

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XV, págs. 31-34 (1963).

RESOLUCION DE AZEOTROPOS DEL ETANOL Y DE LA ACETONA POR MEDIO DE CROMATOGRAFIA EN FASE DE VAPOR.

A. Blanco y A. Manjarrez.

Recibida, Octubre 4, 1963.

Contribución N° 162 del Instituto de Química.

Como es bien sabido, una mezcla de composición azeotrópica se comporta como un líquido puro, ya que destila sin cambio de composición o de punto de ebullición mientras la presión se mantenga constante (1, 2).

Existen varios métodos para la resolución de las mezclas azeotrópicas:

- a) Separación en dos fases por enfriamiento (3).
- b) Separación de fases por saturación (4).
- c) Separación por reacción química con un tercer componente (5).
- d) Extracción con disolvente. (5).
- e) Segunda destilación azeotrópica (5).

El método c está basado en el cambio de la volatilidad relativa de los componentes del azeótropo debido a la presencia de un tercer componente, que en el caso de la cromatografía de partición en fase gaseosa, será el líquido de partición empleado.

Ya que las mezclas azeotrópicas usualmente están formadas por moléculas de tipo distinto, se puede predecir que muchas de ellas se podrán resolver por este método.

Nosotros hemos formado diez azeótropos del alcohol etílico y seis de la acetona, cuyas composiciones se conocen perfectamente (6), y encontramos que todas se pueden resolver en sus componentes por medio de la cromatografía en fase de vapor. (Tablas I yII).

T A B L A I

Componentes % en peso		P. E.	t_R relativo de B haciendo $t_{RA} = 1$	% Encontrado *		
A	B			A	B	
Etanol						
42.4,	Acrilato de metilo	57.6	54.05	1.33	42.7	58.0
46.0	2 Butanona	54.0	75.5	1.31	46.5	54.6
72.7,	Acrilato de etilo	27.3	77.5	1.95	73.10	27.8
32.4,	Benceno	67.6	68.24	1.39	32.56	68.1
96.0	Agua	4.0	78.17	1.48	95.90	4.6**
49.0	Heptano	51.0	70.9	0.52	49.8	51.6
30.5,	Ciclohexano	69.5	64.9	0.59	31.1	69.31
5.0	Cloruro de alilo	95.0	44.0	0.58	5.7	95.6
6.0	1-Cloro-propano	94.0	44.9	0.52	6.6	94.7
2.8	2-Cloro-propano	97.2	35.6	0.42	3.4	98.11

* Promedio de tres lecturas usando el método de normalización interna (7)
 ** Integración directa, sin normalización interna.

Columna: 8 m \times 3.1 mm con M.T.E. al 30%.

Temp.: 100°

Inyector: 110°

Detector: 185°

Flujo: 100 ml/min.

T A B L A II

Componentes % en peso		P. E.	t_R relativo de B haciendo $t_{RA} = 1$	% Encontrado *		
A	B			A	B	
Acetona						
67.0	Ciclohexano	33.0	53.0	0.899	67.27	33.6
53.5	n-Hexano	46.5	49.7	0.339	53.9	47.0
21.0	n-pentano	79.0	31.9	0.475	21.7	79.4
91.5	1-cloro-propano	8.5	45.8	0.594	92.1	9.0
80.0	2-cloro-butano	20.0	55.75	0.782	80.4	20.18
20.0	Isopreno	80.0	30.2	0.374	20.6	80.7

* Promedio de tres lecturas usando el método de normalización interna (7).

Columna: 1.80 m \times 6.2 mm con carbowax 1000 al 35%.

Temp.: 70°

Flujo: 150 ml/min.

Inyector: 100°

APARATOS Y PROCEDIMIENTO

Aparatos.—Para la separación de los azeótropos del etanol se usó un cromatógrafo Aerograph modelo A-700 con un registrador Leeds and Northrup, modelo Speedomax H, y los azeótropos de la acetona fueron inyectados en un cromatógrafo Beckman GC-2 con un registrador Bristol. Ambos aparatos trabajan con detectores de conductividad térmica, utilizando helio como gas acarreador.

Columnas de partición.—La columna usada para resolver los azeótropos del etanol consiste en un tubo de cobre de 3.1 mm de diámetro y 8 m de longitud empacado con Chromosorb W 60/80 impregnado con monohidroxietil-trihidroxipropil etileno diamina al 30% (M.T.E.).*

La columna empleada para analizar los azeótropos de la acetona consiste en un tubo de acero inoxidable de 6.2 mm x 1.80 m empacado con Chromosorb W 60/80 impregnado con 35% de carbowax 1000.*

Para que la carga de la columna quede empacada homogéneamente, se colocó el chromosorb en un matraz de 500 ml y se le añadió la solución del líquido de partición. En el caso de la M.T.E., se empleó cloroformo como disolvente y en el caso del carbowax 1000, cloruro de metileno. El disolvente se eliminó en un rotavapor (W. Büchi, Flawil, Suiza), obteniéndose así una distribución uniforme del líquido de partición sobre las partículas del soporte sólido.

Para cargar las columnas uniformemente, se empleó un vibrador tipo Müller (Vibromischer, A. G. für Chemie-Apparatebau, Zürich) acoplado a una bomba mecánica de vacío. Con este método no es necesario desenrollar la columna para empacarla.

Procedimiento.—Los azeótropos del etanol fueron introducidos al cromatógrafo con una jeringa hipodérmica (15 μ l) con aguja de 15 cm (8).

Los azeótropos de la acetona fueron introducidos al cromatógrafo por medio de una jeringa Beckman (20 μ l), modelo 22400, con aguja de 3 cm.

* Agradecemos a la NALCO, Chicago, Illinois, la muestra de M.T.E. y a la National Carbon Eveready, S. A., la muestra de carbowax 1000.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo usando el método de normalización interna (7), el cual dio resultados satisfactorios. Los otros métodos de corrección en que se agregan pequeñas cantidades de uno de los componentes, o de un compuesto distinto (7), no son aplicables, puesto que se alteraría la composición de la mezcla azeotrópica. Las áreas bajo las curvas fueron calculadas multiplicando la altura del máximo de la curva, por el ancho de la curva a la mitad de la altura (9). Debido a la simetría de las curvas, fue posible aplicar este método. Los valores que se obtuvieron difieren en menos del 1% de los reportados (6).

RESUMEN

Se puede emplear la cromatografía de partición en fase gaseosa en la resolución y estudio de las mezclas azeotrópicas y debe ser de gran utilidad para el control de compuestos purificados por medio de destilaciones azeotrópicas. Así mismo, puede utilizarse para identificar la composición de mezclas azeotrópicas de constitución desconocida.

SUMMARY

Vapor phase chromatography can be used for the study and resolution of azeotropic mixtures.

BIBLIOGRAFIA

1. A. A. Sunier y C. Rosenblum. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **2**, 109 (1930).
2. K. B. Fleer. *J. Chem. Educ.* **22**, 588 (1945).
3. D. B. Keyes. *Ind. Eng. Chem.* **21**, 998 (1929).
4. A. Weissberger. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IV. pág. 366. Interscience Publishers Inc. New York, (1951).
5. D. L. Updike, Jr., W. M. Langdon y D. B. Keyes. *C. A.* **40**, 1368^s (1946).
6. L. H. Horsley. *Azeotropic Data*. *Advances in Chemistry Series*, págs. 60 y 81. Chemical Society, Washington, D. C. Monograph series N^o 6.
7. A. I. M. Kuculemans. *Gas Chromatography* Cap. 2, pág. 33. Reinhold Publishing Corp. New York. Segunda Edición (1957).
8. F. Walls y J. Padilla. *Este Boletín*, pág. 35.
9. B. Smith. *Act. Chem. Scand* **13**, 480 (1959).