

Tesis de Posgrado

Estudio comparativo de catalizadores para deshidrogenar alcoholes isopropílico y butílico secundario produciendo las cetonas respectivas

Battisti, Alberto

1959

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas 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:

Battisti, Alberto. (1959). Estudio comparativo de catalizadores para deshidrogenar alcoholes isopropílico y butílico secundario produciendo las cetonas respectivas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1000_Battisti.pdf

Cita tipo Chicago:

Battisti, Alberto. "Estudio comparativo de catalizadores para deshidrogenar alcoholes isopropílico y butílico secundario produciendo las cetonas respectivas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1000_Battisti.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

"Estudio comparativo de catalizadores para deshidrogenar alcoholes isopropílico y butílico secundario produciendo las cetonas respectivas

Tesis presentada por ALBERTO BATTISTI para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA - (Orientación Química Tecnológica) -

R E S U M E N :

La realización del presente trabajo se ha llevado a cabo con el fin de lograr buenos rendimientos en dimetil-cetona y metil-etil-cetona a partir de los alcoholes isopropílicos y butílico secundario respectivamente.

La preparación de los alcoholes isopropílico y butílico secundario se ha realizado en el laboratorio, con los hidrocarburos de tres y cuatro átomos de carbono recibidos en estado líquido en cilindros de supergas. Las olefinas contenidas en estas fracciones se absorbían en ácido sulfúrico de concentración conveniente y posteriormente por dilución e hidrólisis del sulfato ácido de alquilo formado, se obtenía los alcoholes mencionados.

El método utilizado para la conversión del alcohol en cetona consistía en tratar el alcohol en fase vapor, con catalizadores sobre cuyas superficies sólidas tenía lugar la reacción de deshidrogenación. El aparato utilizado para estas

reacciones consistía en una bomba de mercurio a impulsión continua, que permitía la entrada del alcohol a un cilindro donde se encontraba depositado el catalizador (cámara catalítica), y que podía ser sometido a distintas temperaturas por medio de resistencias eléctricas. Los productos que al estado gaseoso salían de la parte superior del cilindro, iban a un condensador enfriado con agua y después de dejar la parte condensable en un colector, seguían a otro condensador enfriado con hielo y sal. Los gases, exentos de cetona, pasaban por un medidor y salían al medio exterior. En el producto recogido en los condensadores se determinaba la cetona por titulación volumétrica. Para esto, un volumen conocido de condensado se trataba con clorhidrato de hidróxilamina y se dosaba luego con una solución de hidróxido de sodio, la oxima formada. Como indicador se usaba heliantina. Por otra parte, al tener suficiente cantidad de condensado se separaba la cetona por destilación fraccionada en el aparato "Podbielniak de alta", y se comparaban luego los resultados con los obtenidos volumétricamente.

Para el cálculo de los rendimientos molares se descontaba las cantidades de agua y polímeros que los alcoholes contenían.

Con respecto a los catalizadores el estudio comparativo de los mismos exigió una exhaustiva consulta de la bibliografía disponible. El resultado fué que la elección recayera sobre catalizadores a base de zinc y cobre. Se prepararon y ensayaron quince catalizadores, determinándose con bajas

relaciones de flujo su eficacia en función de la temperatura. Se aumentó luego el caudal de la carga, para observar finalmente el período de actividad de los catalizadores que mejores resultados habían dado en las operaciones previas.

De acuerdo a lo esperado los mejores resultados se obtuvieron usando catalizadores a base de óxido de zinc. Este último ya sea solo o bien con pequeños porcentajes de óxido de cobre y de cromo se usó en forma de pastillas (cilindritos), tratándolo previamente con pequeñas cantidades de agua y calcinándolo luego a 450°C durante varias horas. De esta manera se evitó que el óxido en forma de polvo obturara la cámara catalítica, impidiendo el pasaje de los gases.

Resultados obtenidos:

- 1° - Operando a 430°C (catalizador: óxido de zinc - 98,1% y óxido de cobre - 1,9%) con una relación de flujo de 2:1, los rendimientos molares en la conversión del alcohol isopropílico en acetona fueron superiores al 80%.
- 2° - (Valor máximo: 86,9%). En las mismas condiciones de trabajo (Temp.: 420°C) los valores calculados en la conversión del alcohol butílico secundario en metil-etil-cetona fueron superiores al 90%. (Valor máximo: 95,3%.
- 3° - Después de sesenta horas de trabajo la actividad del mismo permaneció inalterada.
- 4° - Con otros catalizadores, (latones en sus distintas composiciones), los resultados obtenidos no fueron muy concordantes.-

M. A. Wang

C. J. J.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES PARA
DESHIDROGENAR ALCOHOLES ISOPROPILICO Y BUTILICO
SECUNDARIO PRODUciendo LAS CETONAS RESPECTIVAS"

por ALBERTO BATTISTI.

T E S I S
para optar al título
de

DOCTOR EN QUIMICA.
(Orientación Química Tecnológica)

Buenos Aires
1958 - 1959

A mis padres.

Desee expresar mi agradecimiento a la
empresa Y.F.F. cuyo laboratorio de Inves-
tigaciones de Florencio Varela, me proporcio-
nó los elementos necesarios para realizar el
presente trabajo y hacer extensivo el mismo
al Dr. Roberto C. Carresi y al Dr. Horacio J.
Margheritis por la dirección y asesoramiento
prestados.-

INDICE

	<u>Página</u>
GENERALIDADES	1
PREPARACION DEL ALCOHOL ISOPROPILICO	16
PREPARACION DEL ALCOHOL BUTILICO	22
PREPARACION DE CATALIZADORES	26
ENSAYO DE CATALIZADORES EN LA DESHIDROGENACION DEL ISOPROPANOL Y DEL BUTANOL SECUNDARIO	30
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFIA	51

OBJETO DEL TRABAJO

Se ha tratado de encontrar condiciones experimentales adecuadas con el fin de obtener buenos rendimientos de propanona y butanona por deshidrogenación catalítica en fase vapor a partir de sus respectivos alcoholes.

Para eso, el trabajo constará de las siguientes partes:

- 1°) - Generalidades.
 - 2°) - Preparación del alcohol isopropílico.
 - 3°) - Preparación del alcohol butílico secundario.
 - 4°) - Preparación de catalizadores.
 - 5°) - Ensayo de catalizadores en la deshidrogenación del isopropanol y del butanol secundario determinando:
 - a) Rendimiento en función de la temperatura.
 - b) Rendimiento en función de la velocidad de flujo.
 - c) Rendimiento en función del tiempo de duración.
 - 6°) - Conclusiones - Bibliografía.
-

GENERALIDADES

Muchos fenómenos catalíticos se conocían desde hace tiempo. El campo de la catálisis fué investigado por primera vez por Berzelius ya hace más de un siglo. Al revisar una serie de reacciones, aparentemente diversas entre sí, Berzelius encontró que tenían un denominador común debido a que en estas reacciones se manifestaba una "fuerza catalítica". Aunque en la actualidad se haya descartado este concepto, bajo el término de catálisis se pueden abarcar todos los procesos en los cuales las velocidades de reacción quedan alteradas por la presencia de una sustancia denominada catalizador. En efecto a pesar de que los cambios catalíticos son de tipo diferentes, tanto homogéneos como heterogéneos, la velocidad de una reacción química puede acelerarse o retardarse por la presencia de pequeñas cantidades de sustancia que permanecen químicamente inalteradas al final de la reacción.

En un principio se consideraba que las modificaciones catalíticas eran poco comunes pero luego se tuvo que admitir como consecuencia de un más extenso conocimiento que aquellas estaban muy difundidas sea en el reino inorgánico como en el orgánico. Se llegó así a afirmar que no existe probablemente reacción que no pueda ser catalizada o que no existe sustancia simple o compuesta que no pueda actuar como catalizador.

Hoy día, la catálisis puede considerarse como

una piedra fundamental dentro de la estructura química y tanto es así que muchas industrias elaboran productos a partir de procesos catalíticos: gomas sintéticas, naftas, plásticos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, amoníaco, benceno, metanol, ácido acético y muchas sustancias más, son elaboradas parcial o totalmente por vía catalítica.

En un primer tiempo, los que buscaban mejorar los procesos catalíticos tenían que depender en gran parte de correlaciones empíricas y de la intuición: si bien estos fenómenos no han sido colocados todavía sobre una firme base científica los signos del progreso son numerosos e irrevocables.

Como el siguiente trabajo involucra un proceso catalítico heterogéneo considero oportuno exponer aquí algunas nociones que bien pueden explicarnos el mecanismo del mismo.

Cinética de reacciones heterogéneas en fase gaseosa.

Actualmente la casi totalidad de acetona y metil-etil cetona obtenidas en el mundo, se basan en métodos que aprovechan los derivados del petróleo mediante la deshidrogenación de los alcoholes secundarios respectivos. Los procesos más importantes por su generalidad tratan el alcohol en fase vapor con catalizadores sobre cuyas superficies sólidas tienen lugar las reacciones. Ahora bien, el estudio cinético realizado sobre la materia llevó al descubrimiento de conceptos sumamente interesantes. Fue Faraday (1833),

quién primero advirtió la influencia de las superficies en la interacción de los gases. Supuso que como resultado de la atracción que el sólido ejerce sobre el gas reaccionante, éste se condensa en la superficie del catalizador formando una capa densa que tendrá aquí una concentración mayor que en el interior del gas. Pero fué Langmuir (1916), quien dió una interpretación más satisfactoria basada en las hipótesis relacionadas con su teoría de adsorción. Mediante este fenómeno una superficie sólida hace entrar en juego fuerzas muy similares a las que se producen en los enlaces químicos y como estas fuerzas ejercen su influencia a distancias del orden de $2-3 \times 10^{-8}$ cm. el resultado será la formación de capas monomoleculares del gas adsorbido sobre la superficie del catalizador.

La naturaleza de estas fuerzas, virtualmente equivalentes a las valencias químicas, introducen un concepto valioso y es que la superficie del catalizador ya debe ser considerada como una especie reaccionante. De aquí que la función de la superficie será la de procurar centros de reacción tales que lleven a la formación de complejos activados y al descenso correspondiente de la energía de activación que favorecerá de tal manera el desarrollo del proceso. En un sistema en que intervienen un sólo gas cuyas moléculas chocarán con una superficie sólida éstas se adherirán durante un cierto tiempo, pero luego por efectos térmicos éstas abandonarán la superficie y finalmente el sistema alcanzará un equilibrio entre las moléculas que condensan y las que evaporan. Se supone que las velocidades

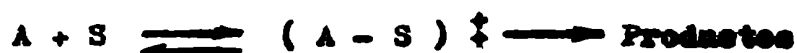
des de adsorción y desorción sean factores determinantes de la velocidad de reacción, y que, dentro del sistema, el papel principal parece estar desempeñado por el proceso que se efectúa con mayor lentitud.

La aplicación de la teoría de Langmuir se vale de consideraciones cinéticas sencillas; sin embargo los resultados obtenidos son sorprendentes. Prueba está que con este tratamiento puede demostrarse como reacciones de orden aparentemente sencillos pueden en la realidad ser de orden cero o fraccionario. En el caso de los procesos unimoleculares se comprueba que éstos son cinéticamente de primer orden solo a temperaturas relativamente altas ya que a bajas temperaturas al encontrarse la superficie del catalizador cubierta de moléculas la velocidad de reacción será independiente de la presión y el proceso resultará cinéticamente de orden cero. Sorprendente es también el hecho de que los resultados alcanzados por el tratamiento de Langmuir pueden ser corroborados por la teoría de las velocidades de reacción absolutas.

Teoría de las velocidades absolutas de las reacciones heterogéneas

Según esta teoría, desarrollada por M. Polanyi y en especial modo por H. Lyring (1935), se postula que el complejo activado como ya se ha mencionado, incluye un centro activo, éste es, un átomo o una molécula sobre la super-

ficio. Una reacción unimolecular podrá escribirse del siguiente modo:



donde S representa el centro de reacción. Suponiendo ahora que el sistema haya alcanzado un equilibrio éste podrá ser representado por:

$$\frac{c^\ddagger}{c_A c_S} = K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_S} e^{-E/RT}$$

$$\therefore c^\ddagger = c_A c_S \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_S} e^{-E/RT}$$

donde Q^\ddagger , Q_A y Q_S representan funciones de partición y en $e^{-E/RT}$ (factor de Boltzman) E no es otra cosa que la energía que ha de adquirir la sustancia reaccionante gaseosa ante de formar el complejo activado. Por otra parte siempre por consideraciones cinéticas se puede a su vez demostrar que:

$$\text{velocidad de reacción} = c^\ddagger + kT/h \quad \begin{array}{l} k = \text{constante de Boltzman} \\ h = \text{constante de Plank} \end{array}$$

donde kT/h es un valor que depende exclusivamente de la temperatura e independiente de las sustancias reaccionantes y del tipo de reacción. Sustituyendo este valor en la ecuación anterior tendremos:

$$c_A c_S \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_S} e^{-E/RT} = k_p c_A \quad \therefore$$

$$k_p = c_s \frac{KT}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_S} \cdot e^{-E/RT}$$

donde k_p es la velocidad específica de reacción para la superficie dada. El valor de Q^\ddagger y Q_S es imposible determinarlo pero se puede demostrar que su relación debe ser aproximadamente la unidad.

Como S es parte de la superficie, las funciones de partición mencionadas que corresponden al complejo activado y a los centros activos, carecerán de energía de traslación y probablemente de rotación siendo la única contribución de energía de carácter vibratorio y del orden de la unidad. De ahí que la última ecuación podrá escribirse de la siguiente manera:

$$k_p = c_s \frac{KT}{h} \cdot \frac{1}{Q_A} \cdot e^{-E/RT}$$

donde c_s es el nº de átomos por cm^2 de superficie en el caso ideal y Q_A se puede calcular a partir de las propiedades de la sustancia. Ahora bien como el tratamiento de la teoría de velocidades de reacción absolutas para un sistema unimolecular homogéneo conduce a una fórmula muy similar:

$$k_{\text{hom.}} = \frac{KT}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_A} \cdot e^{-E/RT}$$

la comparación de estas dos últimas ecuaciones llevará a conclusiones muy interesantes relativas a las reacciones de superficie. Si en la relación:

$$\frac{k_{\text{het.}}}{k_{\text{hom.}}} = \frac{\sigma_s}{Q^\ddagger} e^{-\Delta E/RT} \quad \Delta E = \text{representa la diferencia de energía de activación entre la reacción homogénea y heterogénea.}$$

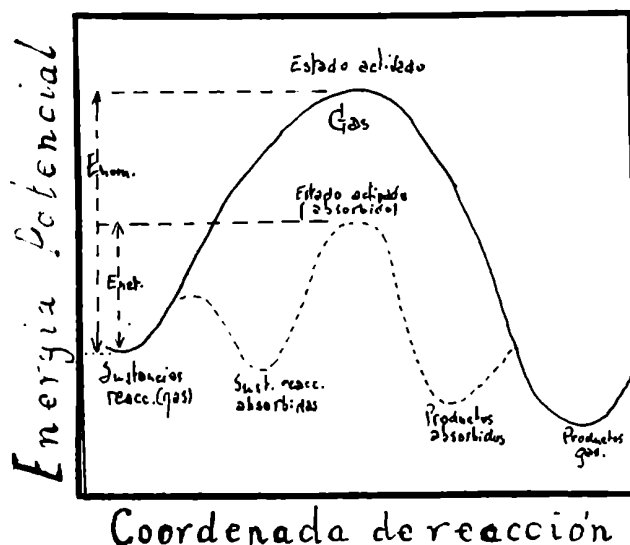
se sustituye el valor de σ_s por 10^{15} que es el número de átomos sobre un cm^2 de superficie pulida y si se toma Q^\ddagger función de partición por volumen unidad igual a 10^{27} , ya que la mayoría de las moléculas se encuentran en el intervalo 10^{24} - 10^{30} , la expresión anterior se transformará en:

$$\frac{k_{\text{het.}}}{k_{\text{hom.}}} = 10^{-12} e^{-\Delta E/RT}$$

Esta es la expresión a que se quiso llegar desde un principio. Aquí se pone de manifiesto el hecho de que si un proceso heterogéneo debe de ser tan rápido como uno homogéneo, en el cual intervengan las mismas sustancias, se deberá emplear una superficie muy grande o la energía de activación de la reacción de superficie deberá ser considerablemente menor que el proceso homogéneo.

Esto se ha comprobado experimentalmente y en los procesos catalíticos reales la superficie se hará tan grande como sea posible, y por otra parte se utilizarán catalizadores que al mismo tiempo sepan reducir apreciablemente la energía de activación. Los valores experimentales obtenidos para diversas reacciones que han sido estudiadas tanto en procesos heterogéneos como homogéneos llevaron a la conclusión de que la diferencia entre la $E_{\text{hom.}}$ y la $E_{\text{het.}}$ resulta igual a la diferencia de la energía potencial entre

el estado activado en la fase gaseosa y en la superficie y cuyo valor es igual al valor de adsorción del complejo activado. La representación gráfica de estos valores se ve ilustrada en la figura siguiente



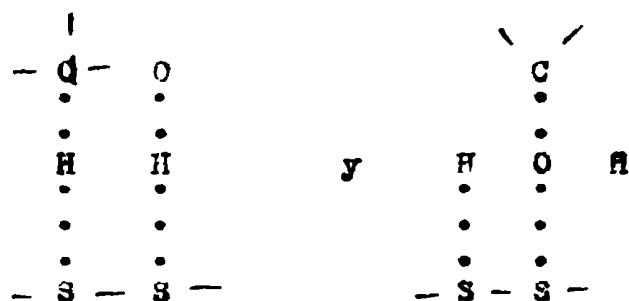
y el significado más profundo desde el punto de vista químico es que la formación de enlaces relativamente fuertes entre las moléculas reaccionantes y los átomos de superficie provoca debilitamiento de los enlaces en otras partes de la molécula favoreciendo así la formación del complejo activado que como ya se sabe tiene la propiedad de disminuir la energía necesaria para que el sistema evolucione favorablemente.

Propiedades específicas de la superficie.

Si bien la función que ha de cumplir un catalizador es la de proporcionar una área muy grande es sin embargo evidente que éste deberá estar dotado de propiedades es-

específicas tales que hagan posible un marcado descenso de la energía de activación.

El distinto comportamiento de una misma sustancia sobre diferentes catalizadores demuestra claramente que la naturaleza de la superficie tiene una influencia primordial. Significativo es el hecho de que catalizadores deshidrogenantes como óxido de zinc, cobre, níquel, actúan sobre los alcoholes adsorbiendo hidrógeno mientras que catalizadores deshidratantes como por ej. alúmina adsorben vapor de agua. Es natural pensar que los primeros tendrán una mayor afinidad a formar enlaces con los átomos de hidrógeno mientras que los segundos la de unirse con las moléculas de agua. El concepto de adsorción múltiple basado en los conocimientos que se poseen sobre la naturaleza de los centros activos ha permitido al respecto postular dos formas sencillas de unión:



mediante los cuales fácil es deducir el efecto que producirán los centros de reacción sobre el alcohol. Se puede observar de paso que debido a exigencias termodinámicas como un catalizador dado deberá acelerar tanto la reacción direc-

ta como la inversa resultará que catalizadores deshidrogenantes serán también eficaces en procesos de hidrogenación.

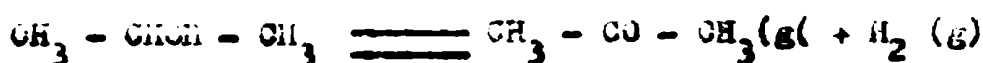
Consideraciones de carácter termodinámico en reacciones de deshidrogenación.

Debido a que los catalizadores no alteran la posición de equilibrio de una reacción reversible (x) ya que influyen únicamente en la velocidad de reacción, se comprende la importancia que tiene el saber "a priori" si la reacción es posible de realizar en las condiciones experimentales elegidas. Para eso será necesario conocer la energía libre de las sustancias que intervienen en la reacción ya que ésta por ser una medida cuantitativa de las fuerzas de afinidad nos dirá si efectivamente la reacción podrá efectuarse. Una vez aclarado este punto se entrará en la órbita de la cinética experimental, ésto es, en la investigación de los catalizadores que más sean eficaces para que el proceso tenga lugar a una velocidad industrial aprovechable. Ahora bien, si todas las sustancias que toman parte en una reacción se encuentran en estado gaseoso y a la presión parcial de una atmósfera se cumple la conocida ecuación (isoterma de reacción de J.H.van t'Hoff):

(x) - Si el catalizador permanece inalterado no podrá contribuir con energía al sistema de manera que será una exigencia termodinámica el hecho de que se alcancen la misma posición de equilibrio ya sea con o sin catalizador.

$$- \Delta F = RT \ln K = 2,3026 RT \log K$$

cuya fórmula nos permitirá calcular los rendimientos que se pueden obtener de una reacción dada y determinar cuantitativamente la influencia de la temperatura y la presión sobre la conversión de la misma. En la deshidrogenación del alcohol isopropílico:



el valor de la energía libre calculado es: (x)

$$\Delta F = 13.500 - 4 T \ln T - 3,0T$$

Por otra parte la constante de equilibrio K será igual a:

$$K = \frac{(\overset{\circ}{a}_{\text{acetona}}) (\overset{\circ}{a}_{\text{hidrógeno}})}{(\overset{\circ}{a}_{\text{alcohol}})}$$

para gases ideales

$$a_B = f_B = N_B \gamma_B \bar{\pi}_B$$

a_B = actividad

f_B = fugacidad

γ_B = coef. de fugacidad

$\bar{\pi}$ = presión

N = fracción molar

$$K = \frac{(N_{\text{acet.}} N_{\text{hidr.}}) (\gamma_{\text{acet.}} \gamma_{\text{hidr.}}) (\bar{\pi}^{-1+1-1})}{(N_{\text{alc.}}) (\gamma_{\text{alc.}})}$$

si la presión no es muy elevada

$$\sqrt{acet.} = \sqrt{hidr.} = \sqrt{alc.} = 1$$

$$K = \frac{N_{acet.} \cdot \sqrt{hidr.}}{\sqrt{alc.}} \cdot \sqrt{\pi}$$

pero

$$N_{acet.} = \frac{n_{acet.}}{n_{alc.} + n_{acet.} + n_{hidr.}} = \frac{n_{acet.}}{\sum n}$$

$$N_{hidr.} = \frac{n_{hidr.}}{n_{alc.} + n_{hidr.} + n_{acet.}} = \frac{n_{hidr.}}{\sum n}$$

$$N_{alc.} = \frac{n_{alc.}}{n_{alc.} + n_{hidr.} + n_{acet.}} = \frac{n_{alc.}}{\sum n}$$

$$\sum n = n_{acet.} + n_{alc.} + n_{hidr.}$$

la constante de equilibrio tomará finalmente el siguiente valor:

$$K = \frac{\frac{n_{ace.}}{\sum n} \cdot \frac{n_{hid.}}{\sum n} \cdot \sqrt{\pi}}{\frac{n_{alc.}}{\sum n}} =$$

$$= \frac{n_{acetona} \cdot n_{hidrat.}}{n_{alcohol}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sum n}$$

(x) - Parks and Hoffman - "Free Energies of Some Organic Compounds" Chemical Catalog Co. 1932.-

Si se toma como base 1 mol. de alcohol y sea x la conversión al equilibrio tendremos:

$$\text{moles de alcohol } 1 - x = n_{\text{alcohol}}$$

$$\text{moles de acetona } x = n_{\text{acetona}}$$

$$\text{moles de hidrógeno } x = n_{\text{hidrógeno}}$$

$$\sum n = 1 - x + x + x = 1 + x$$

$$K = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{\pi}{1+x} = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot \pi$$

$$K = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot \pi$$

donde π está expresada en atmósferas.

De esta última ecuación se puede despejar el valor de x :

$$x = \sqrt{\frac{K}{\pi + K}}$$

A continuación se da un cuadro de valores (Cuadro I) de K y x obtenidos a distintas temperaturas mediante la aplicación de fórmulas anteriores. Se puede deducir fácilmente que un aumento de temperatura influirá favorablemente en la posición de equilibrio, a no ser que debido a la elevada actividad del catalizador se produzcan intensas descom-

posiciones catalíticas junto con reacciones de deshidrogenación. Con respecto a un aumento de presión, una simple aplicación de la ley de acción de masa o del principio de Le Chatelier sugiere un efecto desfavorable en reacciones de deshidrogenación por el aumento de volumen que experimenta el sistema. El rendimiento teórico igual a 77,6 (ver cuadro) calculado a 500°C y a 1 atmósfera de presión disminuye teóricamente a 65,5 si se lo refiere a 2 atmósferas. Sin embargo se puede afirmar que el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción no se ajusta a ninguna ley definida y esto debido a la posible aparición de reacciones paralelas o bien mecanismos complicados. Por eso, como en este caso, difícil resulta generalizar, el camino experimental será el que mejor nos hará conocer en cada caso, la influencia de la presión sobre la posición de equilibrio del sistema reaccionante.-

C U A D R O I

<u>T°C</u>	<u>log T</u>	<u>2,303 log T</u>	<u>13,500/T</u>	<u>4x2,303logT</u>	<u>Δ G/T</u>	<u>log K</u>	<u>K</u>	<u>x%</u>
350	2,5440	5,8588	38,57	23,4352	12,14	-2,65	0,00223	4,7
400	2,6020	5,9924	33,75	23,9696	6,79	-1,48	0,0331	17,9
450	2,6532	6,1098	30,00	24,4392	2,57	-0,57	0,269	46,0
500	2,6989	6,2134	27,00	24,8536	- 0,85	0,18	1,513	77,6
550	2,7403	6,3102	24,54	25,2408	- 3,70	0,80	6,309	92,9
600	2,7781	6,3977	22,50	25,5908	- 6,09	1,33	21,37	97,7
650	2,8129	6,4760	20,76	25,9040	- 8,14	1,78	60,25	99,2
700	2,8451	6,5520	19,28	26,2080	- 9,92	2,17	147,9	99,7
750	2,8750	6,6211	18,00	26,4844	-11,48	2,51	323,6	99,8
800	2,9030	6,6856	16,87	26,7424	-12,87	2,81	645,6	100,0

$$\Delta G/T = 13,500/T - 4 \times 2,303 \log T - 3,0 ; \log K = \frac{-\Delta G/T}{4,57} ; x = \sqrt{\frac{K}{1+K}}$$

PREPARACION DEL ALCOHOL ISOPROPILICO

Dentro de la industria petroquímica la hidratación de las olefinas, es, por su envergadura, uno de los procesos más importantes. La hidratación de estos gases no saturados lleva invariablemente, con excepción del alcohol etílico, a la formación de alcoholes secundarios y terciarios. Un estudio de la literatura sobre la producción de alcoholes a partir de olefinas, revela que dos procesos se ponen en evidencia por sus mayores posibilidades comerciales:

1º) - La absorción de las olefinas en ácido sulfúrico de concentración conveniente, seguida por una dilución e hidrólisis del sulfato ácido de alquilo formado.

2º) - La hidratación catalítica de las olefinas a presiones y temperaturas bastante elevadas.

Como se vé, en el proceso más antiguo la olefina es absorbida en ácido sulfúrico obteniéndose una solución olefina-ácido sulfúrico que será luego diluida y destilada para poder separar el alcohol formado del ácido diluido que así recuperado puede concentrarse. La facilidad de absorción aumenta generalmente al aumentar el peso molecular de las olefinas y la concentración conveniente dependerá del tipo de olefina absorbida. En el caso del propileno la concentración oscila entre 70% y 93% siendo este último valor el que mayormente se menciona en la literatura concerniente.

La hidratación catalítica implica en cambio la adición directa de una molécula de agua a la olefina usando catalizadores (ej. alúmina). Este proceso parece ser más atractivo por sus características; sin embargo presenta dificultades de operación por las elevadas temperaturas y presiones que requiere el sistema y tanto es así que su aplicación a la obtención de alcoholes se encuentra limitada. En el trabajo efectuado en el laboratorio, para obtener el alcohol isopropílico, se ha operado en fase líquida con la fracción de hidrocarburos de C_3 recibidos de destilería también al estado líquido en cilindros de acero. Las fracciones comúnmente usadas son mezclas de propano y propileno con pequeños porcentajes de C_2 y C_4 y obtenidas en refinerías en operación de cracking térmico o catalítico; estas fracciones contienen además un porcentaje de propileno que suele variar normalmente entre límites amplios (30% - 75%). El aparato empleado, (fig.1) para el tratamiento con ácido sulfúrico de la fracción de hidrocarburos nombrada consta de un reactor de hierro (1) revestido en su parte interior con plomo, y cuya capacidad es de tres litros aproximadamente.

Este reactor es a su vez colocado dentro de otro recipiente (2), por donde se puede hacer circular agua fría y caliente o bien vapor de agua.

El reactor contiene una vaina (4) para termómetro y un agitador (3) que accionado con motor eléctrico (11) permite homogenizar la temperatura del medio. Por su parte inferior el aparato está dotado de una válvula de descarga (9)

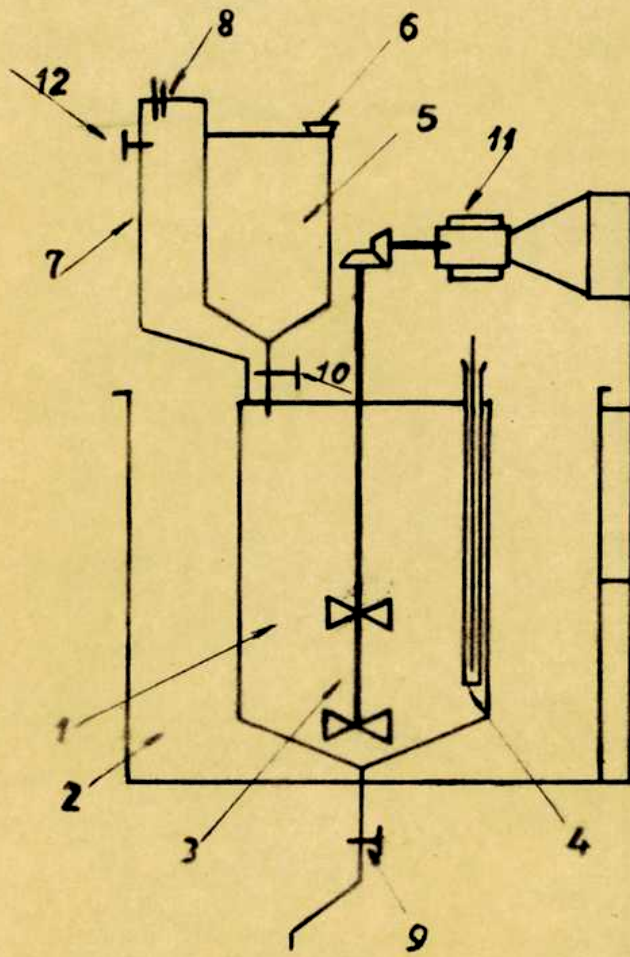


Fig. 1

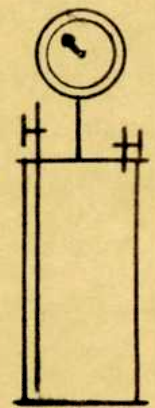


Fig. 2

y en la parte superior y conectado al reactor por la línea (10) se encuentra un recipiente de aproximadamente un litro de capacidad (5) que tiene un tapón (6) en su parte extrema; este recipiente puede conectarse también en el reactor por la parte superior mediante un tubo (7) que lleva una unión doble (8) y una válvula (12).

La fracción de gas de C_3 que como ya se ha mencionado se encuentra al estado líquido a unas ocho atmósferas de presión se pasa a un recipiente (fig.2) de más o menos un litro que se encuentra sumergido en agua con hielo. Este último recipiente munido de un manómetro y de dos válvulas, una de entrada y otra de salida se conecta por medio de un cable flexible de cobre al cilindro de gas previamente invertido. Cuando empieza a pasar el gas licuado por la válvula cuyo extremo llega al fondo del recipiente que se quiere cargar, se abre momentáneamente la válvula de salida para facilitar la evacuación del aire y el llenado del mismo.

Una vez conseguido esto por diferencia de pesada se sabe la cantidad de gas contenida en el recipiente y ésta se pasa al reactor mediante la conexión de la unión doble de la línea (7). Teniendo cerradas las válvulas (9) y (10) del reactor y enfriado éste con agua fría se pasa todo el contenido del recipiente calentando en la parte final con vapor y verificando luego por diferencia de pesada la cantidad de hidrocarburos cargada. Conocido este valor se procede luego a cargar el reactor con ácido sulfúrico en la cantidad y concentración deseadas. Para esto se saca el tapón (6)

y una vez cerrada las válvulas (10) y (12) se introduce el ácido en el reactor; se vuelve a colocar el tapón y conectada la unión doble se procede nuevamente a abrir las válvulas (10) y (12), permitiéndose así el contacto del ácido y de las olefinas dentro del reactor; como ya se hizo notar el producto formado luego de una conveniente agitación será diluido y destilado para separar el alcohol formado del ácido diluido.

En la elaboración del alcohol isopropílico se hará necesaria una adecuada elección de las variables de operación (concentración del ácido, tiempo de contacto, relación molar, temperatura, presión, etc.); se podrá evitar así la necesidad de diluir mayormente el producto ácido formado, sin que se formen cantidades apreciables de sustancias (éter isopropílico, sulfato de diisopropilo, polímeros, etc.) capaces de disminuir considerablemente el rendimiento de la operación. De este modo será posible en la industria, en caso de recuperar el ácido, evitar que ésta etapa de por sí muy onerosa sea imposible de llevar a cabo.

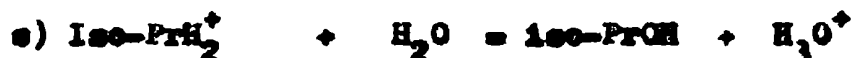
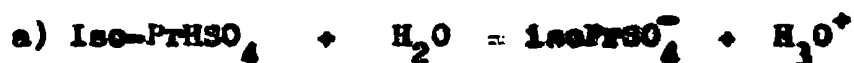
Las reacciones que se pueden producir entre el propileno, el ácido sulfúrico y el agua son numerosas y hubo una tendencia general dentro de la literatura técnica de subestimar esta complejidad.

La obtención del alcohol isopropílico suele re-

presentarse generalmente por las siguientes dos ecuaciones:



La primera ecuación, que es la formación del sulfato ácido de isopropilo explicaría la absorción del propileno por el ácido sulfúrico; la segunda ecuación parece ser en cambio la forma simplificada de una serie de no muy bien definidas reacciones iónicas. La posibilidad de que el alcohol forme iones complejos fué sugerida por Goldschmidt, que de acuerdo con el concepto de Lewis, sobre polarización de moléculas, sugirió que la hidrólisis podría efectuarse según las siguientes etapas:



formando como se ve un ión complejo que por su analogía con el ión oxonio se ha convenido en llamar alcoxonio. En favor de la existencia o menos de estos iones complejos hablan ciertas experiencias cuyo resultado ha sido la separación de sales cristalinas de bajo punto de fusión con el ión alcoxonio neutralizado (ej. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{HBr}$, P.F. -

- 28°C). También la formación del éter isopropílico que comúnmente suele representarse de la siguiente manera:



parece ser el resultado de una serie de reacciones iónicas intermedias.-

PREPARACION DEL ALCOHOL BUTILICO

Los gases no saturados procedentes de cracking en las refin'rias de petr'leo, proporcionan material adecuado para la elaboraci'n de alcoholes en gran escala. Ya se ha mencionado como las olefinas por absorci'n con 'cido sulf'rico forman sulfatos 'cidos de alquilo que a su vez producen por hidr'olisis los alcoholes correspondientes.

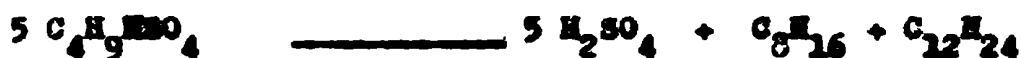
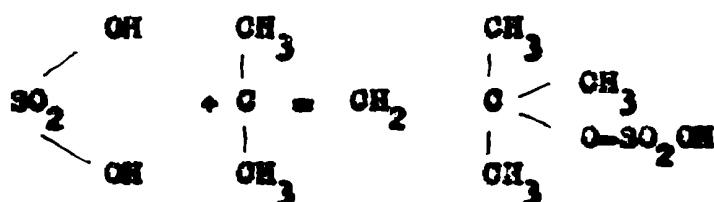
Para la obtenci'n de alcohol butilico se opera con la fracci'n de hidrocarburos de cuatro 'tomos de carbono provenientes siempre de cracking y que generalmente est' constituida por n-butileno n-butanos, isobutanos, isobutilenos y algo de butadieno.

La operaci'n en el laboratorio se ha efectuado en el aparato de la fig. 1 ya descrito en la operaci'n del alcohol isopropilico.

La presencia del isobutileno en la fracci'n de carbono cuatro y su mayor reactividad frente al 'cido sulf'rico hace necesaria su separaci'n evitando as' la formaci'n de polimeros.

Para esto, los gases que en forma licuada son introducidos en el reactor, ser'n tratados previamente con H_2SO_4 de 60-65% de concentraci'n con un tiempo de contacto no superior a 30 minutos y a una temperatura que puede oscilar entre 25 y 30°C. En estas condiciones el isobutileno

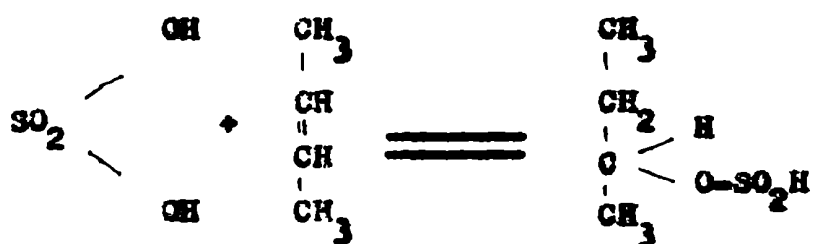
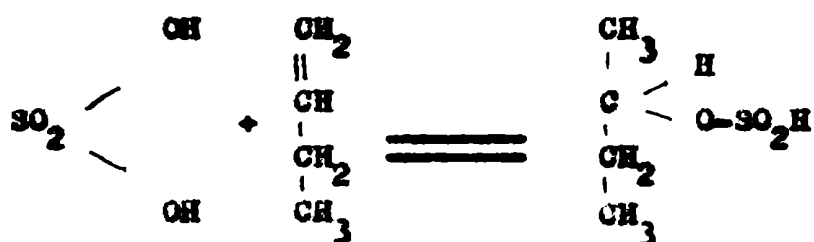
reacciona con el H_2SO_4 dando lugar a la formación de sulfato ácido de isobutilo que queda disuelto en el líquido ácido permitiendo así su separación del resto de hidrocarburos. Si se aumenta la temperatura y el tiempo de agitación, el sulfato ácido de isobutilo se desdobla con polimerización de isobutileno separándose en forma de dímeros y trímeros; estos últimos serían perjudiciales en las reacciones subsiguientes. Este proceso se pone en evidencia si el líquido ácido separado en esta primera extracción se somete a un calentamiento a $110^\circ C$. La obtención del sulfato ácido de isobutilo y su desdoblamiento en isocteno y triisobutileno se ve ilustrado en las siguientes reacciones:



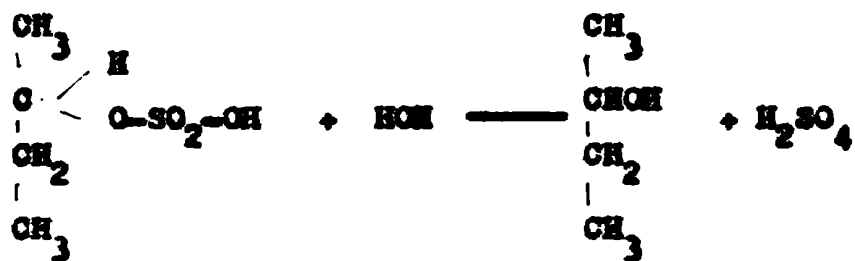
De esta manera se podrá separar el ácido que así recuperado podrá nuevamente usarse en esta primera etapa de extracción; el isobutileno por otra parte se habrá convertido en hidrocarburos de alto poder antidetonante. Si se quiere convertir el isobutileno en alcohol butílico terciario es menester agregar previamente agua hasta reducir en un 30% la acidez del líquido y después destilar pa-

ra separar el alcohol formado.

Ahora bien, una vez extraído el isobutileno de la mezcla de hidrocarburos de cuatro átomos de carbono se introduce el ácido de 80-85% de concentración que se combinará con los n-butilenos según las siguientes reacciones:



Esta operación se efectúa normalmente agitando el medio durante 30-40 minutos y a una temperatura de 40°C aproximadamente. Una vez que se considera terminada esta etapa se deja escapar por la parte superior del aparato el gas que no ha reaccionado. Se agrega luego la cantidad de agua necesaria para efectuar la hidrólisis agitando durante diez minutos y calentando con vapor hasta 90°C. La reacción final será la formación del alcohol butílico:



Se deja enfriar el producto y se lo extrae en una ampolla de decantación; después de una hora de reposo aparecerán en la superficie los polímeros que en parte se han formado. Una vez separados los polímeros por decantación se coloca al producto en un balón donde se destila el alcohol producido.-

PREPARACION DE CATALIZADORES

Los procesos de deshidrogenación, en nuestro caso, en la obtención de cetonas a partir de los alcoholes secundarios respectivos, requieren habitualmente la presencia de catalizadores que en su mayoría se encuentran al estado sólido.

Estos generalmente, se usan solos o bien soportados en algún material inerte, sobre el cual es depositado de una manera conveniente el componente que es activo catalíticamente. La deshidrogenación se realiza sobre la superficie del catalizador de manera que en todos los procedimientos que se sigan para su obtención será indispensable procurar que aquél tenga una gran superficie de contacto.

Sin embargo, se ha visto que el problema de preparar un catalizador no consiste exclusivamente en conseguir que tenga la mayor superficie, sino crear un estado de insaturación tal que los átomos que se encuentran en la superficie tengan la propiedad de absorber sustancias que se pongan en contacto con ellos.

Estas consideraciones, por otra parte ya expuestas anteriormente, sugieren otro hecho muy importante, el de que a pesar que la adsorción tenga una concomitante relación con la actividad de un catalizador (formación de

complejos) también puede ser la causa de la destrucción de esta propiedad ya que los mismos átomos activos pueden retener sustancias que lo envenenan, impidiendo que a estos centros de reacción lleguen las moléculas capaces de deshidrogenarse. El grado de deshidrogenación dependerá por ende de la cantidad y calidad de superficie activa: de ahí se desprende que el método de preparación de catalizadores será una de las variables que mayormente influirá en la velocidad de reacción del proceso.

La composición química de la sustancia no es en efecto, de por sí sola, guía suficiente capaz de determinar la bondad de un catalizador.

Se ha comprobado experimentalmente que muchas veces las propiedades físicas son de vital importancia y que estas propiedades son el resultado del método de obtención empleado. La literatura sobre la materia es vagatísima con respecto a éste, y aunque actualmente existe una serie de pasos fundamentales y generales que son comunes a todos los procedimientos, la preparación de catalizadores puede considerarse todavía un arte. De todos modos siempre será no solo conveniente, sino indispensable la anotación cuidadosa de todos los pasos efectuados. Para esto será necesario conocer la pureza de los productos químicos empleados ya que este conocimiento es básico para que cualquier método de preparación sea reproducible.-

Evitar altas temperaturas, la contaminación por sustancias extrañas, obtener el mayor contacto íntimo posible de los constituyentes son, entre otras, precauciones imprescindibles para lograr un buen catalizador. Más adelante a medida que iremos consignando los resultados obtenidos operando a distintas temperaturas, nos preocuparemos de mencionar la preparación y las propiedades de los diversos catalizadores usados. Desde ya se puede adelantar que los catalizadores deshidrogenantes son metales ácidos en su mayoría y que hay una cierta tendencia al respecto de clasificarlos en enérgicos y suaves.

Los primeros se caracterizan porqué actúan en forma muy intensa siendo al mismo tiempo muy sensibles. En general en presencia de éstos los compuestos orgánicos se craquean con facilidad y solo una estricta vigilancia de presión y temperatura puede evitar a veces que se produzca este fenómeno. Pertenecen a estos catalizadores los de níquel, los de cobalto, y a veces los sulfuros de molibdeno y tungsteno. Entre éstos también podría mencionarse el níquel de Raney.

En los ensayos realizados se quiso operar con óxido de níquel soportado sobre piedra pómez y reducido luego en corriente de hidrógeno.

El resultado fué, que en el gas obtenido como producto de reacción, un 31% correspondía a gas no saturado.

Con los catalizadores suaves, en cambio, la deshidrogenación se efectúa en forma menos pronunciada y más difícil es la formación de cantidades considerables de hidrocarburos no saturados. El término suave que se asigna a estos catalizadores no se refiere a su actividad ya que la deshidrogenación se puede efectuar con una rapidez similar a la que se obtiene con el empleo de catalizadores energéticos (x); estos catalizadores, cuyo empleo aumenta constantemente, contienen comúnmente cobre, óxido de zinc, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de vanadio, metales nobles, y elementos más raros.

En nuestro trabajo se lograron resultados satisfactorios gracias al aporte de estas sustancias. La ayuda de la bibliografía disponible hizo que se operara preferentemente con catalizadores a base de zinc y cobre ya sea a partir de sus óxidos o bien bajo la forma de mezclas metálicas.

(x) - Esta denominación se debe a que este proceso se efectúe solo en una primera etapa, como si se realizara una oxidación suave del producto orgánico del cual se sale.-

**ENSAYO DE CATALIZADORES EN LA DESHIDROGENACION DEL
ISOPROPANOL Y DEL BUTANOL SECUNDARIO.-**

Un estudio comparativo de catalizadores para la obtención de acetona y metil-etil-cetona a partir de los alcoholes correspondientes, requiere, prima facie, una exhaustiva consulta de la bibliografía disponible. Se podrá efectuar, de acuerdo con éste, una adecuada selección de los catalizadores que bien pueden ser útiles en la conversión del mencionado proceso.

El primero en encarar en forma sistemática el estudio de la deshidrogenación de alcoholes fué Ipatiev que utilizando hierro, zinc, manganeso, latones, etc., logró resultados satisfactorios. Sabatier y Senderens, mencionaron por otra parte, para estas reacciones, el uso de cobre reducido. En la actualidad muchos son los autores que se atribuyen la preparación de buenos catalizadores a los efectos de convertir los alcoholes en cetonas; sin embargo, como ya se ha sugerido, prevalece en líneas generales la tendencia de emplear para estos procesos catalizadores a base de zinc y cobre. Consecuentes con esto, en nuestros ensayos se trató de determinar la bondad de estos elementos operando a distintas temperaturas y con bajas relaciones de flujo, ^(x); se aumentó luego el caudal de carga para obser-

(x) - relación de flujo: volumen de carga líquida que pasa por hora a través de un volumen de cámara ocupada por el catalizador.-

var finalmente, en las condiciones óptimas encontradas la eficacia y el rendimiento de los catalizadores.

Las operaciones realizadas se han llevado a cabo en el aparato cuyo esquema se ve ilustrado en la figura 3. Este consta de un tubo (3) de hierro de 1,6 cm. de diámetro por 60 cm. de largo en cuya parte superior dispone de un tapón (14) por donde se introduce el catalizador; un tubo de cobre (4) de 6 mm. de diámetro que llega hasta el fondo permite la entrada de alcohol y otro (8) que parte del extremo superior favorece la salida de los productos. El tubo (3) es colocado a su vez dentro de otro tubo de hierro (15) de unos 10 cm. de diámetro conjuntamente con una vaina (16) para tres termocuplas (5) que permiten registrar la temperatura a distintas alturas mediante un pirómetro (20). El espacio entre los dos tubos se llena con virutas de bronce para tener la temperatura más uniforme. El calentamiento se obtiene por medio de tres resistencias eléctricas variables.

Para la carga del alcohol se usa una bomba (17) que envía el líquido por una línea (4) y (19). Los productos que salen de la cámara catalítica van a un condensador (9) enfriado con agua y después de dejar la parte condensada en un colector (10), siguen a otro condensador (12) enfriado con hielo y sal, dejando ahí el resto del condensado.

En la obtención de la acetona, debido a su

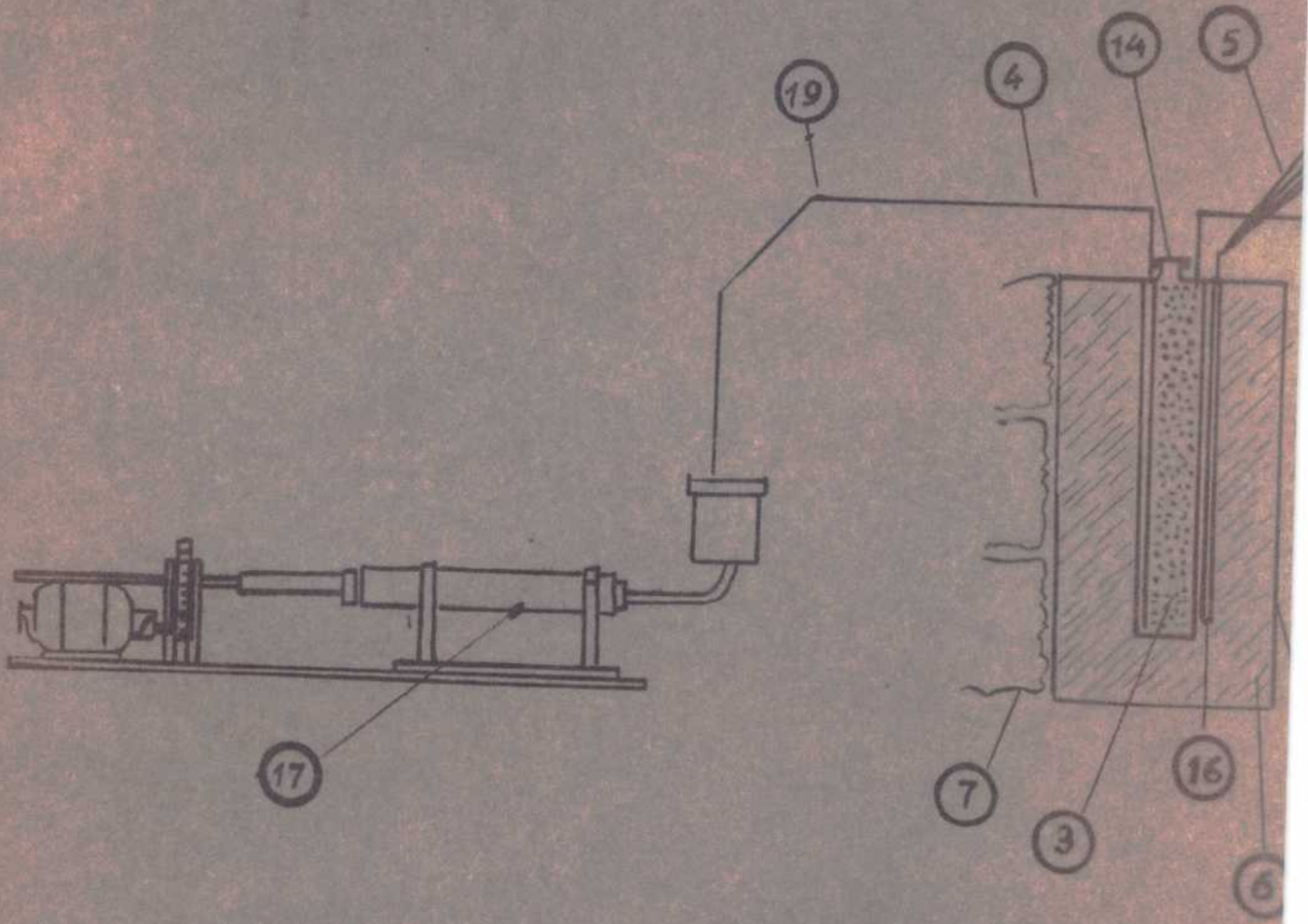


FIG. 3

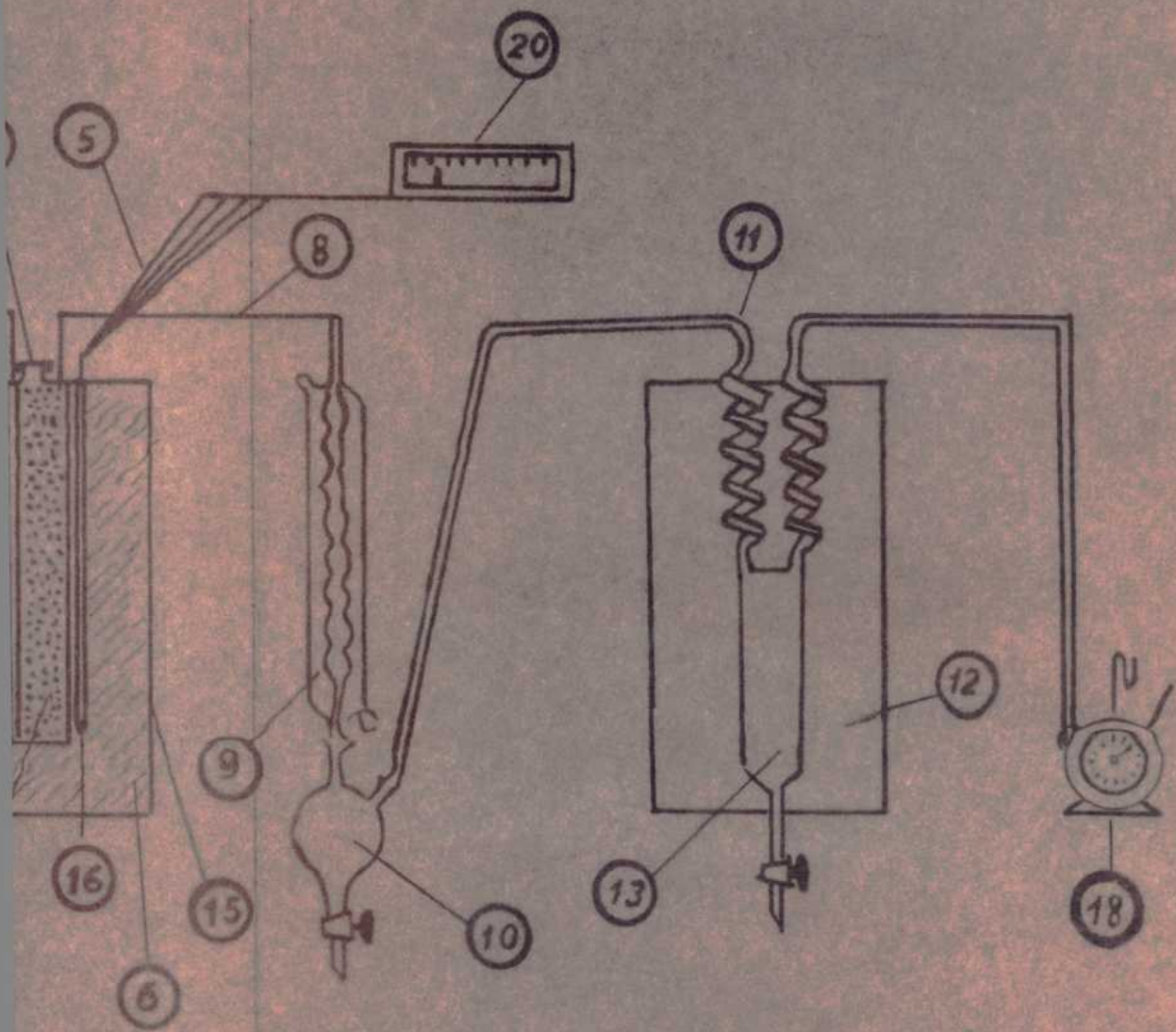


FIG. 3

alta tensión de vapor se coloca comúnmente, entre los dos condensadores, una trampa de agua (scrubber) sumergida también en hielo y sal. Finalmente por una medidor (18) pasan los gases de reacción que exentos de estona son llevados al medio exterior. La bomba de carga se regula para enviar el caudal deseado y una vez alcanzada la temperatura de ensayo se empieza la reacción que se mantiene con una variación de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.- El producto de los condensadores que se recoge se mide. Para determinar la estona en el condensado, se trata este último con clorhidrato de hidroxilamina, titulando luego con solución alcalina y en presencia de helianti na la oxima formada.

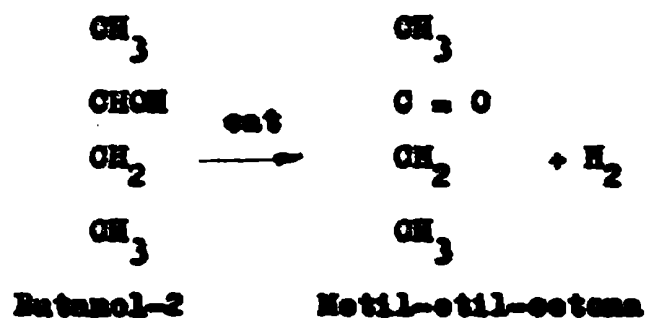
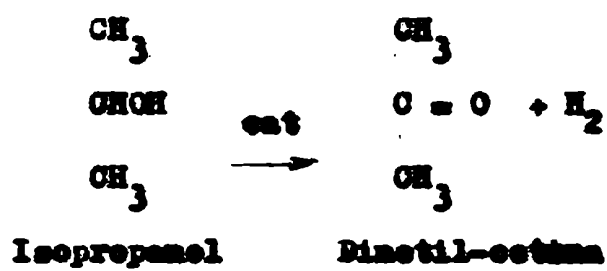
Quando se tiene suficiente cantidad de condensado se verifica el rendimiento, separando la estona por destilación fraccionada, en el aparato "Podbielniak de alta", concordando luego los resultados.

A continuación se consignan todos los valores obtenidos en los diversos ensayos efectuados.

En los cuadros I°, II° y III° se podrán observar los resultados alcanzados operando con alcohol isopropílico y en el cuadro IV° con el alcohol butílico secundario.

Las dos reacciones principales pueden representarse de la siguiente manera:

///...



ACETONA (dimetil cetona) a partir de

En- sa- yo N°.	Horas de Ensayo	Catalizador			Isopropanol		Velec. de flujo.	Temperatu	
		N°	gra.	cm ³ .	cm ³ . hora	cm ³ . total		Sup.	Medi
1	1.10'	1	130	76	38	44.3	0,5	340	410
2	1	2	112	—	38	38,0	-	330	350
3	1,15'	3	71	76	38	47.5	0,5	320	400
4	2	3	71	76	38	76,0	0,5	350	430
5	3	3	71	76	38	114,0	0,5	370	450
6	2	3	71	76	38	76,0	0,5	405	455
7	3	3	71	76	38	114,0	0,5	410	460
8	2	4	116	76	38	76,0	0,5	300	340
9	3	4	116	76	38	114,0	0,5	325	385
10	3	4	116	76	38	114,0	0,5	345	410
11	3	4	116	76	38	114,0	0,5	350	430
12	3	4	116	76	38	114,0	0,5	360	450

tir de alcohol isopropílico.

Temperaturas °C		Condensado		Gas		Acetona	
Medio	Fondo	cm3. total	cm3. en trampa	lit. hra.	Vol Vol	% en condensado.	Rendim. % mol mol
410	410	40	—	10,2	268	77,0	—
350	350	37	—	10,2	268	5,5	—
400	400	45	—	8,1	213	66,0	71,6
430	430	64	—	9,0	236	67,8	72,2
450	450	96	—	9,2	242	70,0	77,0
455	455	62	—	9,4	247	76,8	82,1
460	465	91,5	—	9,7	255	76,2	81,8
340	350	72,0	—	7,2	189	63,0	70,2
385	395	104,8	—	9,1	239	71,6	76,6
410	410	103,5	—	9,3	244	74,3	79,6
430	430	102,0	—	10,1	265	76,0	81,7
450	450	99,5	—	10,2	268	77,1	80,9

(Conti

En- sa- yo N°.	Horas de Ensayo	Catalizador			Isopropanol		Veloc. de flujo.	Temperatu	
		N°	grs.	cm ³ .	cm ³ / hora	cm ³ . total		Sup.	Medi
13	2	5	82	76	38	76	0,5	360	370
14	3	5	82	76	38	114,0	0,5	365	379
15	3	5	82	76	38	114,0	0,5	370	400
16	3	5	82	76	38	114,0	0,5	385	410
17	3	5	82	76	38	114,0	0,5	395	430
18	2	6	179	76	38	76	0,5	360	400
19	3	6	179	76	38	114	0,5	395	430
20	3	6	179	76	38	114	0,5	405	450
21	3	6	179	76	38	114	0,5	435	470
22	3	7	188	76	38	114	0,5	310	400
23	3	7	188	76	38	114	0,5	380	430
24	3	7	188	76	38	114	0,5	415	450
25	3	7	188	76	38	114	0,5	425	470
26	3	8	81	76	38	114	0,5	320	350
27	3	8	81	76	38	114	0,5	375	380
28	3	8	81	76	38	114	0,5	380	410

Temperatura °C		Condensado		Gas		Acetona	
Medio	Pondero	cm3. total	cm3 en trampa	lts. hrs.	Vol. Vol.	% en condensado.	Rendim. % ml/ml
370	370	105,5	—	9,1	239	64,8	70,6
390	390	102,6	—	10,0	263	78,9	84,4
400	400	102,0	—	10,3	271	26,0	82,2
410	410	102,6	—	10,5	276	26,0	82,5
430	430	100,5	—	10,9	286	75,3	80,2
400	400	72,5	—	2,8	73	23,0	26,5
430	430	108,0	—	3,3	86	25,0	28,7
450	450	109,5	—	5,1	134	41,7	48,3
470	470	109,0	—	6,6	173	54,2	56,6
400	400	103,5	—	5,1	134	40,9	47,8
430	430	109	—	5,9	155	46,4	52,8
450	450	108	—	6,7	176	51,0	57,2
470	470	104	—	9,4	247	74,1	81,2
350	350	98	6,7	9,7	255	71,7	81,2
380	380	98	6,6	10,2	268	74,7	83,3
410	410	97	6,3	10,6	278	76,1	84,5

(Con

En- sa- yo Nº	Horas de Ensayo	Catalizador			Isoprepeneol		Veloc. de flujo.	Temp Sup.
		Nº	grs.	cm ³	cm ³ / hora	cm ³ . total		
29	3	8	81	76	38	114	0,5	410
30	3	9	86	76	38	114	0,5	395
31	3	9	86	76	38	114	0,5	400
32	3	9	86	76	38	114	0,5	425
33	3	10	172	76	38	114	0,5	375
34	3	10	172	76	38	114	0,5	400
35	3	10	172	76	38	114	0,5	425
36	3	11	172	76	38	114	0,5	335
37	3	11	172	76	38	114	0,5	335
38	3	11	172	76	38	114	0,5	400
39	3	11	172	76	38	114	0,5	420
40	3	11	172	76	38	114	0,5	460
41	3	12	192	76	38	114	0,5	395
42	3	12	192	76	38	114	0,5	420
43	3	12	192	76	38	114	0,5	420
44	3	12	192	76	38	114	0,5	420

Temperaturas °C		Condensado		Gas		Acetona	
Medio	Fondo	cm ³ . total	cm ³ . en trampa	lit. hrs.	Vol. Vol.	% en condensado.	Rendim. % mol/mol
440	440	96	6,3	10,2	268	72,1	85,6
400	400	102	2,5	5,8	152	40,3	40,7
430	430	101	5,3	9,2	242	69,5	79,0
450	450	96	5,7	9,9	260	72,5	81,0
400	400	102	2,6	5,3	139	33,0	37,0
425	425	101	3,5	6,6	173	40,2	44,8
450	450	96	5	9,4	247	63,7	70,0
400	400	103	2,9	6,3	165	36,6	41,4
425	425	98	4,0	8,3	218	55,0	57,8
450	450	96	3,6	9,4	247	70,0	72,0
455	460	96	5,5	10,4	273	73,0	77,0
460	460	97	4,8	10,4	273	73,0	77,0
425	425	100	3,6	7,4	194	46,4	51,2
455	455	99,5	3,0	8,9	234	63,3	57,1
455	460	100,5	3,0	8,7	228	61,0	65,1
460	460	102,0	2,5	8,4	221	58,6	63,3

(Con)

En- sa- yo Nº	Horas de Ensayo	Catalizador			Isopropanol		Veloc. de flujo.	Tem- perat. Sup.
		Nº	grs.	cm ³ .	cm ³ / hora	cm ³ . total		
45	3	13	27	76	38	114	0,5	395
46	3	13	27	76	38	114	0,5	410
47	3	14	34	76	38	114	0,5	330
48	3	14	34	76	38	114	0,5	330
49	3	14	34	76	38	114	0,5	350
50	3	14	34	76	38	114	0,5	350
51	3	14	34	76	38	114	0,5	380
52	3	15	30	60	60	180	1	370

Los rendimientos % mol/m³
cantidades de agua y polí-
mero con el alcohol.-

Temperaturas °C		Condensado		Gas		Acetona	
Media	Fonda	cm ³ . total	cm ³ . en trampa	lit. hra.	Vol. Vol.	% en condensado	Rendim. % mol mol
425	425	100,0	2,8	7,0	184	44,6	48,2
450	450	97,5	3,5	9,3	244	64,4	60,1
350	350	99,0	4,0	10,2	268	72,0	78,5
350	350	99,0	4,0	9,8	257	68,6	74,
400	400	99,0	1,0	12,7	281	77,5	85
400	400	99,0	3,5	10,8	284	77,7	85,1
425	425	99,0	3,5	10,7	281	78,3	85,3
410	410	140,5	7,4	14,8	246	50,5	51,8

se han calculado descontando las
 partes que se encuentran mezcladas

- Catalizador N° 1 : Oxido de zinc (2,88%) soportado sobre li-
maduras de hierro.
- Catalizador N° 2 ; Espirales de cobre electrolítico.
- Catalizador N° 3 : Cobre: 41,6%; Zinc: 58,4% d: 0,93.
- Catalizador N° 4 : Oxido de zinc: 50%; Oxido cerámico: 49,4%
Oxido cárpico: 2 $\frac{1}{2}$,6%.
- Catalizador N° 5 : Oxido de zinc: 50%; Oxido cerámico: 32,9%.
Oxido cárpico: 17,1%.
- Catalizador N° 6 : Zinc: 38,2%; Cobre: 58,8%; Plomo: 0,85%.
Fósforo: 0,016%; Hierro: 2,7%; d: 2,3.
- Catalizador N° 7 : Cobre: 70%; Zinc: 28,3%; Estaño: 1,20%.
Antimonio: 0,04%; Hierro: 0,03%; d: 2,4
- Catalizador N° 8 : Oxido de zinc.
- Catalizador N° 9 : Zinc: 48%; Cobre: 52%; d: 1,13
- Catalizador N° 10 ; Zinc: 48%; Cobre: 52%; d: 2,26
- Catalizador N° 11 : Zinc: 38%; Cobre: 62%; d: 1,47
- Catalizador N° 12 : Zinc: 38%; Cobre: 62%; d: 2,52
- Catalizador N° 13 : Zinc: 48%; Cobre: 52%; d: 0,35
- Catalizador N° 14: Oxido de zinc: 98,1%; Oxido de Cobre: 1,9%
- Catalizador N° 15 : Níquel soportado sobre piedra pómez.
-

Después de haberse efectuado una selección de catalizadores, se consideró oportuno observar el comportamiento de uno de éstos frente a un aumento de la relación de flujo.

El cuadro II refleja los resultados obtenidos.

El catalizador empleado, óxido de zinc con 1,9% de óxido de cobre se lo ha preferido entre otros en conocimiento de que los catalizadores mixtos presentan a menudo una actividad acrecentada.

Los valores, elevando en algunos grados la temperatura, siguen siendo satisfactorios de acuerdo a lo esperado.

En el cuadro III quedan consignados finalmente los resultados obtenidos con tres catalizadores (16-5-9) determinando su actividad en función del tiempo. El período de actividad de un catalizador es generalmente bastante indefinido ya que no solo depende de la naturaleza de las sustancias que se ponen en contacto sino de la permanencia de superficies activas a las cuales se debe con toda probabilidad la eficacia del catalizador.

En nuestro caso, fenómenos pirelíticos (cracking del alcohol), que acompañan al proceso de deshidrogenación llevan a la formación de resinas y carbón que se van depositando sobre el catalizador.

La consecuencia de esto es que la actividad del catalizador se encuentra parcialmente disminuida ya que se está obligado a desarmar la cámara catalítica para efectuar

la desobstrucción de los tubos de entrada y salida. De superar esta dificultad (ver ensayos 77 y 97) los catalizadores a base de óxidos de zinc parecen ser eficientes para su empleo en procesos industriales.-

C U A D R O 11

41.

N ^o de sa- yo N ^o .	Horas de Ensayo	Catalizador			Isopropanol		Veloc. de flujo.	Temperaturas °C			Condensado		Gas		Acetona	
		N ^o	gra. cm ³ .	cm ³ hora	cm ³ hora	cm ³ total		Sup.	Medio	Fondo	cm ³ total	cm ³ en trampa	Lit. hr.	Vol. Vol.	% en conden- sado	Rendim. % VOL VOL
53	3	14	68	60	60	180	1	350	400	400	160,5	4,2	16,6	276	78,4	84,1
54	2	14	68	60	120	240	2	335	400	400	220,0	7,3	19,3	240	65,0	73,2
55	2	14	68	60	120	240	2	350	420	420	216,0	11,5	21,5	268	75,0	81,2
56	2	14	44	40	120	240	3	365	425	425	216,0	10,5	30,0	250	68,8	77,3
57	2	14	44	40	120	240	3	385	440	440	216,0	11,0	31,2	260	71,8	80,1
58	2	14	44	40	120	240	3	390	450	450	212	11,0	31,4	261	72,1	80,1
59	2	14	44	40	120	240	3	390	450	450	212	12,0	32,9	274	73,9	82,3
60	2	14	44	40	120	240	3	400	460	460	214	11,0	32,6	271	75,4	84,2

De la simple observación del cuadro de valores que antecede se puede ver fácilmente como un aumento de temperatura favorece la deshidrogenación del alcohol y como los rendimientos varían según el catalizador empleado.

Los mejores resultados se han obtenido usando catalizadores a base de óxido de zinc (4-5-8-14). Los rendimientos a temperaturas que oscilan entre 400 y 450°C son superiores al 80%.

El óxido de zinc ya sea solo o bien junto con los óxidos de cobre y cromo, se lo ha usado en forma de pastillas (cilindritos), previo tratamiento del óxido con pequeñas cantidades de agua y calcinación a 450°C durante cuatro horas. Se evita de esta manera que los óxidos en forma de polvos puedan obturar la cámara catalítica impidiendo el pasaje de los gases.

Con los catalizadores (3-6-7-9-10-11-12-13) que se han usado en forma de virutas los resultados no han sido muy concordantes.

La influencia de las distintas composiciones (latones ^{2.3.7}) es notable y los resultados indican que un mayor contenido en zinc favorece la conversión del alcohol en acetona. En estas mezclas metálicas juega un papel importante la densidad aparente del catalizador ya que según la forma de la viruta, ésta aportará una mayor o menor superficie activa. Además la presencia de pequeñas cantidades de elementos de bajo punto de fusión, tales como el plomo y el estaño, influyen

**desfavorablemente, comprobándose éste en los rendimientos
relativamente bajos alcanzados con los catalizadores 6 y 7.**

—————

C U A D R O III

En- se- yo No.	Horas de Ensayo	Catalizador			Isopropanol		Temperaturas °C			Condensado		Gas.		Acetona		
		No.	gra.	cm ³ .	cm ³ / hora	cm ³ total	Veloc. de flujo.	Sup.	Medio	Fondo	cm ³ total	cm ³ . en trampa	Lts. hrs.	Vol. Vol.	% en conden- sado.	Rendim. % mol mol
61	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	309,0	17,5	34,0	283	76,6	83,2
62	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	312,0	16,5	33,6	280	78,9	85,5
63	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	316,0	14,3	33,9	282	78,1	84,8
64	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	312,0	17,0	33,5	279	78,9	85,7
65	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	318,0	16,1	32,7	272	78,9	86,9
66	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	318,0	15,8	33,1	275	78,1	86,0
67	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	317,0	14,5	33,2	276	78,9	86,1
68	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	316,0	16,0	33,1	275	78,1	85,6
69	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	318,0	16,1	33,0	275	78,1	85,6
70	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	316,0	17,4	32,3	269	77,4	85,4
71	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	322,0	15,8	32,0	266	76,6	86,7
72	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	324,0	14,6	31,5	262	75,8	85,9
73	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	322,0	16,0	31,6	263	75,6	84,8
74	3	14	56	60	120	360	2	390	430	430	321,0	16,0	31,8	265	75,0	84,7
75	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	319,0	15,3	31,6	263	75,6	84,6

(Continuation)

45.

Número de Empleado	Horas de Empleado	Catalizador		Isopropanol cm ³ /hora	Isopropanol cm ³ total	Veloc. de flujo.	Temperatura °C			Condensado cm ³ total	Condensado cm ³ trampa	Gas		Acetona		
		Hrs.	cm ³				Sup.	Medio	Fondo			litros hrs.	Vol. % Vol.	% en condensado.	Rendimiento % mol/mol	
76	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	319	16,0	31,5	262	75,6	84,8
77	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	333	13,0	27,5	229	65,9	76,6
78	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	333	13,0	26,7	223	62,1	72,6
79	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	332	14,0	27,1	226	63,6	74,1
80	3	14	66	60	120	360	2	390	430	430	331	14,0	27,1	226	63,6	74,0
81	3	5	67	60	120	360	2	390	430	430	333	14,5	26,2	218	62,0	72,9
82	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	331	13,5	28,2	235	68,8	79,5
83	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	327	11,0	28,3	235	67,3	76,5
84	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	328	15,0	28,2	235	68,1	78,7
85	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	327	14,0	27,3	227	67,1	77,0
86	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	328	13,0	27,8	231	69,6	79,5
87	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	325	17,5	29,4	245	70,3	81,5
88	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	326	14,0	28,8	240	69,6	79,1
89	3	5	67	60	120	360	2	390	450	450	326	14,5	28,7	222	67,4	77,1

(Continuación)

No. de Ensayo	Horas de Ensayo	Catalizador		Isopropanol cm ³ /hora	Veloc. de Flujo.	Temperaturas °C			Condensado		Gas		Acetona	
		No. Grs.	cm ³ .			Sup.	Medio	Fondo	cm ³ total	cm ³ trampa	Lts. hora	Vol. Vol.	% en condensa.	Rendim. % mola. mola.
90	3	5	67	120	2	390	450	450	330	15,0	27,6	230	65,8	76,6
91	3	5	67	120	2	390	450	450	324	15,5	28,8	240	68,1	77,6
92	3	5	67	120	2	390	450	450	327	14,0	28,8	240	68,1	78,1
93	3	5	67	120	2	390	450	450	323	13,9	27,7	230	68,8	79,3
94	3	5	67	120	2	390	450	450	329	14,6	27,8	231	68,8	79,5
95	3	5	67	120	2	390	450	450	323	16,4	27,6	230	68,1	79,1
96	3	5	67	120	2	390	450	450	323	14,4	27,4	228	68,8	79,2
97	3	5	67	120	2	390	450	450	329	14,5	26,1	217	63,6	73,6
98	3	5	67	120	2	390	450	450	328	14,5	26,0	216	62,1	72,0
99	3	5	67	120	2	390	450	450	330	14,0	26,4	220	62,9	73,1
100	3	5	67	120	2	390	450	450	330	13,9	26,6	221	62,9	73,0
101	4	9	72	120	2	385	430	490	450	9,5	16,0	133	38,3	44,8
102	4	9	72	120	2	400	450	450	461	10,0	18,2	151	43,0	49,6
103	4	9	72	120	2	425	475	475	446	13,0	21,8	181	53,7	60,0

(Continuación)

47.

Ex- sa- yo Nº.	Heras de Prueba	Catalizador			Isopropanol		Veloc. de flujo.	Temperatura °C			Condensado		Gas		Acetona	
		Nº	Gre.	cm	cm ³ / hora	cm ³ total		Sup.	edio	Fondo	cm ³ total	cm ³ trampa	Lts. hora	Voli. Vol.	% en condensado.	rendim. mol mol
104	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	444	13,0	21,8	181	50,8	58,3
105	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	450	14,0	20,1	166	47,9	55,5
106	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	450	10,0	19,9	165	47,1	54,3
107	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	453	10,0	18,3	152	43,4	50,5
108	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	456	10,0	19,1	159	44,9	52,5
109	4	9	72	60	120	480	2	425	475	475	456	10,0	19,2	160	44,9	52,5
110	4	9	72	50	120	480	2	425	475	475	456	10,0	19,2	160	44,9	52,5

Dada la similitud en la reacción de deshidrogenación de los alcoholes isopropílico y butílico secundario, se consideró conveniente, en la obtención de metil-etil cetona, ensayar con el catalizador que mejores resultados había arrojado en el caso de la propanona. Sin lugar a dudas la elección recayó sobre el catalizador mixto óxido de zinc (98,1%) y óxido de cobre (1,9%) donde este último parece actuar como promotor del primero. A temperaturas que oscilan entre 400 y 450°C y una relación de flujo de 2:1, los rendimientos fueron superiores al 90%.-

Después de 60 horas de trabajo el catalizador permanecía con su actividad inicial, demostrando de este modo la bondad del mismo. El gas obtenido como producto de la reacción se sometió al análisis siendo su contenido en hidrógeno superior al 95% y correspondiendo tan solo un 4% a gas no saturado.

La corroboración de los resultados se efectuó por medio de la destilación fraccionada en el Pöschelniak de alta siendo el valor de los rendimientos ligeramente superiores a los consignados en el cuadro IV que se da a continuación.

C U A D R O I V

No- sa- yo No.	Horas de Ensayo	Catalizador			Isobutanol		Veloc. de flafo.	Temperaturas °C			Condensado		Gas		Acetona	
		grs.	cm ³ .	cm ³ / hora	cm ³ total	Sup.		Medio	Fondo	cm ³ total	cm ³ trampa	lts. hora	Vol. Vol.	% en conden- sado.	rendim. % del mol	
111	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	448	8,5	28,5	288	86,4	93,6
112	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	8,5	29,0	241	86,4	95,3
113	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	8,5	28,8	240	86,4	95,3
114	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	454	9,5	29,0	241	86,4	95,1
115	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	29,3	244	86,4	95,1
116	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	8,5	29,0	241	86,4	95,3
117	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	29,5	246	86,4	95,1
118	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	28,7	239	86,4	95,1
119	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	6,2	28,7	239	85,6	93,8
120	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	29,1	242	86,4	95,1
121	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	28,7	233	86,4	95,1
122	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	29,5	247	91,0	94,7
123	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	453	7,5	30,1	250	89,2	92,3
124	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	30,6	255	91,0	94,7
125	4	14	63	60	480	120	2	370	420	420	456	7,5	30,3	252	90,1	93,9

CONCLUSIONES

Se había sugerido al principio del presente trabajo que la finalidad del mismo residía en obtener buenos rendimientos en acetona y metil-etil cetona por deshidrogenación catalítica y en fase vapor de los alcoholes correspondientes. Ahora bien, de acuerdo a los ensayos efectuados en el laboratorio se pudo observar que:

- 1°) Los más altos rendimientos alcanzados se han logrado con catalizadores a base de óxido de zinc.
 - 2°) Un aumento en la relación de flujo trae aparejado una disminución en los rendimientos a no ser que se aumente la temperatura.
 - 3°) Ensayando a 430°C (catalizador óxido de zinc 98,1% y óxido de cobre 1,9%) con una relación de flujo 2:1, los rendimientos molares en la conversión del alcohol isopropílico en acetona son superiores al 80% (valor máximo alcanzado 86,9).
 - 4°) En las mismas condiciones de trabajo (tem.:420°C) los valores calculados en la conversión del alcohol butílico secundario en metil-etil cetona son superiores al 90%. (Valor máximo obtenido:95,3).
 - 5°) La actividad del catalizador permanece inalterada después de 60 horas de trabajo.
-

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

- Berkman Merrel Egloff - Catalysis (1950).
 Academic Press - Advances in Catalysis - Tomo I a VIII.
 Glasstone S. - Tratado de Fisicoquímica.- (1946).
 Groggins P.H. - Procesos industriales de sustancias orgánicas (1953).
 Lohse H.W. - Catalytic Chemistry (1945).
 Grignard V. - Traité de chimie organique - Tomo VII.
 Emmet P.H. - Catalysis - Tomo I-II-III y IV (1955)
 Astle - The chemistry of petrochemicals (1956).
 Goldstein R.F. - The petroleum chemicals industry (1956).
 Dowdell R.L. - General metallography (1943).
 Ellis C. - The Chemistry of Petroleum derivatives (1945).
 Chemical Abstracts - p. 8856 h (1950); p. 7867 e (1950);
 p. 7861 e (1950); p. 4342 a (1952);
 p. 6437 d (1953); p. 5584 a (1953);
 p. 4716 e (1953); p. 2198 a (1953);
 p. 3994 e (1954); p. 605 e (1954);
 p. 12282 d (1955); p. 12939 b (1955);
 p. 1545 i (1955).-
 Schrage H.W. and Amik H.H. jr. - Hidrolysis of propylene -
 sulfuric acid solutions to isopropyl alcohol -
 I.E.C. Dec. 1950.
 Padovani C. e Salvi G. - Produzione di metil etil setona e
 acetona dal petrolio - Riv. Comb. 5,81 - 114
 (1951).

Lawrence Rosen P. - Oil Gas J. 51 N° 7, 62 - 64. (1952).
Petroleum Refines - Vol. 32. N° 11 - November 1953 - (1953).
Sherwood P.H. - Acetone - Its production and uses -
Petroleum refines Vol 33 - N° 12 Dec, 1954.

H. H. W. W. W.