

Tesis de Posgrado

Nuevos catalizadores para la síntesis de diacetonalcohol

Sadler, Alfredo J.

1951

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:

Sadler, Alfredo J.. (1951). Nuevos catalizadores para la síntesis de diacetonalcohol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0673_Sadler.pdf

Cita tipo Chicago:

Sadler, Alfredo J.. "Nuevos catalizadores para la síntesis de diacetonalcohol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0673_Sadler.pdf

NUEVOS CATALIZADORES PARA LA SINTESIS DE DIACETONALCOHOL

ALFREDO J. SADLER

Tesis presentada ante la Facultad de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires,
para optar al título de Doctor en Química.

Tesis: 673

BUENOS AIRES

1950

Agradezco al Doctor Rafael Labriola, el haber apadrinado esta tesis en el más amplio sentido, guiándome en todo momento con su ilustración y experiencia, haciendo posible la realización del presente trabajo.

Mi gratitud a Atanor, Compañía Nacional para la Industria Química, S.A.M. en cuyo Laboratorio de Investigaciones, recibí los medios y el apoyo necesarios.

I N D I C E :

ANTECEDENTES	1
PROPIEDADES FISICAS	2
PROPIEDADES QUIMICAS	3
METODOS DE OBTENCION Y PRODUCCION	4
METODOS DE DETERMINACION	7
NUEVOS CATALIZADORES PARA LA OBTENCION DEL DIACETON- ALCOHOL.	
a) Descripción y ensayos	8
b) Resultados y conclusiones	12
c) Parte experimental	13
ESTUDIO DE OTROS CATALIZADORES PROPUESTOS EN LA BI- BLIOGRAFIA.	
a) Descripción y ensayos	15
b) Ensayos de cales sodadas en soxhlet	17
c) Ensayos de actividad del catalizador por percolación	17
d) Ensayos sobre la vida del catalizador por percolación	19
e) Producción de Diacetonalcohol por "batches"	20
f) Resultados y conclusiones del estudio de las cales sodadas	23
g) Parte experimental	
I) Preparación de la cal soldada	24
II) Ensayos de cal soldada en soxhlet	26
III) Ensayos de actividad del catali- zador por percolación	31
IV) Ensayos sobre la vida activa del catalizador por percolación	38
RECTIFICACION DE MEZCLAS DE DIACETONALCOHOL-ACETONA.	
a) Descripción y ensayos	44
b) Conclusiones y resultador	46
c) Parte experimental	48
BIBLIOGRAFIA	49

ANTI-CLDLNTES.

La primera referencia sobre diacetonalcohol aparece en un artículo de Heintz de 1879 (1), el cual la obtuvo de la acetona bruta por acción de los álcalis concentrados.

En el año 1900 Koelichen (2) inicia sus publicaciones sobre esta substancia, dando un método de preparación y empleando el diacetonalcohol para estudios de cinética química.

Aparecen con el tiempo mejores métodos para su preparación en el laboratorio, pero recién después de 1920 esta substancia comienza a tener importancia industrial al ser empleada en la elaboración de lacas nitrocelulósicas para interiores.

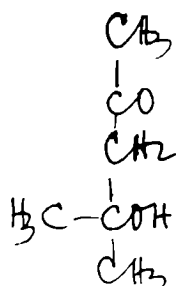
Su aplicación más importante es como fluido hidráulico en los líquidos para frenos de los automóviles modernos.

(1) Heintz, Liebigs Annalen der Chemie, 1879.

(2) Koelichen, Zeitschrift fuer physikalische Chemie, 33, 129, 1900.

PROPIEDADES FISICAS.

4 Hidroxi - 4 Metil - 2 Pentanona.

DIACETONALCOHOL.

Al estado puro el diacetonalcohol es un líquido incoloro de olor agradable que recuerda al de la menta.

Densidad 25/4	0,9306
Punto de Fusión	-54 a -57 °C.
Punto de Ebullición (760 mm Hg)	164 - 166 °C.
Punto de Ebullición (35 mm Hg)	77 - 80 °C.
Indice de refracción D_n	1,42416
Punto de Inflamación	55 °C.
Miscibilidad con agua	Completa.
Miscibilidad con Hidrocarburos	Completa.
Miscibilidad con Aceite de Ricino	Completa.
Azeótropo Diacetonalcohol - Agua	98,8 °C.
87,3 % 12,7 %	
Presión de vapor (20 °C.)	1,47 mm Hg.

PROPIEDADES QUIMICAS.

El diacetonalcohol es estable a la temperatura ambiente, con el tiempo se colorea de amarillo y también sus soluciones presentan este fenómeno.

A la temperatura de ebullición se descompone lentamente en 2 moléculas de acetona o en una molécula de agua y una de óxido de mesitilo.

Calentando el diacetonalcohol con álcalis, se descompone dando acetona e hirviéndolo con acetona y álcalis se forma isoforona.

El diacetonalcohol es muy sensible a los agentes deshidrantes y a los ácidos. Calentando con ácidos pierde fácilmente agua dando óxido de mesitilo.

Con hidroxilamina forma la oxima correspondiente que funde a 57,5 - 58,5 °C.

Los éteres del diacetonalcohol son conocidos y se preparan calentando óxido de mesitilo con el alcohol correspondiente en presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. Estos éteres tienen un olor semejante al aceite de cedro.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN Y PRODUCCIÓN.

Los primeros métodos de obtención consistían en poner en contacto acetona con soluciones concentradas de NaOH ó KOH, separándose el diacetonalcohol por neutralización o decantación del álcali y fraccionando la mezcla por destilación.

Debido a la alta concentración de álcali, estos métodos daban una excesiva cantidad de productos secundarios, buscándose entonces procedimientos que dieran diacetonalcohol como único producto de condensación de la acetona.

Se disminuyó la cantidad de álcali empleado, llegando a usar cantidades muy pequeñas. Además se utilizaron como catalizadores de la condensación : alcoholatos de metales alcalinos, hidróxidos y óxidos de los metales alcalinos y alcalinos térreos y mezclas de estos óxidos e hidróxidos. Generalmente se ubicaba el catalizador en el cartucho de un aparato soxhlet y se hacía hervir acetona sobre un bañomaría. En el balón se acumulaba el diacetonalcohol y se continuaba hasta que la mezcla dejase de hervir. Se alcanzaba un 65 - 70 % de diacetonalcohol en un tiempo bastante largo. El diacetonalcohol era separado de la mezcla por destilación fraccionada a presión reducida.

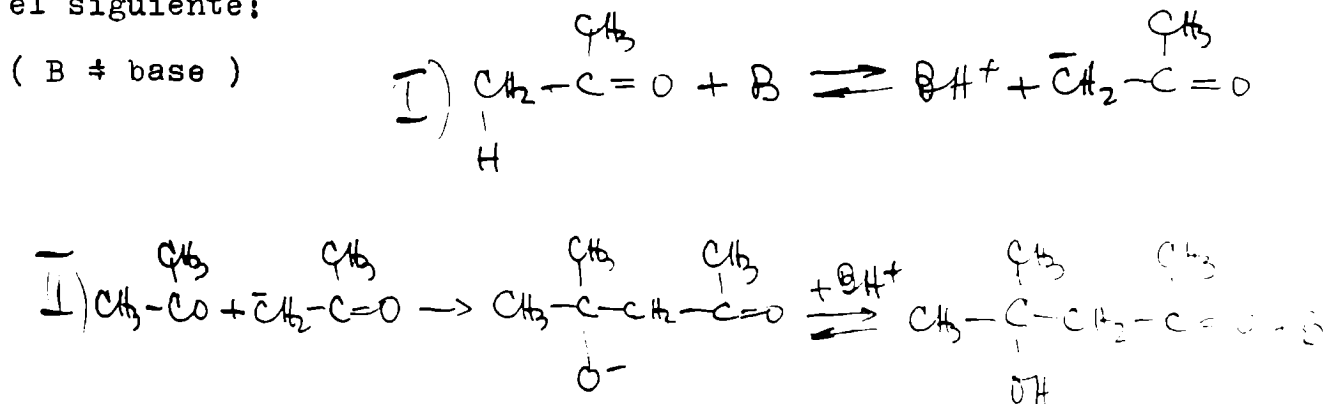
Otro método consistía en agitar el catalizador pulverizado con acetona, filtrando luego y recuperando el diacetonalcohol por destilación.

La reacción de condensación de la acetona a diacetonalcohol

alcanza un equilibrio bien definido para cada temperatura. Siendo la reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza a mayores conversiones, cuanto más baja es la temperatura de reacción. Todos los métodos de obtención en forma discontinua se efectúan a la mínima temperatura posible. Los procedimientos que emplean un aparato de tipo soxhlet, presentan como desventajas la de trabajar con acetona próxima a su temperatura de ebullición, siempre que no se utilice un complicado y costoso sistema de enfriamiento en la zona del contacto catalizador - acetona.

La condensación de dos moléculas de acetona mediante la acción catalítica de una base, cae dentro de un conjunto de reacciones bien conocidas : condensación aldólica, reacción de Claisen, reacción de Perkin, de Knoevenagel, cuyo mecanismo ha sido estudiado por numerosos autores. (1)

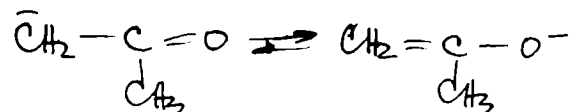
De acuerdo a los puntos de vista de Arndt y Eistert o aquellos de Hauser y Breslow (2) el mecanismo de la condensación es el siguiente:



(1) Arndt und Eistert, Ber. 69, 2381, (1936).

(2) Hauser and Breslow, J. Am. Chem. Soc. 61, 793, (1939).
J. Am. Chem. Soc. 62, 593, 2611, 2389 (1940)

En la ecuación (I) la acción inductora negativa del carbonilo favorece la separación de un protón, frente al aceptor básico. Desde que el anión posee un aumento de resonancia,



actúa a su vez como una impulsora en este sentido. Este anión fuertemente nucleofílico, promueve un centro de polaridad positiva en otra molécula de acetona por un desplazamiento mesomérico de un par electrónico del carbonilo provocando la condensación. Finalmente el retorno del protón, estabiliza el diacetonalcohol, volviendo el catalizador al ciclo.

La formación de diacetonalcohol es una reacción de segundo orden, siendo la ecuación II la que determina el orden de la reacción. De ser una reacción de primer orden, la disociación (I) debería determinar el orden de la misma y tendría oportunidad de combinarse con deuterio cuando la reacción se cumpliera en presencia de agua pesada.

MÉTODOS DE DETERMINACION.

La totalidad de los trabajos sobre diacetonalcohol que se encuentran en la bibliografía, emplean métodos físicos para su determinación. La función carbonílica fácilmente identificable por vía química, no es determinable en mezclas con acetona.

En algunos trabajos se aplica un método que consiste en medir el aumento de volumen que sufren las mezclas de acetona - diacetonalcohol al descomponerse este último (1). En otros se mide el índice de refracción de las referidas mezclas(2).

Para el presente trabajo se han ensayado algunos métodos de determinación por vía química. Se probó deshidratar el diacetonalcohol con diversos agentes en las más variadas condiciones. Ninguno de los ensayos fué exitoso ya que las deshidrataciones no eran cuantitativas ni se alcanzaban equilibrios bien definidos.

La determinación del contenido en diacetonalcohol, de los líquidos obtenidos en el presente trabajo, ha sido hecha por densidad. Los resultados logrados se confirmaron en forma enteramente satisfactoria mediante los ensayos de destilación realizados.

(1) Koelichen, Akerloef, La Mer et al.

(2) Miller and Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc. 53, 3217 - 24.

NUEVOS CATALIZADORES PARA LA OBTENCION DE DIACETONALCOHOL.a) Descripción y ensayos.

En la obtención de diacetonalcohol se tiende a encontrar métodos que permiten llegar rápidamente a la concentración de equilibrio para la temperatura elegida. La velocidad de condensación debería depender directamente de la superficie de contacto entre acetona y catalizador, lógico es entonces que se hayan buscado catalizadores solubles en acetona para llevar el contacto al máximo. En la bibliografía se mencionan los alcoholatos de metales alcalinos, los cuales llevan la condensación al mismo límite, aunque en menor tiempo, con respecto a la concentración equivalente de solución acuosa del hidróxido alcalino (1).

El catalizador ensayado en este trabajo pertenece al grupo de los amonios cuaternarios. Estos últimos son bases cuya actividad se iguala a la de los hidróxidos alcalinos, siendo algo solubles en acetona. Las experiencias se realizaron con hidróxido de tetrametilamonio y con hidróxido de metiltrietilamonio.

Gracias a las indicaciones de la bibliografía (2) y a los ensayos orientativos previos con NaOH, se dedujo que las concentraciones óptimas de este compuesto como agente condensante estaban entre 0,1 - 0,01 % en peso sobre la acetona.

Se decidió entonces efectuar tres series de ensayos, en los que se agregarían a la acetona amonio cuaternario equivalente a 0,1 ; 0,05 y 0,01 % de NaOH.

(1) Pat. Francesa 703.889, Soc.An. des Distilleries des Deux Sèvres

(2) U.S.P. 1.937.272 Henry Guinot

Se dispusieron 8 frascos por serie y por hidróxido de amonio. Las experiencias se realizaron a 7°C con 100 g de acetona por frasco. A determinado intervalo se midió la densidad, desechando la muestra correspondiente.

PRIMERA SERIE.

$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ equivalente a 0,01 % NaOH			$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NOH}$ equivalente a 0,01 % NaOH		
Horas transcurridas	Densidad a 25°C	% Diacetonalcohol	Horas transcurridas	Densidad a 25°C	% Diacetonalcohol
0	0,788	0	0	0,788	0
1	0,791	2	1	0,792	2,2
2	0,794	4	2	0,794	4
3	0,794	4	3	0,795	5
4	0,794	4	5	0,795	5
6	0,794	4	6,5	0,795	5
11	0,794	4	10,5	0,795	5
27,5	0,798	6,8	27	0,799	7,5
53,5	0,802	9,5	53	0,799	7,5

A esta tabla corresponde el gráfico N° 1.

SEGUNDA SERIE. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ equivalente a 0,05 % NaOH.

Horas transcurridas	Densidad a 25°C	Densidad corregida	% de Diaceton alcohol
0	0,794	0,787	0
1	0,8035	0,965	5,5
2	0,806	0,799	7,5
3,25	0,806	0,799	7,5
24	0,811	0,804	10,8
49	0,812	0,805	11,5
169	0,820	0,813	16,5

 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NOH}$ equivalente a 0,05 % NaOH.

Horas transcurridas	Densidad a 25°C	Densidad corregida	% de Diaceton alcohol
0	0,794	0,787	0
1	0,807	0,800	8
2	0,807	0,800	8
3,25	0,806	0,799	7,5
24	0,810	0,803	10
49	0,810	0,803	10
169	0,820	0,813	16,5

A esta tabla corresponde el gráfico N° 2.

TERCERA SERIE. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ equivalente a 0,1 % NaOH.

Horas trans-curridas.	Densidad 25 °C.	Densidad corregida	% de Diacetonolcohol.
0	0,796	0,787	0
1	0,806	0,797	6
2	0,810	0,801	8,8
3	0,813	0,804	10,8
4	0,815	0,806	12
5	0,816	0,807	12,5
24,5	0,8195	0,8105	15
120,5	0,822	0,813	16,5

 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NOH}$ equivalente a 0,1 % NaOH.

Horas trans-curridas	Densidad 25 °C.	Densidad corregida	% de Diacetonolcohol
0	0,796	0,787	0
1	0,809	0,800	8
2	0,810	0,801	8,8
3	0,813	0,804	10,8
4	0,813	0,804	10,8
5	0,815	0,806	12
24,5	0,8195	0,8105	15
120,5	0,822	0,813	16,5

A esta tabla corresponde el gráfico N° 3.

b) Resultados y conclusiones.

Comparando los tres ensayos puede desprenderse lo siguiente: los amonios cuaternarios tienen una buena conversión inicial, alcanzándose prácticamente el equilibrio correspondiente a una determinada temperatura y concentración de catalizador, después de 5 horas de iniciada la reacción. posteriormente la concentración de diacetonalcohol aumenta con mucha lentitud.

En la tercera serie de ensayos se observó, al agregar el catalizador, la formación de un precipitado oleoso, correspondiendo seguramente a la saturación de la solución con amonio cuaternario.

Debido a ser productos costosos los amonios cuaternarios no poseen ventajas apreciables frente a otros catalizadores sólidos, cuya eliminación una vez terminada la reacción es mucho más sencilla.

c) Parte experimental.

Preparación de los amonios cuaternarios : como materia prima se emplearon dos aminas terciarias alifáticas : la trimetilamina y la trietilamina. Ambas se trataron con yoduro de metilo para transformarlas en el yoduro de tetrametilamonio y el yoduro de metiltriethylamonio respectivamente. Estas sales de amonio se obtuvieron en forma cristalina de sus soluciones acetónicas y luego fueron secadas. Para transformarlas en el hidróxido correspondiente se pusieron en contacto con óxido de plata húmedo, obteniéndose finalmente soluciones acuosas concentradas de hidróxido de tetrametilamonio y de hidróxido de metiltriethylamonio, cuya concentración se determinó volumétricamente.

Primera serie : se disponía de las siguientes soluciones acuosas :

hidróxido de tetrametilamonio	0,081 g/cm ³
hidróxido de metiltriethylamonio	0,16 g/cm ³

Se deseaba agregar el equivalente de 0,01 % de NaOH.

40 g NaOH	-----	17 g OH ⁻
0,01 g NaOH	-----	x " "

$$x = 0,0042 \text{ g OH}^- = 0,005 \text{ g OH}^-$$

17 g OH ⁻	-----	91 g (CH ₃) ₄ NOH
0,05 "	-----	x " "

$$x = 0,0267 \text{ g (CH}_3)_4\text{NOH}$$

$$0,081 \text{ g } (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \text{ ----- } 1 \text{ cm}^3$$

$$0,0267 \text{ " " ----- } x \text{ "}$$

$$x = 0,33 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g acetona}$$

Realizando el cálculo en forma similar para el hidróxido de metiltraetilamonio se llega al resultado de $0,245 \text{ cm}^3$ de solución por 100 g de acetona.

En 16 frascos caramelados se midieron 100 g de acetona, dejándolos luego 12 horas a 7°C , temperatura a la cual debía realizarse la experiencia. En 8 de los frascos se pipetearon $0,33 \text{ cm}^3$ de solución de hidróxido de tetrametilamonio y en los restantes ocho se agregaron $0,245 \text{ cm}^3$ de solución de hidróxido de metiltri-etilamonio. Inmediatamente se volvieron a dejar a 7°C . La densidad de la acetona pura empleada fué de $0,787$ a 25°C .

Segunda serie: esta serie fué realizada a 7°C disponiendo 6 frascos por cada amonio cuaternario. Se empleó en las dos series el equivalente en amonio cuaternario de $0,05 \%$ de NaOH. La densidad de la acetona pura fué de $0,787$, mientras que la densidad de un blanco tomado momentos después de haber agregado la solución acuosa del amonio cuaternario, fué de $0,794$ a 25°C . Por lo tanto las densidades determinadas debieron corregirse en $0,007$ unidades.

Tercera serie: esta serie también se realizó a 7°C disponiendo 7 frascos por cada amonio cuaternario y midiendo en cada uno de ellos el equivalente en amonio cuaternario a $0,1 \%$ NaOH. La densidad de la acetona fué de $0,787$ mientras que la de un blanco tomado momentos después del agregado de la solución acuosa fué de $0,796$. Las densidades debieron corregirse en $0,009$ unidades.

ESTUDIO DE OTROS CATALIZADORES PROPUESTOS EN LA BIBLIOGRAFIA.

a) Descripción y ensayos.

En el laboratorio es bastante empleado, para la preparación del diacetonalcohol, el método descrito en el primer tomo del Organic Synthesis (1). Consiste en cargar el cartucho de un soxhlet con hidróxido de bario anhidro y hacer pasar a reflujo acetona a través de él. Luego de 100 - 120 horas de reflujo se obtienen con versiones de alrededor de 70 % de diacetonalcohol. La separación de la mezcla acetona - diacetonalcohol se efectúa por destilación fraccionada, siendo bastante larga y engorrosa.

Se orientaron los ensayos a la búsqueda de un catalizador más activo y un mejor método de separación del compuesto obtenido.

En la bibliografía se encuentran indicados, en forma de patentes (1), algunos catalizadores formados por óxidos e hidróxidos metálicos alcalino y alcalino térreos unidos mediante un ligante adecuado. El único material con estas características, que se encuentra en cualquier laboratorio, es la cal sodada. Esta se compone fundamentalmente de :

Ca(OH) ₂	70 %
NaOH	5 %
H ₂ O	15 %
Cemento	10 %

Se inician los ensayos con una cal sodada de la casa Baker siendo los resultados satisfactorios. Luego se prepararon calces

(1) Organic Synthesis, Collective Volume I

(2) Brit. Pat. 504.337 , Mc Allister and Bullard.

sedadas específicamente para catalizador de condensación. En los catalizadores así preparados se determinó: capacidad de producción, actividad y vida.

Faltaba aun resolver el problema de la separación de la mezcla acetona - diacetonalcohol y la obtención del diacetonalcohol puro.

En la bibliografía se encontraron mencionados azeótropes del diacetonalcohol y de la acetona, cuyas propiedades se aprovecharon para purificar el diacetonalcohol.

	%	%	Punto de ebullición
Diacetonalcohol - agua	87,3	12,7	98,8 °C
Acetona - n hexano	59	41	49,8 °C
Acetona - n pentano	20	80	32 °C

En el transcurso de las experiencias realizadas al efecto, se encontró que un corte de nafta que destila entre 60 - 85 °C cumple con todos los requisitos, proveyendo los azeótropes necesarios para la eliminación de la acetona y la purificación del diacetonalcohol.

Definiciones:

En la bibliografía química se emplean varias definiciones de Space velocity, habiéndose aceptado para esta tesis las indicadas por B.S. Greenfelder en 1945.(1)

Volumen del catalizador, es el volumen total de los granos de catalizador, bien asentados, medidos en una probeta de 50 ml.

LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) : Es el caudal de acetona por litro de catalizador por hora.

(1). B.S. Greenfelder , Ind.Eng.Chem. 37, 514, (1945).

b) Ensayos de calces sodadas en soxhlet; Todas las experiencias en soxhlet se realizaron en forma similar. En el balón se cargaron 500 cm³ de acetona y se armó el aparato sobre un bañomaría. A partir de un cierto número de horas se interrumpió el reflujo dejando enfriar, llevando a volumen nuevamente y determinando la densidad. Se dió por terminado el ensayo cuando el líquido en el balón prácticamente dejaba de hervir.

Resultados.

Nº. de experiencias realizadas	Catalizador	Total de horas de reflujo.	Diaceton-alcohol producido grmos.	Producción horaria de diaceton-alcohol-Gramos.
5	Cal sodada Baker.	89	977	10,8
3	Cal sodada Baker.	48	846	17,5
2	Cal sodada producción nacional.	48	510	10
4	Ba(OH) ₂	105	525	5
6	Tipo Nº 3	153	1594	10,4

c) Ensayos de actividad del catalizador por percolación.

Durante el transcurso de los ensayos de catalizadores en soxhlet se pensó en una forma más práctica y rápida de medir la capacidad de condensación de éstos. Se sabía además que a temperaturas más bajas correspondían mejores equilibrios entre diaceton-alcohol y acetona. En el laboratorio resulta engorroso adaptarle refrigeración a un soxhlet y por lo tanto en los ensayos de la

serie anterior la acetona estaba casi en su punto de ebullición al entrar en contacto con el catalizador.

Para determinar el poder de condensación de los catalizadores en contacto con un flujo continuo de acetona, manteniendo el conjunto cerca de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, se construyó el percolador reproducido en el dibujo N^o 1.

Por la camisa de este percolador se hacía circular agua enfriada a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, alcanzando la acetona del interior del aparato unos $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó menos.

El flujo de acetona se regulaba por medio de la llave esmerilada de la parte inferior del percolador a una presión constante.

Las experiencias se realizaron en la forma siguiente: una vez determinado el peso de 100 ml de catalizador se llenaba la columna de percolación. El depósito de acetona se cargaba con acetona pura y se ponía en marcha la bomba de circulación del líquido refrigerante. Se llenaba con acetona la columna de percolación y se comenzaba la operación regulando la salida de acetona con la llave inferior. El eluido era recogido en una probeta y se determinaba el tiempo necesario para recoger un volumen dado. Una vez regulado para una determinada velocidad se recogían 200 ml en una probeta anotando el tiempo necesario para eluirlos. Estos 200 ml se secaban sobre CaCl_2 y se determinaba su densidad. Para cambiar de velocidad de percolación entre cada fracción de 200 ml, se recogía una intermedia de 50 ml durante cuya elución se alcanzaba la nueva velocidad por regulación con la llave inferior.

Con este método se determinó la actividad de tales sodas de Baker, de origen nacional y las preparadas en el laboratorio.

d) Ensayos sobre vida de catalizador por percolación: durante los ensayos de actividad de catalizadores por percolación se determinó que había una "Liquid hourly space velocity" de actividad máxima y que ésta era alrededor de los 5 l h/l cat.

Para ensayar entonces la vida activa de cada catalizador se cargaban 100 ml del mismo en el aparato y se percolaba acetona a una velocidad próxima de 5 l h/l cat. Las densidades, y por su intermedio las concentraciones de diacetonalcohol, se determinaban por fracciones de 500 ml percolados. Se seguía percolando hasta que la acetona pasaba por el catalizador sin variar su densidad, dándolo entonces por agotado.

Se determinó la vida de un catalizador Baker, de otro de origen nacional y del tipo N° 3 preparado en el laboratorio.

También se ensayó reactivar el catalizador agotado, haciendo pasar por el aparato una solución de NaOH conc. El tipo N° 3 pudo reactivarse mientras que el catalizador de origen nacional permaneció definitivamente inactivo, una vez agotado.

Resultados.

Catalizador	Baker	Tipo Nº3.	Producción nacional	Tipo Nº3.
Total de tiempo de percolación	18	21,5	14	27,2
Total de líquido percolado ml	8050	9,100	6,400	14,100
Densidad promedio	0,800	0,800	0,800	0,800
Título en diacetonalcohol % promedio	7,45	6,6	7,6	6,7
"Liquid hourly space velocity"	4,53	5,74	4,75	5,28
Total de diacetonalcohol producido	546	460	390	752
Producción por hora/l cat promedio	304	285	278	277

e) Producción de diacetonalcohol por "Batches": se pensó también poner en contacto el catalizador pulverizado con la acetona y agitar el sistema. Se quería determinar la velocidad con la cual se alcanzaba el equilibrio y también la concentración en el equilibrio para la temperatura elegida.

Se hicieron cuatro experiencias con diversos catalizadores y a diversas temperaturas.

Se dispuso un balón con agitador en un baño de temperatura constante cargándose la acetona con el 10% en peso de catalizador. A intervalos determinados se paró la agitación, tomó una muestra, filtró y determinó la densidad a 25 °C.

Primera experiencia;

Catalizador de origen nacional, seco y pulverizado.

Temperatura de reacción: se comenzó en 3°C y se llegó a 2°C.

Tiempo del origen minutos	Densidad a 25°C	Título en Diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido. g
30	0,799	9,5	121
60	0,799	9,5	121
120	0,803	10	129
240	0,810	15	195
360	0,815	18	250
460	0,815	18	250

En 5 horas se había producido el 80 % del máximo y en 6 horas se llegó hasta el equilibrio.

Segunda experiencia ;

Catalizador Tipo N° 3, seco y pulverizado.

Temperatura de reacción : 1 °C.

Tiempo del origen minutos	Densidad a 25 °C	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g
30	0,790	2	25
60	0,795	3,5	45
120	0,795	5	65
240	0,804	11	142
300	0,805	11,5	148
420	0,809	14	195

En 5 horas se había alcanzado el 75 % del máximo, llegándose al equilibrio en 7 horas.

Tercera experiencia :

Catalizador de origen nacional, seco y pulverizado.

Temperatura de reacción :-12 a -14 ºC.

Tiempo del origen minutos	Densidad a 25 ºC	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g
30	0,790	2	25
90	0,795	5	45
150	0,801	9	115
270	0,8045	11	142
390	0,807	13	168
510	0,811	15	195
570	0,815	18	250

En este punto se interrumpió la experiencia siguiendo 12 horas más tarde a la misma temperatura y agitando otros 240 minutos sin poder hacer variar el equilibrio.

f) Resultados y conclusiones del estudio de las calces sodadas.

Empleando cal sodada como agente de condensación de la acetona a diacetonalcohol en un aparato soxhlet se disminuye el tiempo necesario para alcanzar una cierta conversión, siendo este tiempo la mitad o la tercera parte del requerido trabajando con hidróxido de bario.

Operando a baja temperatura y percolando la acetona a través de una columna de cal sodada con una "Liquid hourly space velocity" de 5 l H/l cat. se obtienen entre 260 - 280 g de diacetonalcohol por litro de catalizador y hora.

Por este método un litro de catalizador puede llegar a producir entre 4,5 - 7,5 kg de diacetonalcohol antes de agotarse.

Para poder emplear el método por percolación, la acetona debe estar rigurosamente anhidra ya que el agua impide la condensación a diacetonalcohol.

El método consistente en agitar acetona con el catalizador pulverizado y a temperaturas entre 0 - 5 °C permite producir entre 180 - 220 g de diacetonalcohol por hora y kg de catalizador.

g) Parte experimental.

I) Preparación de la Cal Sodada; la cal sodada para fines medicinales presenta otras características de las que debe poseer la que se emplea como agente de condensación catalítico. En la primera debe cuidarse especialmente el poder de absorción de CO₂, mientras que en la última se busca una buena resistencia mecánica y poder de conversión. La capacidad de absorción de CO₂ conserva un ligero paralelo con el poder de conversión de una cal so dada. En la empleada como catalizador se agrega un porcentaje mayor de cemento para aumentar la resistencia mecánica del producto.

Para preparar la cal sodada se pesan las cantidades de cal, cemento y tierra fullèr y se mezclan en un recipiente adecuado. El NaOH necesario se disuelve en una cantidad de agua que representa el 30 % en peso de los sólidos. Con la solución se amasan los sólidos hasta obtener una masa plástica pero no fluída. En ca so necesario se agrega más agua a la masa. Esta se dispone en capas de hasta dos centímetros, sobre un tejido metálico y se la deja por un mínimo de 48 horas en un lugar seco, resguardado del vien to y de los gases del laboratorio, para permitir el fraguado. Lue go se seca en estufas a temperaturas entre 70 - 80 °C. La torta obtenida se quiebra y muele a los tamaños deseados.

En los ensayos realizados se emplearon los tamices siguientes:

Tamiz Tyler	8 - 10
y Tamiz Tyler	10 - 30.

Para los ensayos de condensación de diacetonalcohol, se prepararon 3 tipos de cal sodada.

	Tipo N° 1	Tipo N° 2	Tipo N° 3
Composición	%	%	%
NaOH	3	5	8
Cemento	14	12	9
Tierra fuller	3	3	3
Ca(OH) ₂	65	65	65
H ₂ O (previsto)	15	15	15
	<hr/> 100	<hr/> 100	<hr/> 100

Como controles se prepararon además los tipos 4 y 5.

El primero de ellos sin NaOH para evidenciar su acción y el segundo sin cemento para determinar su influencia sobre la resistencia mecánica del material.

	Tipo N° 4	Tipo N° 5
Composición	%	%
NaOH	-	5
Ca(OH) ₂	73	77
Cemento	9	-
Tierra fuller	3	3
H ₂ O (previsto)	15	15
	<hr/> 100	<hr/> 100

II) Ensayos de cal sodada en soxhlet.

Primer ensayo:

Cal sodada Baker : malla 8.

Carga en el soxhlet : 40 g.

Objeto de la experiencia : determinación de la vida del catalizador.

Total de horas : 89

Total de diacetonalcohol producido : 977 g

Corresponde gráfico N° 4.

Número de experiencia : 5.

Nro. de la experiencia	Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25 °C	Título % de diacetonalcohol.	Gramos de diacetonalcohol obtenidos.
1	6,5	0,847	39	
	12	0,870	55	278 g
	18	0,882	63	
2	8	0,830	28	
	11	0,854	43	196 g
	14	0,857	46	
3	7,75	0,833	30	
	15,75	0,862	50	216 g
4	6	0,810	13	
	14	0,850	41	
	22	0,866	53	216 g
	25	0,862	50	
5	8	0,808	13	
	16	0,814	17,5	71 g

La cal sodada del ensayo anterior fué sometida a una temperatura de 800 °C durante 30 minutos. Vuelta a enfriar conserva perfectamente el estado de agregación anterior y vuelve a cargarse en el soxhlet.

Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g
8	0,824	24	125 g
16	0,834	30	

A las 16 horas de percolación, el catalizador queda totalmente pulverizado haciéndose imposible la prosecución de la experiencia.

Segundo ensayo:

Cal sodada Baker : malla 8.

Carga en el soxhlet : 40 g

Objeto de la experiencia : determinación de la vida del catalizador.

Número de experiencia : 3.

Total de hora de percolación : 48.

Total de diacetonalcohol producido: 846 g.

Número de la experiencia.	Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25°C	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g.
1	8	0,840	35	
	16	0,885	65	288
2	8	0,853	57	
	16	0,890	67	300
3	8	0,845	38	
	16	0,875	59	258

Corresponde al gráfico N° 5.

Tercer ensayo:

Cal sodada de producción nacional; malla 12.

Carga en el soxhlet : 51 g.

Objeto de la experiencia ; determinación de la vida del catalizador.

Número de experiencia ; 2.

Total de horas de percolación ; 48.

Total de diacetonalcohol producido; 510 g. .

Número de la experiencia.	Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25 °C	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g.
1	8	0,833	30	
	16	0,863	50	
	24	0,880	62	275
2	8	0,824	24	
	16	0,848	40	
	24	0,868	54	235

Corresponde al gráfico N° 6.

Cuarto ensayo.Ba(OH)₂ cristalizado.

Carga en el soxhlet ; 32 g .

Objeto de la experiencia ; comparación con cal sodada.

Número de experiencia ; 4.

Total de horas de percolación ; 105 .

Total de diacetonalcohol producido ; 525 g.

Número de la experiencia.	Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	Diacetonalcohol producido g.
1	3	0,800	8	
	11	0,831	28	
	19	0,850	41	172
2	8	0,828	27	
	16	0,860	48	211
3	8	0,832	29	
	16	0,812	16	65
4	8	0,813	17	
	16	0,816	19	77

Durante la última experiencia el material se deshace en forma pulverulenta y no permite proseguir la experiencia.

Corresponde al gráfico N° 7.

Quinto ensayo:

Cal sodada tipo N° 3, entre tamices 8 y 20.

Carga en el soxhlet : 45 g.

Número de experiencias ; 6.

Total de horas de percolación : 153 .

Total de diacetonalcohol producido : 1.594 g.

Número de la experiencia.	Horas de ebullición acumulativas	Densidad a 25°C	Título en diacetonalcohol %	Diaceton alcohol producido g.
1	7	0,827	26	
	15	0,852	42,5	
	19	0,857	46	
	27	0,880	62	272
2	7	0,840	34	
	15	0,872	57	
	18	0,874	58	254
3	8	0,828	26,5	
	16	0,856	46	
	24	0,876	59	
	27	0,880	62	272
4	11	0,846	38,5	
	14	0,852	42,5	
	22	0,874	58	
	30	0,878	60,5	266
5	8	0,835	31,5	
	16	0,868	54	
	24	0,877	60	264

6	11	0,848	30	
	19	0,868	54	
	27	0,878	60,5	266

El catalizador continúa activo.

III) Ensayo de actividad del catalizador por percolación.

Primer ensayo:

Cal sodada Baker, malla 8, 100 ml = 64 g .

Corresponde ~~Nº~~ 1 del gráfico Nº 8 .

Número del ensayo	Tiempo para recoger 200 ml. Minutos.	Densidad a 25 °C	Título en diacetonalcohol-%	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat./ hora. g
1	8	0,789	1	15	118
2	14	0,790	2	8,58	176
3	20	0,801	8,5	6	406
4	24	0,804	11	5	442
5	37	0,804	11	3,25	288
6	46	0,804	11	2,60	230

Segundo ensayo.

Cal sodada de industrias nacional, malla 2000 ; 100ml = 72 g

Número del ensayo	Tiempo para recoger 200 ml. Minutos.	Densidad a 25 °C	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por l cat./ hora.g
1	7	0,796	5	17,20	632
2	9	0,801	9	6,35	456
3	14	0,8035	10	4,28	344
4	51	0,802	9,6	2,36	170
5	13,5	0,801	9	8,60	620

Tercer ensayo.

Cal sodada de industrias nacional, mayor que malla 310 ;

100 ml = 72 g.

Corresponde a curva N° 2, gráfico N° 8.

Número del ensayo	Tiempo para recoger 200 ml Minutos	Densidad a 25 °C	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por l cat./ hora.g
1	8	0,802	9	16	108
2	19	0,804	11	6,32	560
3	25	0,8025	9,5	4,80	363
4	43	0,801	8,5	2,80	190

Cuarto ensayo.

OCa granulado, título = 94 % OCa.

Malla 800 ; 100 ml = 80 g.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml - Minutos.	Densidad 25 °C.	Diaceton alcohol %	LHSV	Diaceton alcohol producido por 1 cat / h.
1	21	0,788	0	5,7	0
2	34	0,7875	0	3,5	0
3	89	0,787	0	1,35	0

Quinto ensayo.

Cal sodada tipo N° 1.

Malla 8 - 10 Tyler; 100 ml = 77 g.

Corresponde curva N° 3, gráfico N° 8.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml - Minutos.	Densidad 25 °C.	Diaceton alcohol %	LHSV	Diaceton alcohol producido por 1 cat / h.
1	17	0,794	4	7,06	224
2	21	0,798	7	5,72	319
3	28	0,801	9	4,28	309
4	44	0,8045	11	2,73	242
5	173	0,813	17	0,695	84,6

Sexto ensayo.

Cal sodada Tipo N° 2.

Malla 8 - 10 Tyler; 100 ml = 80g.

Corresponde a N° 4, gráfico N° 8.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml-Minutos.	Densidad a 25°C	Título Diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producida por 1 cat/h.
1	19,5	0,795	5	6,15	245
2	22	0,800	8	5,45	348
3	29	0,8035	10	4,14	332
4	68	0,807	13	1,76	115
5	129	0,802	9	0,93	67,3

Séptimo ensayo.

Cal sodada. Tipo N° 3.

Malla 8 - 10 Tyler, 100 ml = 75 g.

Corresponde a curva N° 5, gráfico N° 8.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml-Minutos.	Densidad a 25 °C	Título diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat /h.
1	14	0,792	3	8,57	238
2	19	0,798	7	6,32	352
3	32	0,805	11,5	3,97	368
4	38,5	0,802	10	3,12	250
5	65	0,812	16	1,85	240
6	109	0,807	13	1,1	114

Octavo ensayo.

Cal sodada Tipo N° 4.

Malla 8 - 10 Tyler, 100 ml = 67 g.

Corresponde a curva N° 6, gráfico N° 8.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml-Minutos	Densidad a 25 °C.	Título Diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat/h.g
1	14	0,793	3,5	8,57	238
2	20,5	0,794	4,5	6,00	214
3	50,5	0,798	7	2,38	132
4	132	0,803	10	0,91	73
5	77	0,798	7	1,56	87
6	216	0,812	16	0,55	71,5

Noveno ensayo.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml-minutos.	Densidad a 25 °C.	Título diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat/h.g
1	13	0,793	3,8	9,24	276
2	27,5	0,800	8	4,36	279
3	58	0,8075	13	2,07	217
4	114,5	0,813	16,5	1,05	140
5	122,5	0,814	17,5	0,85	118

Para determinar la influencia de la humedad sobre la condensación en la superficie del catalizador, se realizó una experiencia haciendo percolar acetona de 95 % + 5 % de H₂O a través de un catalizador de origen nacional. En ninguno de las experiencias realizadas con varias "Liquid Hourly Space Velocity" fué observado un aumento de la densidad. No se produjo condensación de acetona a diacetonalcohol.

Para determinar la influencia del tamaño de las partículas, y de la humedad del catalizador, se realizaron las siguientes experiencias con el catalizador tipo N° 3.

Décimo ensayo.

Cal sodada: Tipo Nro. 3.

Malla 10 - 30 Tyler, 11 % H₂O.

Corresponde a curva N° 7, gráfico N° 8.

Número de ensayo.	Tiempo para recoger 200 ml- <u>Minutos.</u>	Densidad 25°C.	Titulo en diacetonalcohol. %	LHSV	Diacetonalcohol producido por l cat/h.- g.
1	14,5	0,794	4,5	8,3	295
2	21,5	0,8025	10	5,7	460
3	36	0,808	13,5	3,4	365
4	54	0,806	12	2,2	215
5	84	0,802	10	1,4	150
6	6	0,795	5	20	100

Décimo-primer ensayo.

Cal sodada : tipo N° 3.

Malla 8 - 10 Tyler, 11 % H₂O.

Número de Ensayo	Tiempo para recoger 200 ml- Minutos.	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat/ h - g .
1	9	0,791	2,5	13,3	264
2	27,5	0,799	7,5	4,36	262
3	19	0,800	8	6,31	405
4	50	0,808	13,5	2,4	260
5	36	0,805	11,5	3,32	310
6	70	0,806	12	1,72	166

Décimo segundo ensayo:

Cal sodada : Tipo N° 3.

Malla 8 -120 Tyler; 18 % H₂O.

Número de ensayo	Tiempo para recoger 200 ml-Minutos.	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Diacetonalcohol producido por 1 cat / h . g.
1	12,5	0,793	3,5	9,6	266
2	6	0,796	5,5	20	875
3	15,5	0,799	7,5	7,15	465
4	23,5	0,803	10	5,1	410
5	58	0,8085	14	2,06	232
6	47	0,809	14,6	2,56	300

Décimo tercer ensayo:

Cal sodada : Tipo N ° 3.

Malla 8 - 10 Tyler; 18 % H₂O.

Número de ensayo	Tiempo para recoger 200 ml. Minutos	Densidad @ 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	LSHV	Diacetonalcohol producido por 1 cat / h. g.
1	12	0,788	1	10	79
2	19	0,792	3	6,3	150
3	31,5	0,796	5,5	3,8	167
4	46	0,801	9	2,6	185
5	79	0,8075	13	0,807	90

IV) ENSAYO SOBRE LA VIDA ACTIVA DE CATALIZADOR POR PERCOLACION.

Primer ensayo: Cal sodada Baker.

Malla 8.

100 ml. = 64 g.

Total de tiempo de percolación: 18 horas.

Total de líquido percolado: 8.050 ml.

Densidad promedio: 0,800

Título de Diacetonalcohol %

promedio: 7,45

Liquid Hourly Space Velocity 4,53

Total de Diacetonalcohol produ-

cido 546 g

Producción por hora / 1 cat

promedio: 304 g

Nº. de la experiencia	Tiempo para recoger 500 ml.Minutos.	Densidad a 25 º C.	Título de diacetom-alcohol %	LHSV	Gramos de diacetom-alcohol producido
-----------------------	-------------------------------------	--------------------	------------------------------	------	--------------------------------------

Ensayo de actividad	211=1650cm ³	0,802	6,8	4,82	112
1	65	0,801	9	4,62	36
2	51	0,800	8	5,79	32
3	68	0,800	8	5,41	32
4	71	0,7985	8	4,22	32
F.I.	27=200cm ³	0,801	9	4,45	36
5	68	0,803	10	4,42	40
6	58	0,804	11	5,18	44
7	63	0,802	9,5	4,78	38
8	74	0,8015	9,5	4,05	38
9	63	0,801	9	4,78	36
10	72	0,800	8	4,17	32
F.I.	57=200cm ³	0,800	8	3,25	32
11	70	0,794	4	4,30	16
12	80	0,790	2	3,75	10

F.I. = fracción intermedia

Segundo ensayo:

Catalizador: Tipo N° 3. 11% H₂O.

Tamiz: 10 -30.

75 ml. = 42 g.

Total de tiempo de percolación : 21,5 h

Total del líquido percolado; 9,100 ml

Densidad promedio: 0,800

Título en diacetonalcohol % promedio:	6,6
Liquid Hourly Space Velocity:	5,74
Total de diacetonalcohol producido:	460 g
Producción por hora/ 1 cat promedio:	285 g

Número de la experiencia.	Tiempo para recoger 500 ml. Minutos.	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Gramos de diacetonalcohol producidos.
1	63	0,796	5,5	6,40	22
2	60	0,798	7	6,65	28
3	60	0,797	7	6,65	28
4	72	0,800	8	5,55	32
5	61	0,803	10	6,55	40
F.I.	32=200cm ³	0,803	10	5,00	16
6	93	0,802	9,5	4,30	38
7	72	0,802	9,5	5,65	38
F.I.	34=200cm ³	0,803	10	4,70	16
8	64	0,797	7	6,25	28
9	65	0,795	5	6,30	20
10	93	0,797	7	4,30	28
11	70	0,7955	5	5,71	20
12	64	0,794	4	6,25	16
13	64	0,793	3,5	5,91	14
F.I.	27=200cm ³	0,797	7	6,30	10
14	65	0,797	7	5,55	28
15	73	0,792	3	4,82	12
16	83	0,7925	3,5	5,08	14
17	79	0,7925	3		12

Tercer ensayo:

Catalizador de origen nacional; Malla 8 - 14.

100 ml. = 51 g

Total de tiempo de percolación 14 horas

Total de líquido percolado 6,400ml

Densidad promedio 0,800

Título en diacetonalcohol promedio 7,6

"Liquid Hourly Space Velocity" 4,75

Total de diacetonalcohol producido 390 g.

Producción por hora/ l cat. promedio 278 g.

Número de la experiencia.	Tiempo para recoger 500 ml. Minutos.	Densidad a 25°C.	Título en diacetonalcohol %	LHSV	Gramos de diacetonalcohol prod.
F.I.	27=200 ml	0,796	5	4.45	10
1	54	0,798	7	5.55	28
2	55	0,798	7	5.45	28
3	55	0,802	9,5	5.45	32
4	53	0,802	9,5	5.65	38
5	55	0,803	10	5.45	40
6	57	0,801	9	5.25	36
7	66	0,803	10	4.55	40
F.I.	34=200 ml	0,803	10	3,54	16
8	64	0,799	7,5	4.70	30
9	64	0,797	7	4.70	28
10	96	0,799	7,5	3,12	30
11	60	0,795	5	5,00	20
12	60	0,790	2	5.00	8

Cuarto ensayo:

42

Catalizador: Tipo N^o 3. (2)

11 % de H₂O.

Tamiz 10 - 30

100 cm³ = 61 g.

Total de tiempo de percolación: 27,2 horas.

Total del líquido percolado: 14.100 ml.

Densidad promedio: 0,800

Título en diacetonalcohol promedio: 8,7

"Liquid Hourly Spece Velocity" promedio: 5,28

Total de diacetonalcohol producido: 752 g

Producción por hora / l cat. promedio 277 g

Número a de la experien cia.	Tiempo para recoger 500 ml. Minutos.	Densidad a 25 °C.	Título en diacetonalcohol. %	LHSV	Gramos de diacetonalcohol producido.
1	63	0,801	9	4,75	36
2	53	0,8015	9	5,65	36
3	49	0,800	8	6,15	32
4	57	0,804	11	5,30	44
5	58	0,803	10	5,10	40
6	61	0,804	11	4,93	44
F.I.	24=200cm ³	0,803	10	5,00	20
7	64	0,803	10	4,70	40
8	61	0,801	9	4,93	36
9	60	0,800	8	5,00	32
10	54	0,799	7,5	5,55	30
11	56	0,799	7,5	5,33	30
12	54	0,796	7,5	5,55	22

F.I.	24= 200 cm ³	0,803	10	5,00	20
13	58	0,797	6	5,15	24
14	56	0,799	7,5	5,35	30
15	58	0,797	6	5,15	24
16	37	0,794	4	8,10	16
17	42	0,798	7,5	7,15	30
18	62	0,7965	5,5	4,85	22
19	63	0,798	7	4,75	28
20	67	0,796	7,5	4,50	22
F.I.	24=200cm ³	0,7995	8,5	5,00	16
21	52	0,793	3,5	5,80	14
22	57	0,791	2,5	5,30	8
23	57	0,792	2	5,30	8
24	57	0,7915	2,5	5,30	8
25	73	0,794	4	4,10	16
26	75	0,794	4	4,00	16
27	54	0,7915	2	5,55	8

Rectificación y mezclas del Diacetonalcohol - acetona.

a) Descripción y ensayos. La separación de las mezclas de diacetonalcohol - acetona presenta ciertas dificultades, ya que no es posible efectuarlas totalmente a presión normal por descomponerse el diacetonalcohol en su punto de ebullición. El camino normal sería descabezar la mezcla a presión normal, luego fraccionar al vacío el residuo del balón. En esta operación se obtienen, sin embargo, grandes fracciones intermedias ricas en diacetonalcohol. Además el diacetonalcohol puede estar húmedo y el fraccionamiento no concentra el agua en ninguna de las partes separadas.

Primeramente se ensayó la destilación a presión normal y presión reducida según lo expuesto anteriormente, empleando un baño de aceite cuya temperatura no fué mayor de 140 °C. Sin embargo, la temperatura fué suficiente para descomponer parte del diacetonalcohol pasando una buena porción de azeótropo óxido de mesitilo-agua a 91,8 °C y otra de óxido de mesitilo puro a 129 - 130 °C.

Luego, y de acuerdo a una cita de la bibliografía (1) se ensayó un método azeotrópico con agua como componente del binario. En vez del baño de aceite se empleó un bañomaría evitando de esta manera toda descomposición del diacetonalcohol. Este método tuvo que desecharse luego de varias tentativas ya que el vacío de 5mm Hg que se alcanzó en el laboratorio no corresponde al "gran vacío" exigido por el autor de la patente. Todas las fracciones obtenidas por este método resultaron húmedas.

Se pensó entonces en emplear los azeótropos que forman la acetona con n-pentano y más que todo con n-hexano. La fuente asequi-

(1) Brit. Pat. 402.788, British Solvents Ltd. and E. Conolly.

ble de estos hidrocarburos son los cortes de nafta, eligiéndose un corte redestilado entre 60 - 85 °C.

Los azeótropos que forma la acetona con n-hexano y n-pentano son los siguientes:

Azeótropo	acetona 59 %	-	n-hexano 41 %	P.Eb.49,8 °C
Azeótropo	acetona 20 %	-	n-pentano 80 %	P.Eb.32 °C.

Por su punto de ebullición el corte de nafta empleado debiera ser más rico en n-hexano. Para arrastrar toda la acetona presente, se decidió agregar en todos los casos un peso igual de corte de nafta ($D^{20} = 0,730$) al de la acetona contenida en la mezcla.

Se empleó para el fraccionamiento una columna de 45 cm y como fuente térmica un bañomaría. Los 45 cm de anillos Raschig de la columna corresponden a unos 15 platos prácticos.

Se procedía de la manera siguiente: se cargaba la mezcla y se descabezaba a presión normal la mayor parte de la acetona contenida. Una vez que dejaba de hervir sobre el bañomaría, se determinaba la densidad de una muestra y se fijaba su contenido en acetona.

Calculando el peso total de acetona remanente se agregaba igual peso de corte de nafta y se volvió a destilar hasta que dejara de hervir la mezcla del balón. Entonces se aplicaba vacío y luego de separar una pequeña fracción intermedia de unos 5%, se recogía el diacetonalcohol prácticamente puro y deshidratado. Con ese procedimiento el rendimiento de diacetonalcohol puro es del 93 - 95 % del originalmente contenido en la mezcla.

b) Conclusiones y resultados.

En la destilación no deben someterse las mezclas a temperaturas superiores a las del bañomaría. Se puede fraccionar cualquier mezcla de diacetonalcohol - acetona agregando a la misma un peso igual de corte de nafta 60 - 85 °C al de la acetona contenida. Bajo estas condiciones el producto puro es el 93 - 95 % del originalmente contenido en la mezcla y es además completamente anhidro. Las fracciones intermedias son pequeñas y en total no se obtienen más de tres.

- 1) Mezcla nafta - acetona 1 : 1
- 2) Fracción del 5 % de la mezcla, que se compone de nafta y diacetonalcohol.
- 3) Diacetonalcohol puro.

La acetona de la mezcla nafta - acetona puede recuperarse fácilmente agregando 10 % de agua, separando la capa de nafta sobrenadante y rectificando la acetona.

El método de formación de azeótropos con agua pudo ser aplicado con los elementos que se disponían para la realización de esta tesis.

Segundo ejemplo:

1.100 cm³ de mezcla Diacetonalcohol - acetona.
 $D^{25} = 0,877$ /60 % Diacetonalcohol.
 /40 % Acetona

170 " se descabeza en bañomaria hasta alcanzar 60 °C
 en cabeza de columna.

930 cm³ mezcla $D^{25} = 0,891$ /67 % diacetonalcohol.
 /33% acetona.

Quedan 250 de acetona y se agregan

350 " corte de nafta de 60 = 85°C = 250 g.

1.280 cm³

Se destilan:

		%
550 cm ³	de 45 - 57 °C, a presión normal	4,5
70 "	de 30 - 50 °C, de 760 - 100 mm Hg	5,4
590 "	a 65 °C, 15 mm Hg;	

$D^{25} = 0,934 = 98$ % Diacetonalcohol
 46,2

70 " perdidas por destilación 5,4

1.280 cm³

1.100 cm³

Diacetonalcohol originalmente contenido 580 g

Diacetonalcohol recuperado por destilación 540 g

Rendimiento 93 %.

c) Parte experimental.Primer ejemplo:

1.500 cm ³	de mezcla Diacetonalcohol - acetona
	D ²⁵ = 0,884 /66 % Diacetonalcohol. /34 % Acetona.
<u>410 "</u>	acetona.
1.090 cm ³	mezcla diacetonalcohol - acetona.
	D ²⁵ = 0,913 /80 % Diacetonalcohol. /20 % Acetona.
<u>270 cm³</u>	acetona en la mezcla aprox. 200 g y se agregaron corte de nafta de 60 = 85 °C = 200 g.
<u><u>1.360 cm³</u></u>	

<u>Se destilan:</u>		
380 cm ³	de 42 - 59 °C, a presión normal	28 %
40 "	de 40 - 75 °C, de 760 - 30 mmHg.	3
900 "	a 69 °C y 20 mm Hg; D ²⁵ = 0,935 =	98% D.A. 66
<u>40 "</u>	Pérdidas por destilación	<u>3</u>
1.360 cm ³		100

Diacetonalcohol originalmente contenido = 875 g

Diacetonalcohol recuperado por destilación = 825 g

Rendimiento = 94 g.

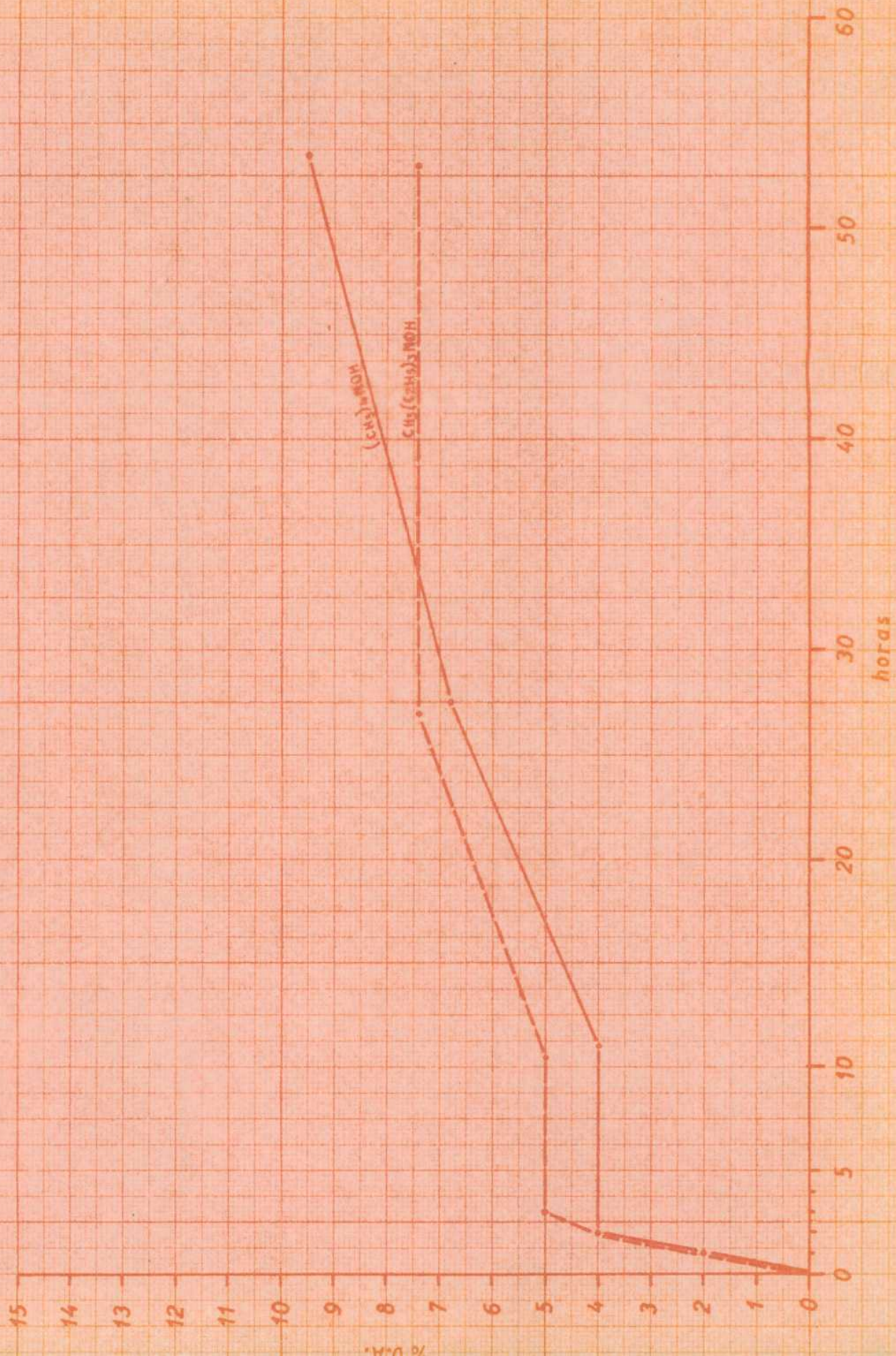
Alfredo Sadler
J. H. Cardig

BIBLIOGRAFIA.

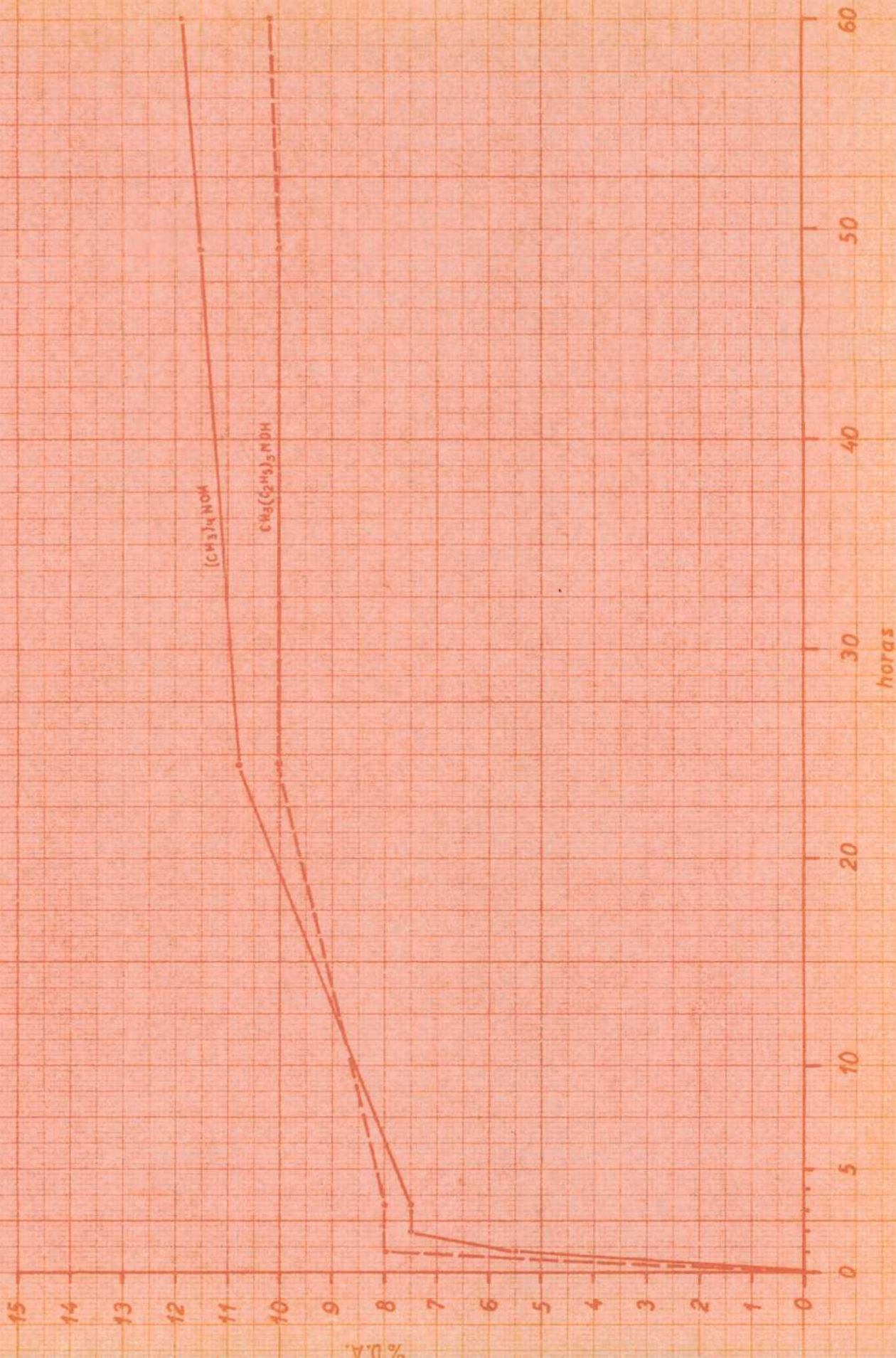
- Heintz, Liebigs annalen der Chemie (1879)
- Koelichen, Zeitschrift fuer physikalische Chemie 33, 129 (1900)
- Zelinsky und Zelikow, Zentralblatt, 1901,II,986
- Kuester und Heberlein, Zentralblatt, 1905, I, 498
- Hoffmann, Zentralblatt , 1911,I, 275
- Bamer , Zentralblatt, 1912, I,1984
- Doerflinger, U.S.P., 1.066.474 ; 1913
- Crocket, C.W. U.S.P., 1.075.284; 1913
- Hoffmann,A., U.S.P., 1.082.424 ; 1914
- Hess und Munderloh, Zentralblatt, 1918, I, 1140
- Hammarsten, Zentralblatt, 1921, I, 210
- Conant J.B. and Tuttle N., Org. Synth., I, 45, 1921
- Edmonds, W.T., U.S.P. 1.550.296 , 1921
- Lovell S.P., Chem. Met. Eng. 28,715, (1923)
- Read, R.R. and Fletcher, F.A., Trans.Am. Electrochem. Soc.47,123,
- Akerlöf,G., J.Am. Chem. Soc., 48, 3046 (1926)
- Hoffmann, A., J.Am. Chem.Soc., 49, 530 (1927)
- Akerlöf, G., J.Am.Chem.Soc., 49,2955, (1927)
- Akerlöf, G., J.Am.Chem.Soc., 50, 733, (1928)
- Akerlöf, G., J.Am. Chem.Soc., 50, 1272, (1928)
- Thomson, M.W., U.S.P. 1.654.103 (1928)
- Knorr and Weissenborn, U.S.P. 1.714.378 (1929)
- Walton, D.C., Kehr, E.F. and Lovenhart, A.S., J. Pharmacol. 33,175
- Akerlöf G., J.Am.Chem.Soc. 51, 984, (1929)
- Ellis, C., U.S.P. L.701.473 (1929)

- Hoffmann, A., U.S.P., 1.729.255 (1929)
- French, C.C., J.Am.Chem.Soc., 51, 3215 (1929)
- Martland and Yucker, J.Am.Chem.Soc., 51, 2559 (1929)
- Soc.An. des Destilleries des Deux Sèvres, Fr. 703.889 (1930)
- Usines de Melle, Brit. 356.609 (1930)
- Miller and Kilpatrick, J.Am.Chem.Soc., 53, 3217 (1931)
- Murphy, G.M., J.Am.Chem.Soc., 53, 977, (1931)
- Keith, H.M., Proc.Staff Meetings Mayo Clinic, 6, 716 (1931)
- Simms, C.W. U.S.P. 1.823.704 (1932)
- Keith, H.M., J.Pharmacol. 44, 449 (1932)
- Keith, H.M., Archiv. Path., 13, 707, (1932)
- Conolly, E. and British Industrial Solvents Ltd. Br. 402.788 (1933)
- La Mer, V.K. J.Am.Chem.Soc., 55, 1739 (1933)
- Guinot, H., U.S.P. 1.937.272 (1933)
- Martin and Salman, J.Agr.Science, 24, 469 (1934)
- I.G.Farbenindustrie A.G. D.R.P. 591.316 (1934)
- British Standard Specifications, British Standard Institute, 1934
- Miller, M.L., Thesis, Columbia (1934)
- La Mer and Miller, J.Am.Chem.Soc. 57, 2674 (1935)
- Davis and Burrows, J.Am.Chem.Soc. 58, 311 (1936)
- Sturtevant, J.Am.Chem.Soc., 59, 1528 (1937)
- Westheimer and Cohen, J.Am.Chem.Soc., 60, 90 (1938)
- Arcus and Kenyon, J.Am.Chem.Soc., 61, 684 (1938)
- Mc Allister and Bullard, Brit. 504.337 (1939)
- Mc.Allister and Bullard, U.S.P. 2.174.830 (1939)
- Mc Allister, Bailey and Bouton, J.Am.Chem.Soc., 62, 3210 (1940)

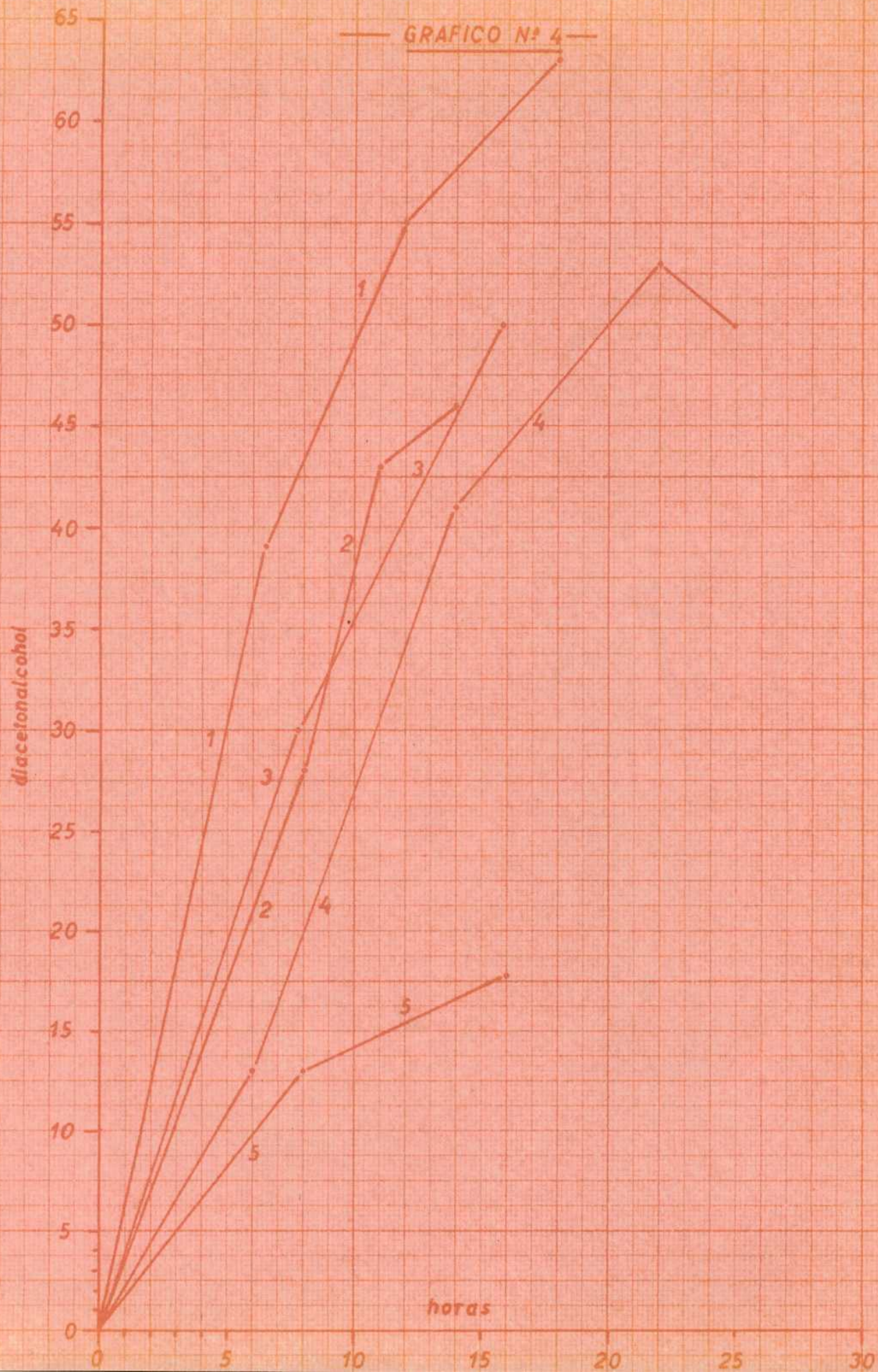
GRAFICO Nº 1



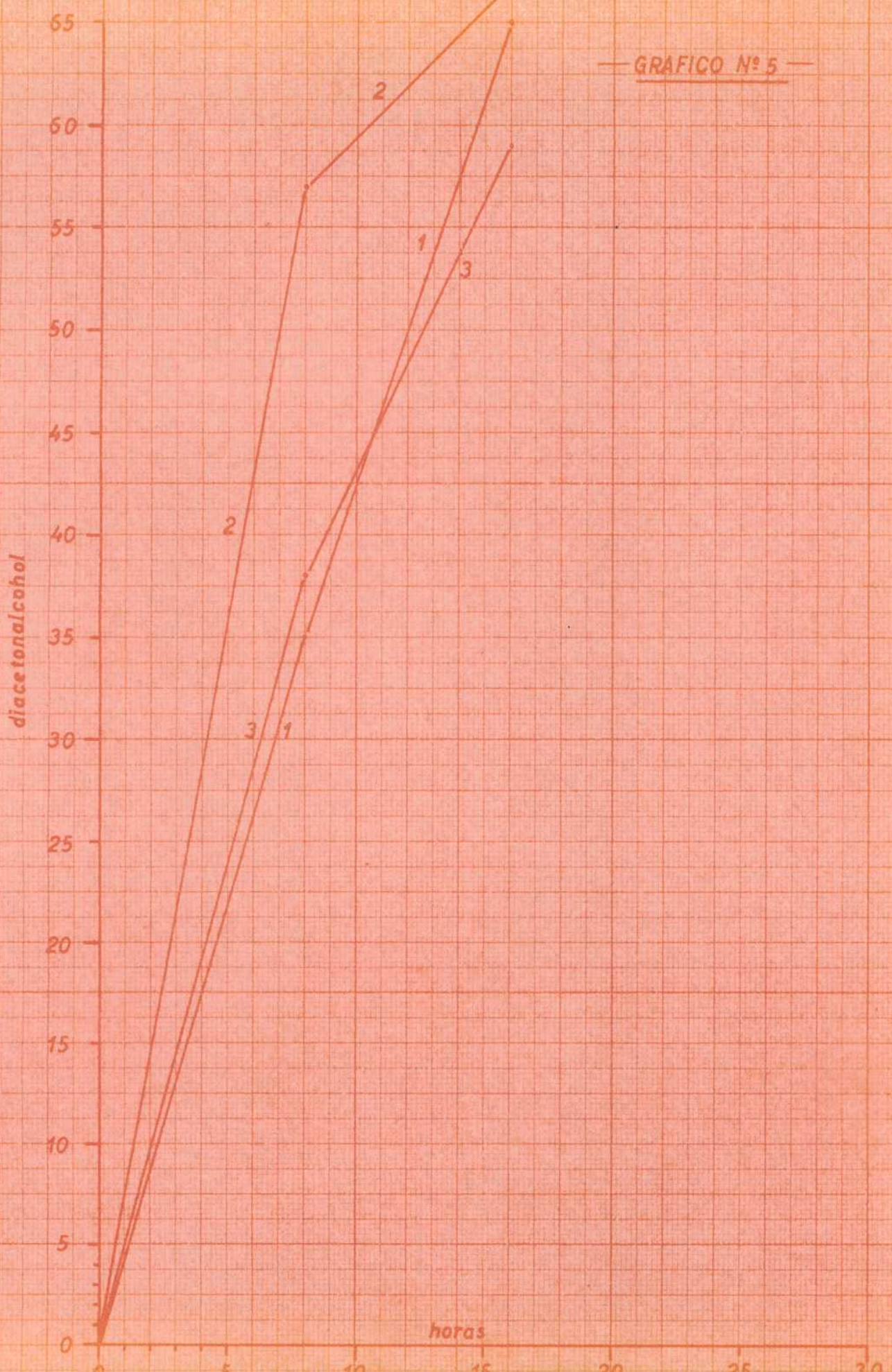
— GRAFICO N° 2 —







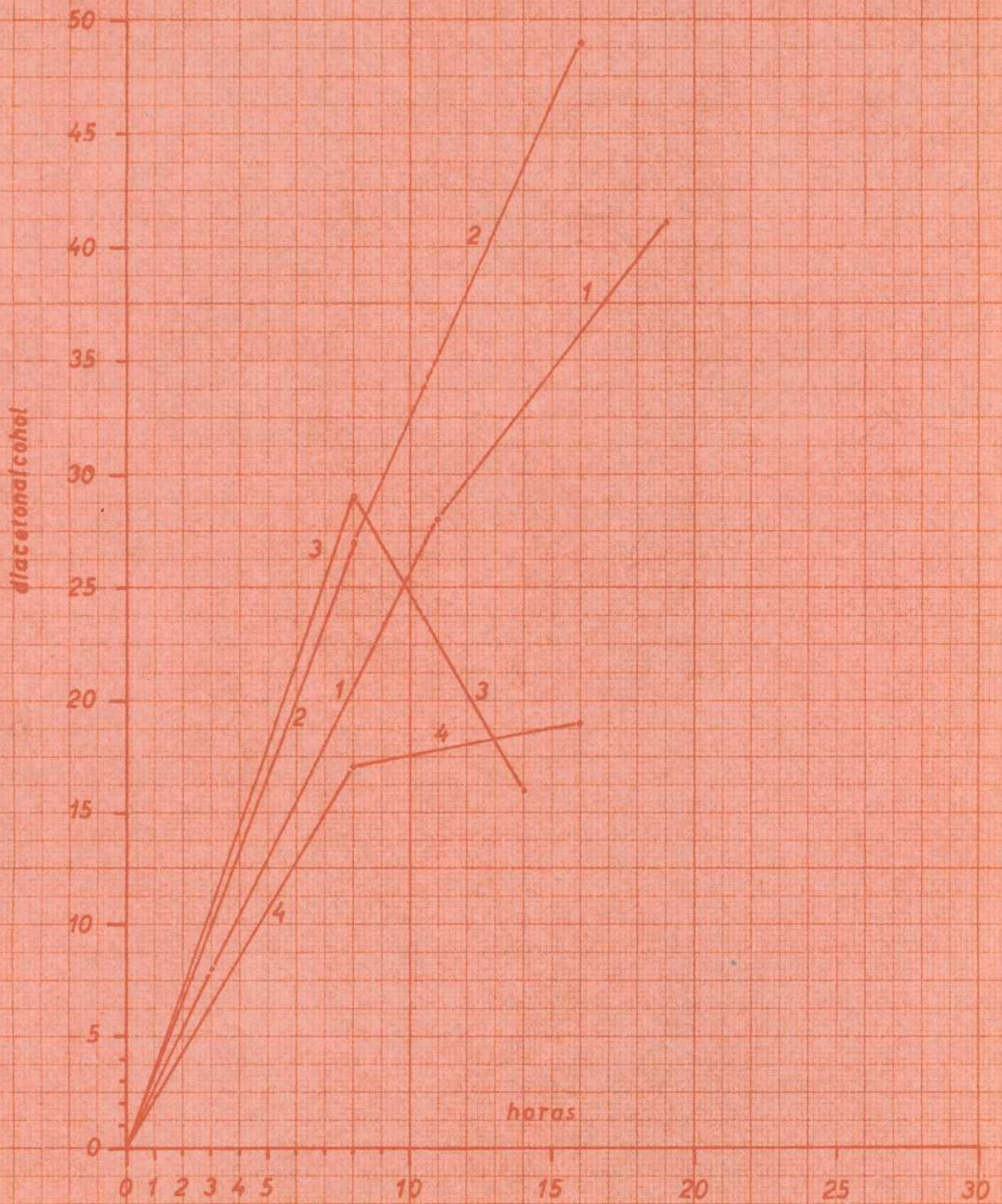
— GRAFICO Nº 5 —

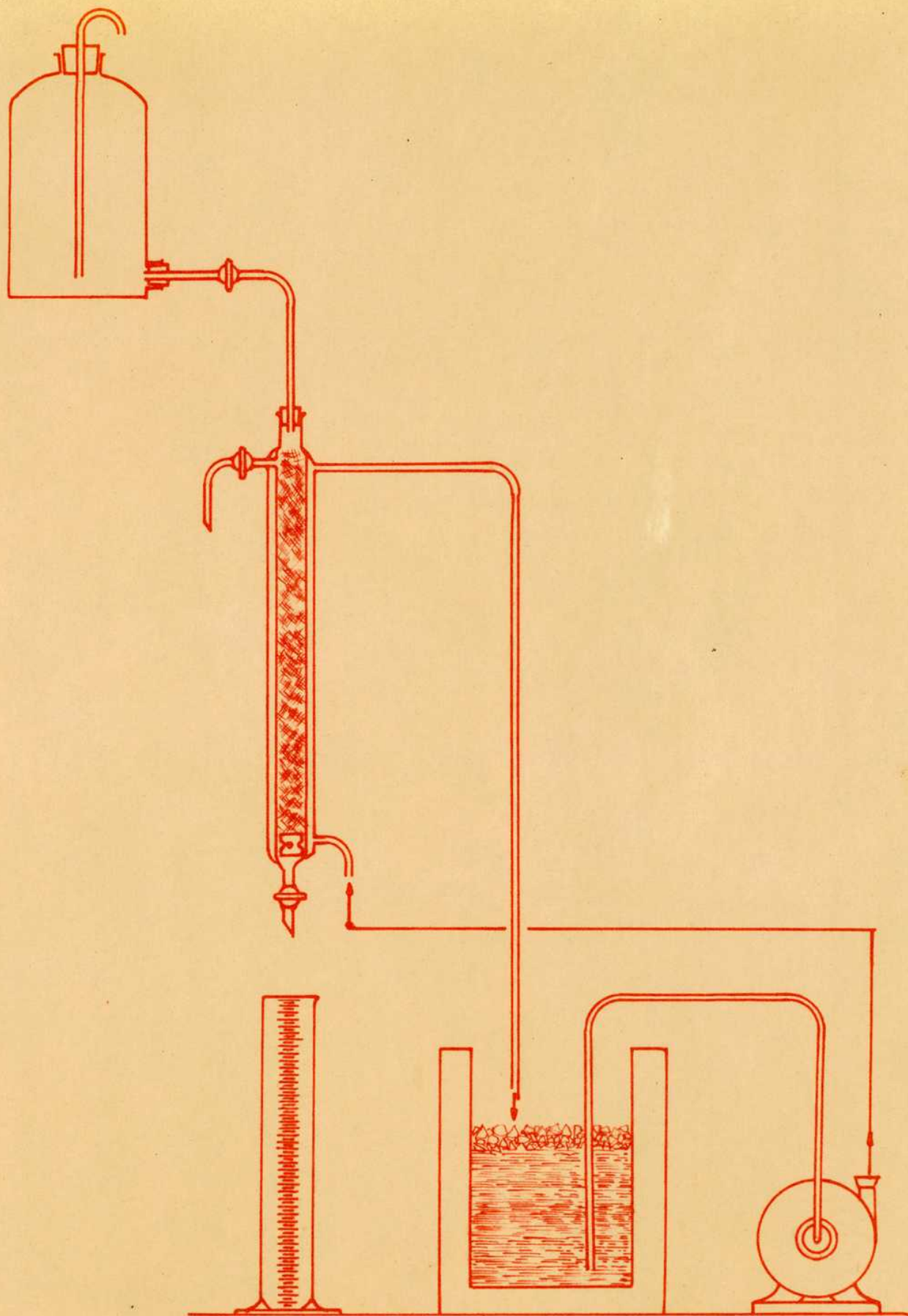


— GRAFICO Nº 6 —



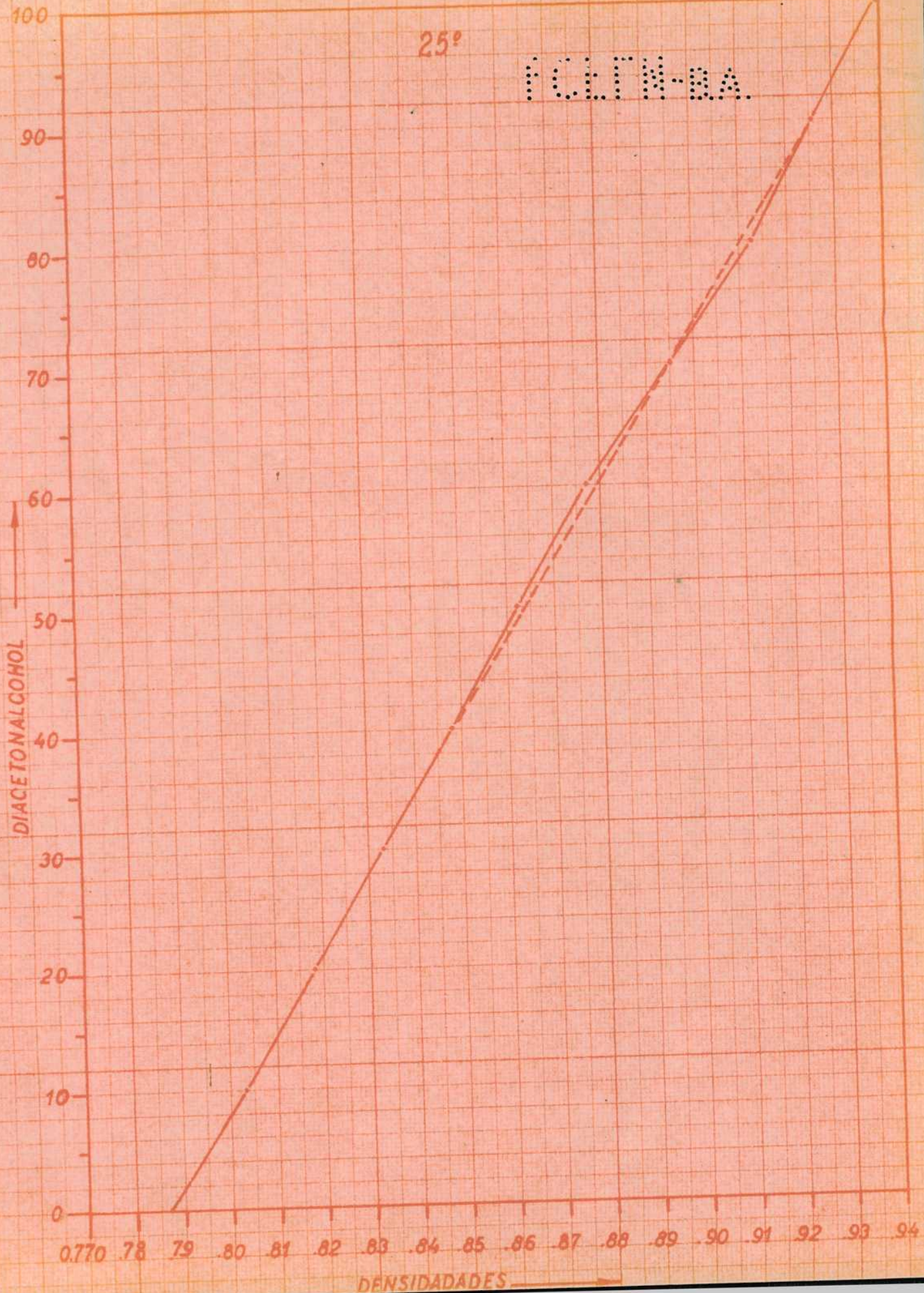
—GRAFICO N° 7—

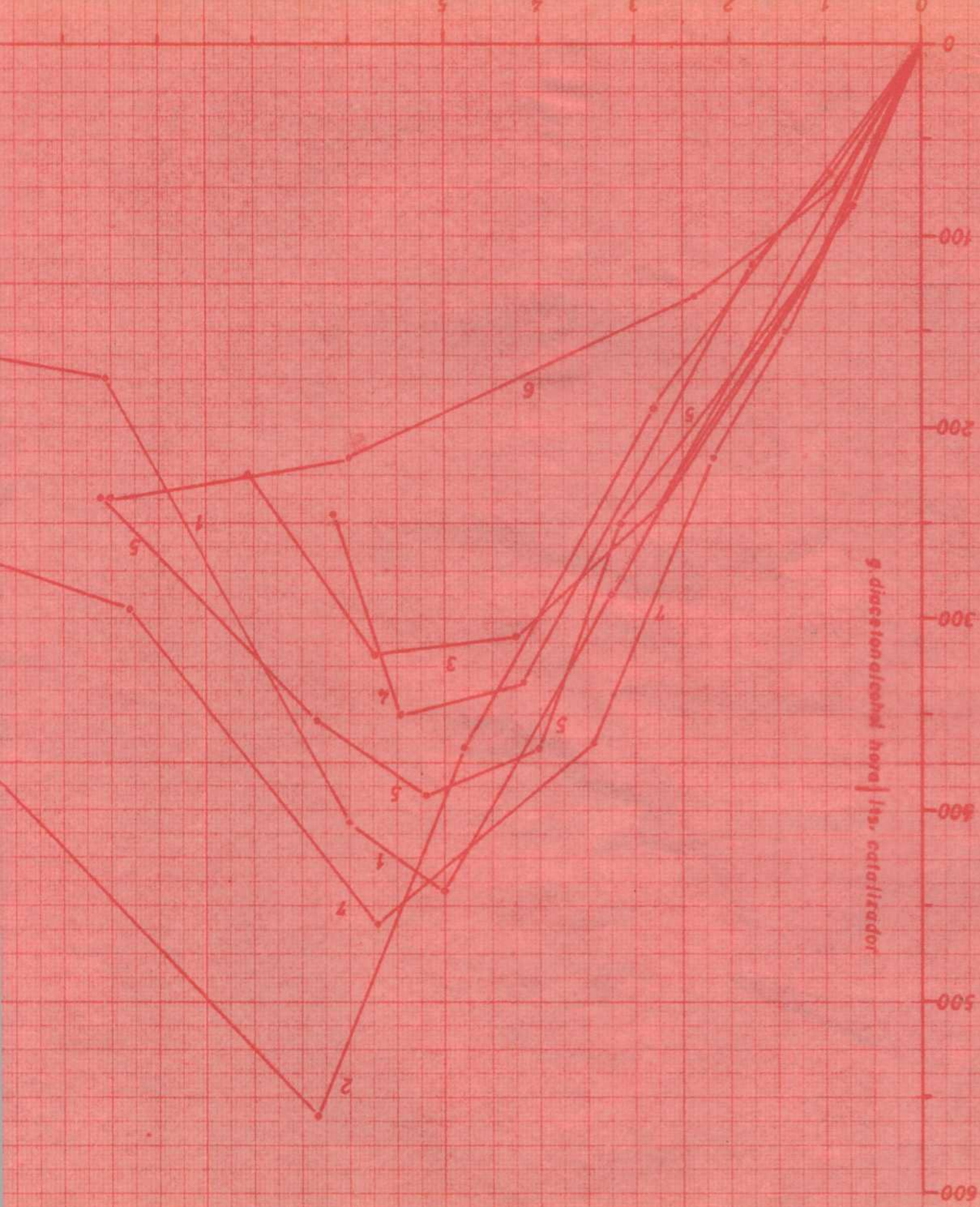




25°

ICM-BA





g. diacetilato total por litro, catalizador

