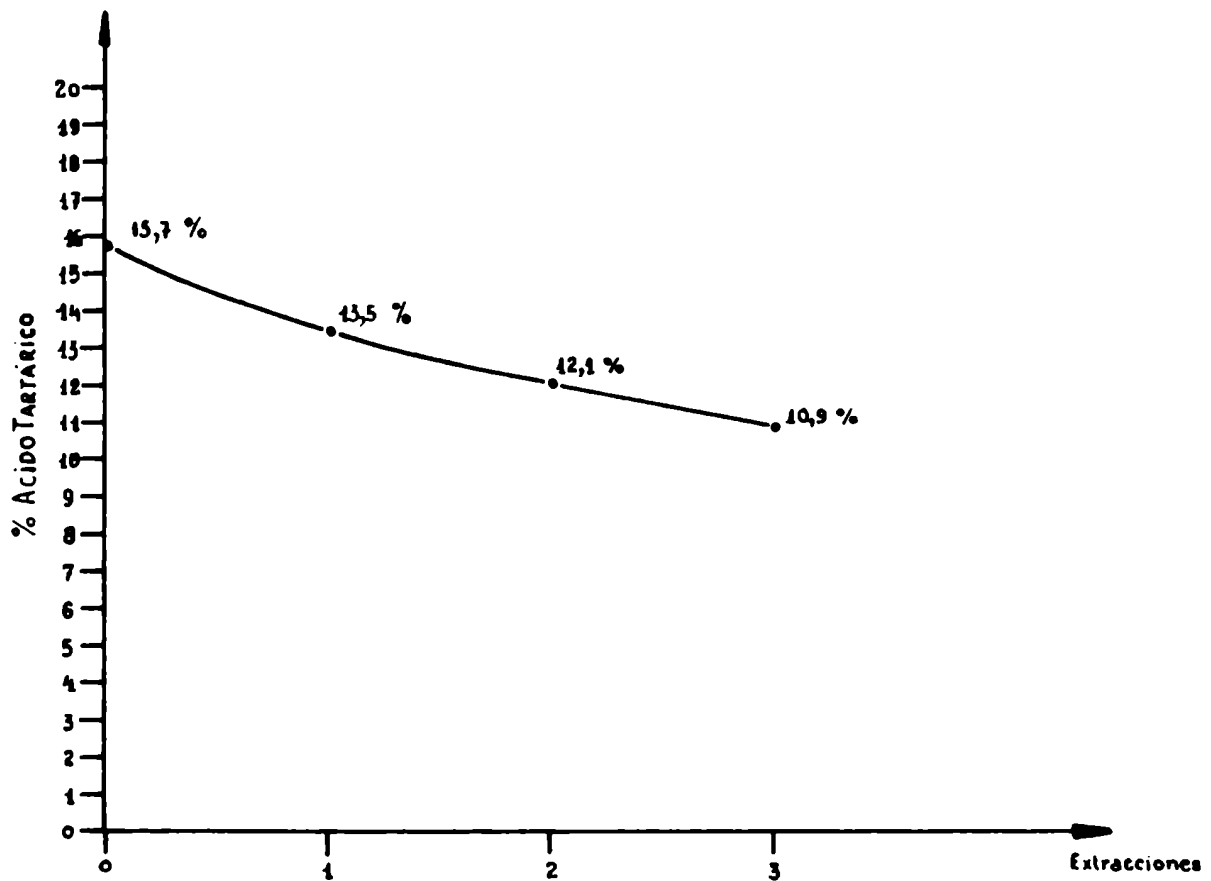
Proporción de éster correspondientes:      45.3%

La disminución del título de la fase acuosa en cada extracción se representa en el gráfico nº 10.

— GRAFICO Nº 10 —

— Disminución del título de la fase acuosa en cada operación de esterificación extractiva —

— SISTEMA: Acido Tartárico - Butanol —



ESCALA { ORDENADA: 1 cm = 2 % Acido Tartárico  
ABCISA: 3 cm = 1 Extracción



## 15 ESTUDIO DEL SISTEMA: ACIDO ACETICO - ALCOHOL AMILICO

Para comparar los resultados de esterificar extractivamente un mismo ácido con distintos alcoholes, se ensayó la esterificación extractiva en un "contacto múltiple simple" del ácido acético con alcohol amílico.

El pentanol empleado fué el de fermentación, que consiste en una mezcla de dos isómeros. El 80% de la mezcla es el metil-3-butanol 1, y el 20% es el metil-2-butanol 1; este último es el alcohol amílico ópticamente activo.

La carga se compuso de solución acética al 25% y alcohol amílico en la proporción estequiométrica necesaria para esterificar todo el ácido de la solución.

Como catalizador se empleó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, en proporción del 1.5% del ácido acético.

Del mismo modo que en las experiencias anteriores la acidez sulfúrica del catalizador se expresa en acidez acética.

### Composición de la carga:

Solución acética al 25%	1000 cc con 250 g de ác.acét.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> densidad 1.83	2 cc
	equivale a 4.5 g de ácido acético
butanol estequiométrico	455 cc
Volumen total:	1457 cc
Ac. acético "	254.5 g

En la tabla nº 7 se resume la composición de la carga y producto de cada operación y los demás datos que expresan los resultados de la misma.

1ª extracción										TABLA Nº 7	
CARGA			PRODUCTO						PERDIDA		
Fase	Vol.	g.ác.	Vol.	g. ácido		Total	Tít.	% ác. extr.	cc	g	
				libre	éster.						
B	455	-	602	72.1	58.5	130.6	21.7%	51.2%	5	0.8	
				55%	45%						
A	1002	245.3	850	120	3.1	123.1	14.5%				
				97.5%	3.5%						
Total	1457	245.3	1452			253.7					
2ª extracción											
B	455	-	565	35.7	29.3	65	12.6%	51.8%	3	3.2	
				55%	45%						
A	851	125.3	739	54.1	3	57.1	7.7%				
				95%	5%						
Total	1306	125.3	1303			122.1					
3ª extracción											
B	455	-	520	14.8	14.9	29.7	5.7%	50%	4	0.9	
				49.8%	50.2%						
A	739	59.3	670	27.7	1.1	28.8	4.3%				
				96%	4%						
Total	1194	59.3	1190			58.5					

Resumiendo los datos de la tabla:

extracto nº 1 602 cc con 130.6 g de ác. acético  
 extracto nº 2 565 cc con 65 g de ác. acético  
 extracto nº 3 520 cc con 29.7 g de ác. acético

Suma de los extractos : 1687 con 224.3 g de ác. acético

Título de la suma de los extractos: 13.3 %

Acido acético extraído por el pentanol: 87 %

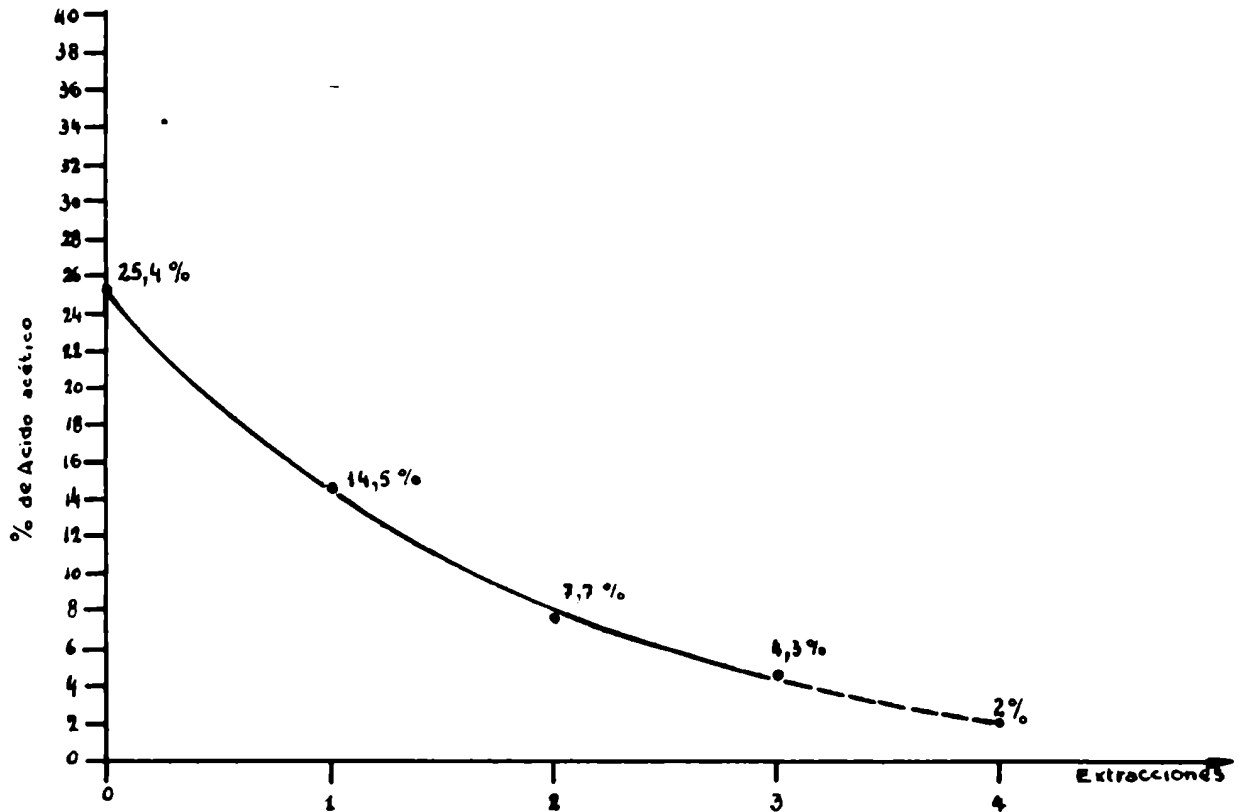
Proporción de éster correspondiente: 45.7 %

La disminución del título en ácido acético total de la fase acuosa en cada extracción se representa en el gráfico nº 11.

— GRAFICO Nº 11 —

— Disminución del título de la fase acuosa en cada operación de esterificación extractiva. —

— SISTEMA: Acido acético - Alcohol amílico —



ESCALA { Ordenada: 1 cm. = 4 % de Acido acético  
Abcisa: 3 cm. = 1 Extracción

## 16 ESTUDIO DEL SISTEMA: ACIDO OLEICO - ETANOL

En la primera parte de esta tesis, se ha mencionado la posibilidad de esterificar extractivamente no sólo la solución acuosa de un ácido orgánico con un alcohol, sino también la solución acuosa de un alcohol con un ácido inmisible.

Para confirmarlo, se ha ensayado la esterificación extractiva de una solución acuosa diluida de alcohol etílico, con ácido oleico. La completa inmiscibilidad entre ambas fases debería favorecer notablemente los rendimientos de extracción, de acuerdo a lo ya postulado anteriormente: el mayor o menor éxito de la operación depende de la mayor o menor inmiscibilidad entre las fases.

El ácido oleico empleado provenía de la destilación fraccionada de una "oleína rubia" vegetal, con un peso equivalente de 258.6, siendo el peso equivalente del ácido oleico puro: 282.27. Se empleó como catalizador  $H_2SO_4$  concentrado en una proporción del 0.7% respecto del ácido oleico. La fase acuosa tenía un 6.3% de etanol.

La dificultad que presenta la esterificación extractiva de los ácidos grasos, es la formación de una persistente emulsión entre ambas fases. Para conseguir su completa separación fué necesario agregar unos cc de éter etílico y 100 cc de solución saturada de sulfato de sodio.

Los resultados de la única etapa de contacto múltiple simple que se ha realizado, son los siguientes:

fase acuosa original :	64 g de etanol - título: 6.4 %
fase acuosa final:	3 g de etanol - título: 0.31%
Rendimiento de extracción:	95%
Alcohol esterificado:	40%

En una sólo etapa se ha alcanzado un rendimiento de extracción superior al más alto de los conseguidos anteriormente en tres etapas.

## 17 COMPARACION DE LOS DIVERSOS SISTEMAS

En el gráfico nº 13 se representa el porcentaje total de ácido extraído por la fase alcoholica en cada una de las etapas del contacto múltiple simple para los diversos sistemas.

La extracción del ácido acético con butanol es muy semejante en los resultados a la realizada con alcohol amílico. Estos dos sistemas, junto con el constituido por ácido láctico y butanol, alcanzan un grado notable de extracción mediante el contacto múltiple simple de tres etapas.

El ácido tartárico en cambio, es poco extraído por la fase butanólica, y la curva que representa el grado de extracción en las diversas etapas es diferente a las anteriores. Se nota una extracción muy baja en la primera etapa, un aumento considerable en la segunda y una disminución en la tercera. En total se alcanza una extracción de sólo el 38%.

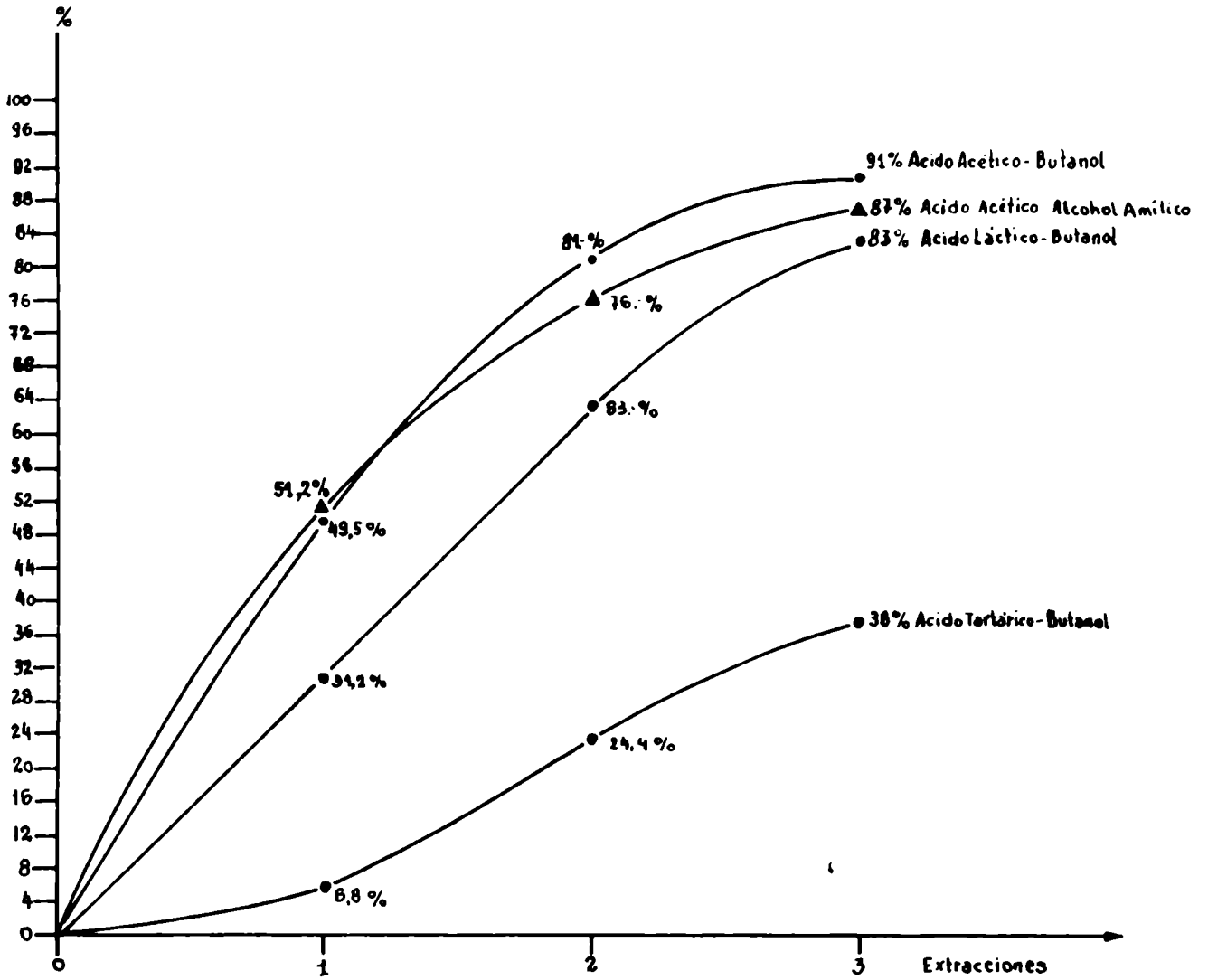
Este comportamiento puede atribuirse por un lado, a la existencia en el ácido tartárico de dos carboxilos, con la consiguiente formación inicial de tartrato ácido de butilo, y por el otro lado, a la baja solubilidad del ácido en el alcohol. Resumiendo, el resultado final de la esterificación extractiva para los cuatro sistemas es el siguiente:

	Título inicial de la fase A	idem final	% de ácido total extr.
Acido acético-butanol :	25.8%	3.3%	81%
Acido acético-pentanol :	25.4%	4.3%	87%
Acido láctico-butanol :	18.5%	5.2%	88%
Acido tartárico-butanol:	15.7%	10.9%	38%

En los cuatro sistemas estudiados se tropieza con la dificultad que representa la relativa miscibilidad de ambas fases. Existe la posibilidad de disminuir dicha solubilidad, mediante el agregado de un componente inerte que no participa de la reacción, como en el trabajo anteriormente citado (17), de esterificación del ácido láctico con etanol, en presencia de 1-2 dicloroetano.

—GRAFICO N° 13—

— Porcentaje de ácido extraído por la fase alcohólica en cada una de las etapas del contacto múltiple simple para los diversos sistemas —



ESCALA { Ordenada: 1 cm. = 8 % de ácido  
Abcisa: 4 cm. = 1 Extracción

## 18 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la esterificación extractiva de los ácidos y alcoholes estudiados, no son lo suficientemente favorables para una aplicación industrial inmediata del principio.

Este se funda en la inmiscibilidad de las fases en primer término, y los reactivos con que se ha trabajado no cumplen el requisito. No obstante, los resultados son alentadores en cuanto a la posibilidad de aplicar la esterificación extractiva a otros ácidos y alcoholes, cuyo comportamiento en las condiciones experimentales se ajuste más rigurosamente a las condiciones establecidas en el párrafo nº 4 de la Parte General.

Mano Ret

M. C. C.

## 19 BIBLIOGRAFIA

- 1 Groggins-Unit Processes in Organic Synthesis,613-1947
- 2 Macdougall-Thermodynamics and Chemistry,226-1939
- 3 Thorpe's-Dictionary of applied Chemistry,339-1945
- 4 Kirk Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology, 3 , 373-1949
- 5 Kirk Othmer-Encyclopedia of Chemical Technology, 1 , 67-1949
- 6 Roux-Acides Organiques,261-1923
- 7 Durrans-Solvents-108-1946
- 8 Mellon-Industrial Solvents,385-1939
- 10 Weissberger and Proskauer-Organic Solvents,149-1935
- 11 Macdougall-Thermodynamics and Chemistry,244-248-1939
- 12 Rubio-Tecnologia Química,140-1949
- 13 Perry-Chem.Eng.Handbook,1213-1941
- 14 The Industrial Chemist-July 1949-343
- 15 Markley-Fatty Acids,280-1947
- 16 Hilditch and Rigg-J.Chem.Soc. 1774-1936
- 17 Diets,Degering and Schopmeyer-Ind.Eng.Chem. 39-82-1947
- 18 Ind.Eng.Chem.-Analytical Edition-19-588-1947
- 19 Perry-Chem.Eng.Handbook-1216-1941



INDICE

PARTE GENERAL

- 1 Esterificación
- 2 Esterificación extractiva
- 3 Extracción
- 4 Condiciones para la esterificación extractiva
- 5 Antecedentes de la esterificación extractiva

PARTE EXPERIMENTAL

- 6 Aparato
- 7 Modo operativo
- 8 Análisis de las fases
- 9 Estudio del sistema: ácido acético - butanol
- 10 Contacto múltiple simple
- 11 Contacto múltiple simple con diversas proporciones de butanol
- 12 Contacto múltiple en contracorriente
- 13 Estudio del sistema: ácido láctico - butanol
- 14 Estudio del sistema: ácido tartárico - butanol
- 15 Estudio del sistema: ácido acético - alcohol amílico
- 16 Estudio del sistema: ácido oleico - etanol
- 17 Comparación de los diversos sistemas
- 18 Conclusiones
- 19 Bibliografía