

Estudio del Coke sulfonado, como catalizador en la deshidratación del alcohol terbutílico

0006

G. A. Ciurlizza,* N. P. Garcés * y S. R. Meléndez *
(Recibido, marzo 1974)

RESUMEN

Se estudió la deshidratación del Alcohol Terbutílico sobre una resina de Coke Sulfonado, comparándola con dos resinas comerciales (la Amberlita IR-120, Dowex 50W-X8).

Experimentalmente se determinó que con la resina de Coke Sulfonado, el tiempo de reacción es menor y el rendimiento mayor, asimismo la presencia de agua afecta menos la pérdida catalítica, que con las resinas que se compara.

SUMMARY

The dehydration of ter-butyllic alcohol is studied on Sulfonated Coke resin, comparing with two resins commercial (Amberlita IR-120, and Dowex 50W-X8).

Experiments demonstrate that the reaction time on Sulfonated Coke is least the catalitic activity loss of Sulfonated Coke, them witle other comparated resins.

ANTECEDENTES

El uso industrial de resinas de intercambio iónico se limitó al ablandamiento de aguas hasta antes de 1935, esto se debió a que no existían cambiadores apropiados para operar como catalizadores. Adams y Homes,[1] descubrieron ciertas resinas sintéticas de los tipos fenólico, amínico y sulfónico, que podían cambiar reversiblemente aniones o cationes, debido a su estabilidad y elevada capacidad de intercambio mejoraron mucho su aplicación.

El uso de catalizadores de intercambio iónico se ha investigado en reacciones que necesitan la presencia de un medio ácido o básico, ya que ofrecen la ventaja de ser fácilmente separables de la mezcla reaccionante;[2] este tipo de resinas se han estudiado extensamente a pequeña escala, siendo una de las más estudiadas la resina Acido Sulfónico.[3]

^{IPN}
* ~~Instituto Politécnico Nacional~~, ESIQUE.

Sidney Sussman [4] determinó que las resinas de intercambio catiónico se pueden utilizar como catalizadores en reacciones de esterificación, éster hidrólisis, aceto alcoholólisis, éster alcoholólisis y deshidratación de alcoholes.

La reacción de deshidratación de alcoholes ha sido estudiada con diferentes catalizadores, siendo uno de ellos el ácido poliestirensulfónico, al que se le ha conocido como eficiente catalizador ácido.[5]

Gupta y Douglas [6] estudiaron la deshidratación del alcohol terbutílico utilizando como catalizador el copolímero de estireno sulfonado y divenilbenceno, encontrando que el transporte de las moléculas de los reactivos hacia el centro del polímero depende del grado de hidratación, Frilette,[7] utiliza para la misma deshidratación el copolímero de estireno con 2% y 8% de divenilbenceno, determinó que la presencia de agua inhibe la reacción.

El efecto catalítico en el contenido inicial de agua para la misma reacción fue estudiada por Heath[8] utilizando como catalizador el copolímero de estireno y 12% de DVB; posteriormente él mismo[9] estudió la cinética de esta deshidratación en un reactor semibatch, conteniendo el líquido reactante partículas suspendidas de catalizador determinando que el contenido inicial de agua acelera la reacción inicial y después la inhibe.

La deshidratación del alcohol terbutílico según el sistema seguido en este trabajo produce agua (liq) e insobutileno (gas); este último producto es un monómero de gran importancia para la manufactura de polímeros de alto grado como Hule Butilo, Poliisobutileno y pudiéndose obtener cerca de 100 productos más.[10]

J. Salazar Tello [11] investigó la forma de preparar la resina Coke Sulfonato ($R-SO_3H$), la cual se aplicó para el tratamiento de aguas obteniéndose buenos resultados.

En el presente estudio se investiga el Coke Sulfonado como catalizador en reacciones de deshidratación de alcoholes (terbutílico).

ELABORACION DE LA RESINA COKE SULFONADO

Esta resina se preparó según el estudio efectuado para aplicarla al tratamiento de agua.

MATERIAS PRIMAS

Coke de petróleo, este coke que se utiliza fue una muestra representativa proveniente de la Refinería 18 de Marzo de Azcapotzalco, D. F. El coke es un residuo que se obtiene en las líneas de operación a través de todo el proceso de refinación del petróleo, como son ductos, calentadores, etcétera.

El coke se recibió en trozos de un tamaño que variaban de 6 a 15 cm. de diámetro, por lo que fue necesario pulverizarlo hasta tenerlo del tamaño del tamiz No. 40, para que de esta forma reaccionara mejor con el agente sulfonante.

AGENTE SULFONANTE

Este agente sulfonante consiste de una mezcla de 50% en volumen de óleum con 20% de SO₃ y 50% en volumen de H₂SO₄ con 98% de pureza.

LAS CONDICIONES DE OPERACION PARA LA SULFONACION SON

$T_r^{\circ} = 100 \pm 2^{\circ}\text{C}$; $tr = 5 \text{ hrs.}$; Vel. agitador = 300 r.p.m.

Rel. de mezcla $\frac{1}{16} \frac{\text{Coke}}{\text{mezcla ácida}}$ se agrega coke al ácido.

El producto que se obtiene se lava con agua destilada hasta eliminar el ácido residual, posteriormente se elimina la humedad a una temperatura menor de 100°C.

PLANEACION DEL EXPERIMENTO

La deshidratación del alcohol terbutílico es una reacción de catálisis heterogénea, en la que el reactivo es líquido y el catalizador es sólido, o sea que para llevar a cabo esta reacción requiere de agitación adecuada.

De acuerdo al valor de:

$$\Delta H_{R, 25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = 12.06 \frac{\text{Kcal.}}{\text{mol.}}$$

es una reacción que necesita calor.

Se agregaron reactivos en exceso, al efectuarse esta reacción, sale del recipiente una mezcla de isobutileno fase gaseosa, trazas de agua producidas en la reacción y alcohol terbutílico en forma de vapores, por lo cual se utiliza un refrigerante para separar el isobuteno que es el más volátil de las sustancias que se encuentran en la mezcla, a la temperatura de 29°C, que se tienen en refrigerante. El isobutileno que se produce durante todo el tiempo de reacción se mide en un gasómetro o integrador de volumen.

VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL SISTEMA DE REACCION

- A) *Presión.*—Se trabaja a la presión atmosférica.
- B) *Temperatura.*—Se controla la temperatura del gas de salida por medio del agua que se alimenta al refrigerante.
- C) *Agitación.*—Deberá ser controlada para tener una mejor reacción.

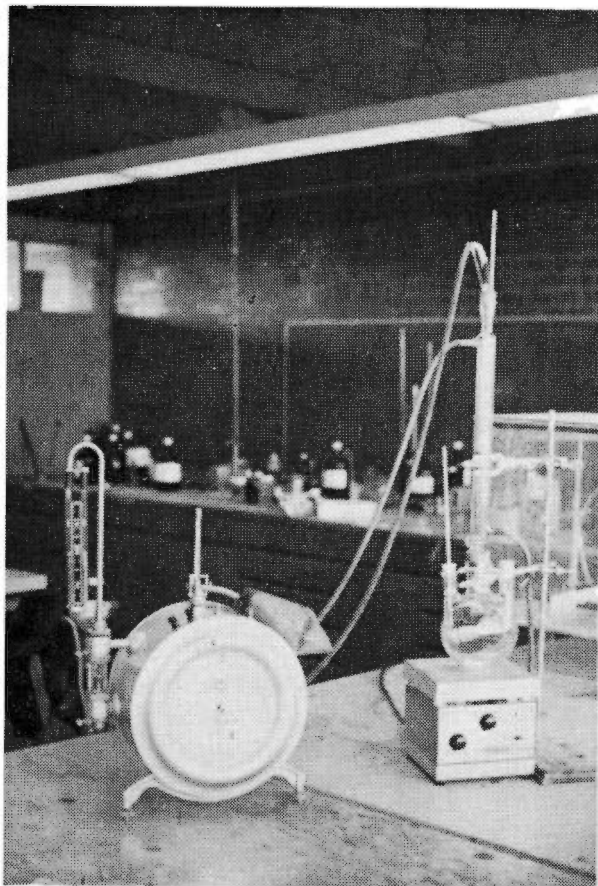


FIG. 1 Consiste de un matraz de tres bocas, un refrigerante el cual lleva un termómetro, un agitador con placa de calentamiento y un gasómetro West-test meters.

D) *Volumen de gas producido.*—Para tener una idea acerca de la velocidad de la reacción se medirá el volumen del gas que se obtenga a diferentes intervalos de tiempo.

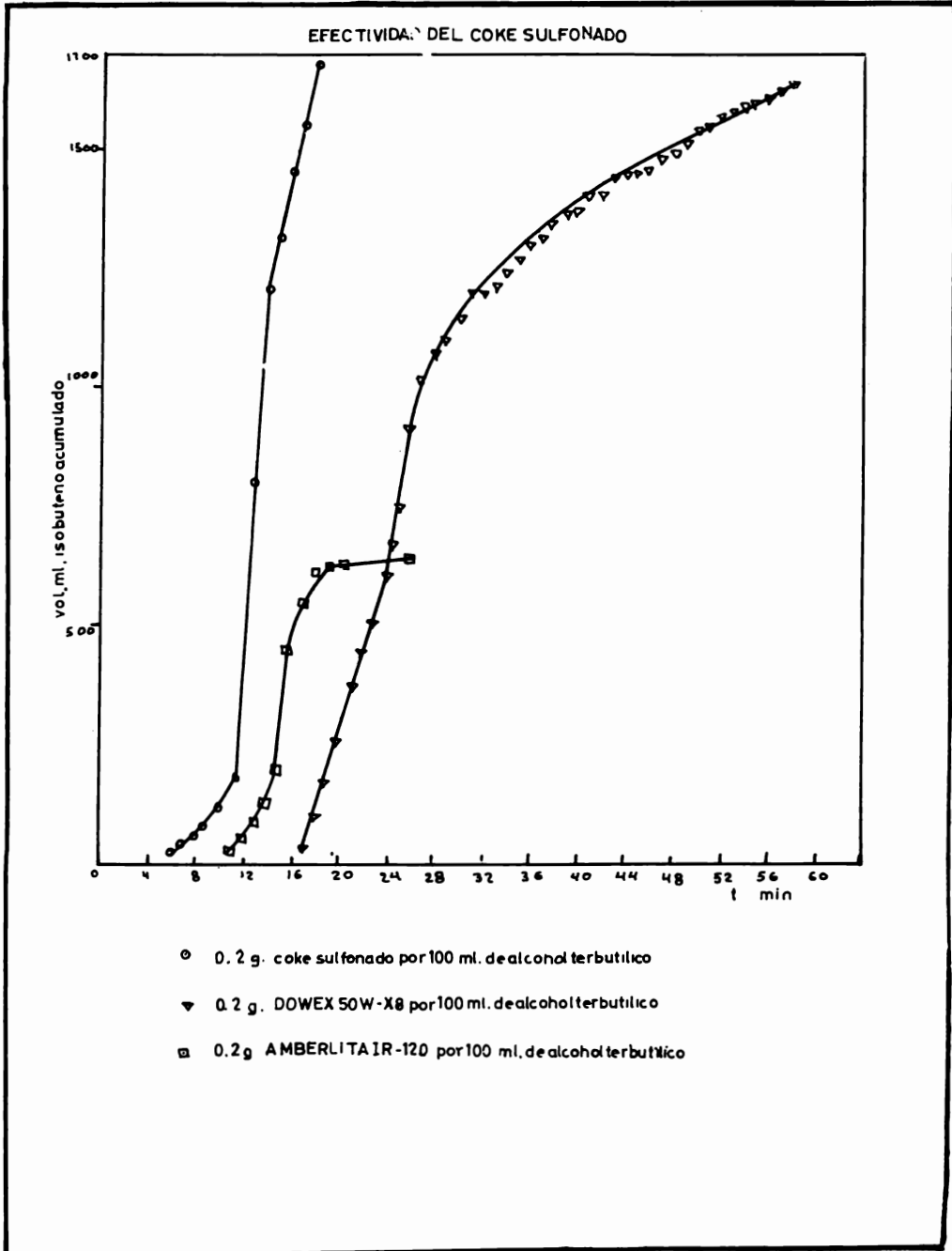
El equipo que se utiliza se muestra en la Fig. 1.

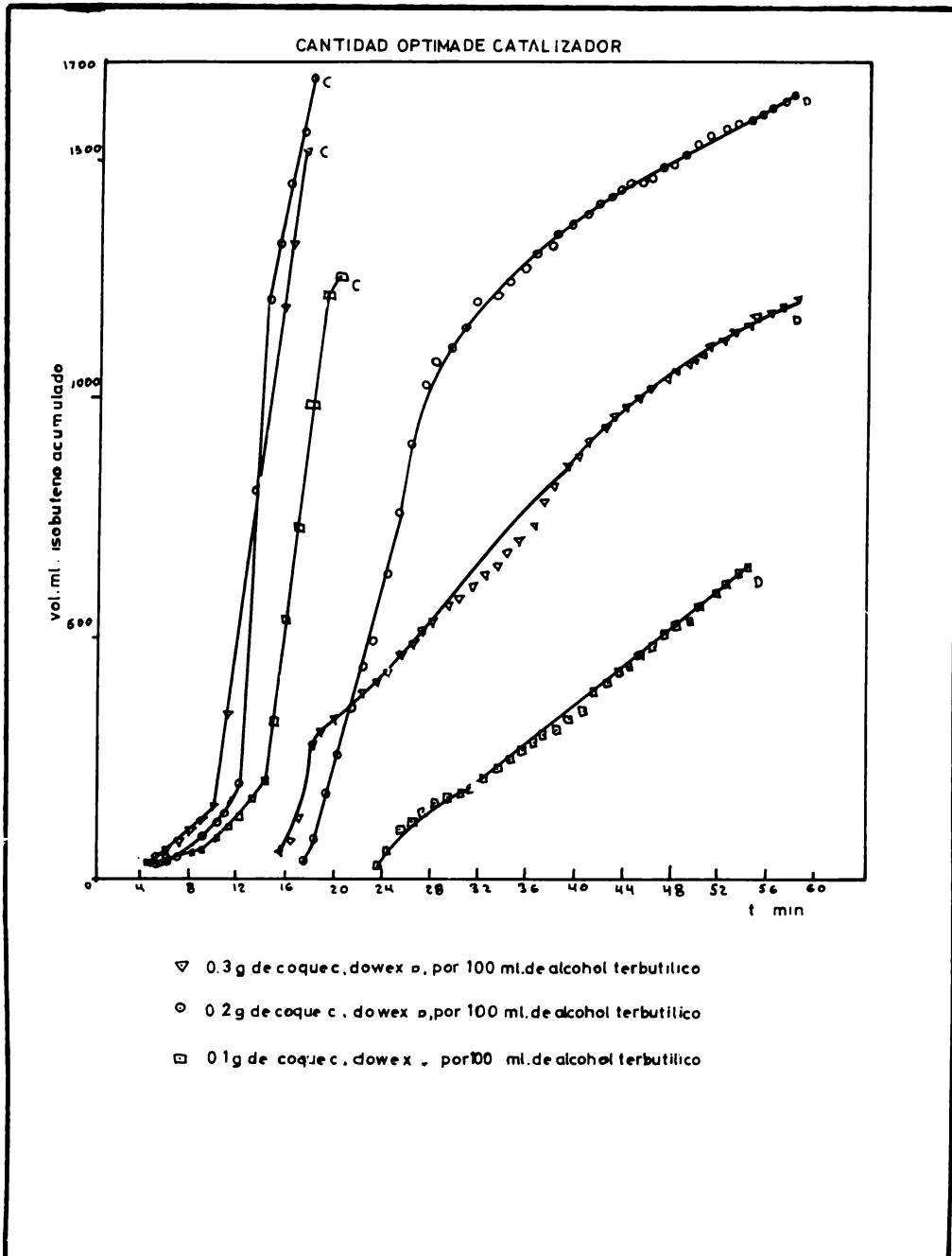
EXPERIMENTACION

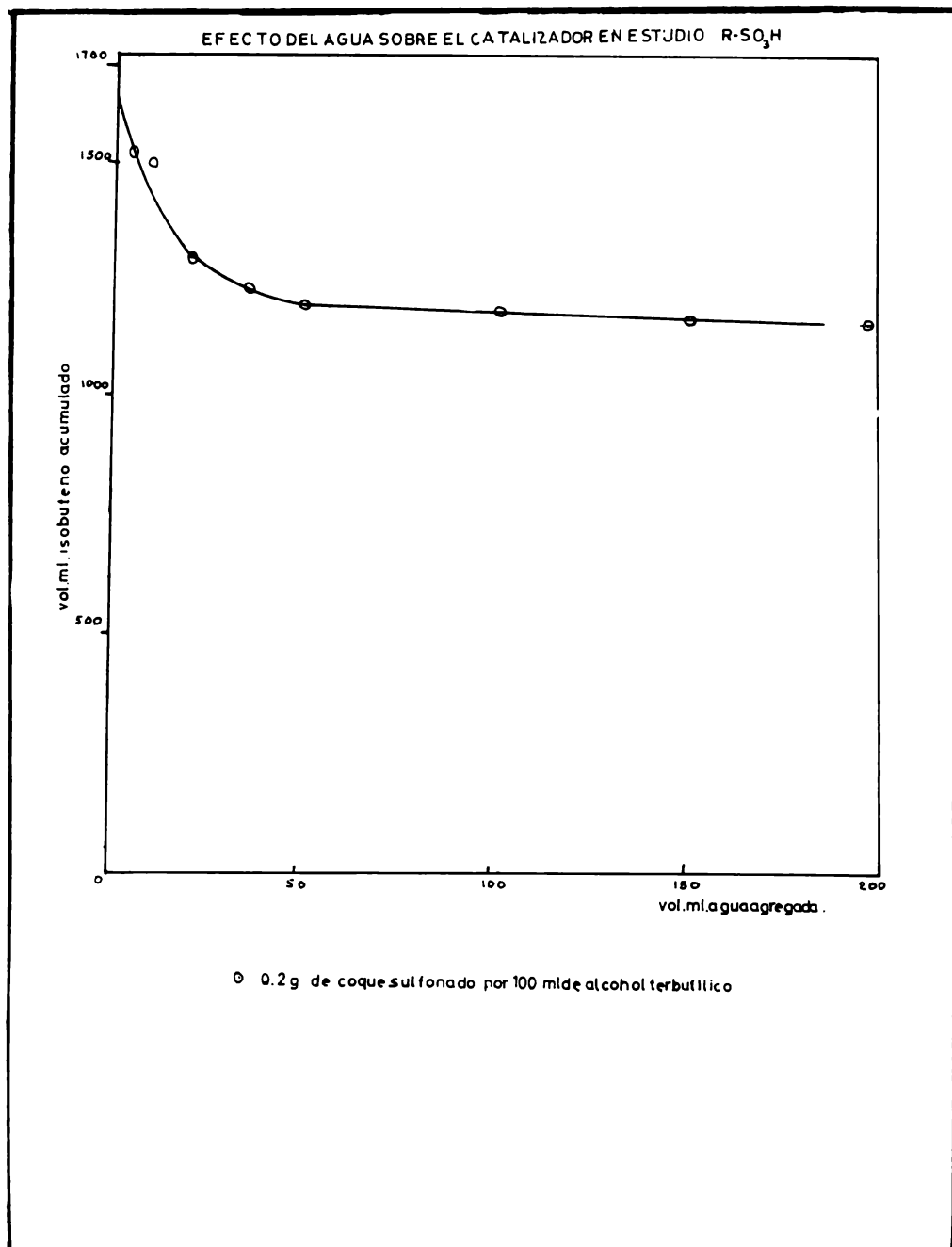
Se utilizan 0.4 g. de catalizador por cada 200 ml. de alcohol terbutílico, para todas las experimentaciones.

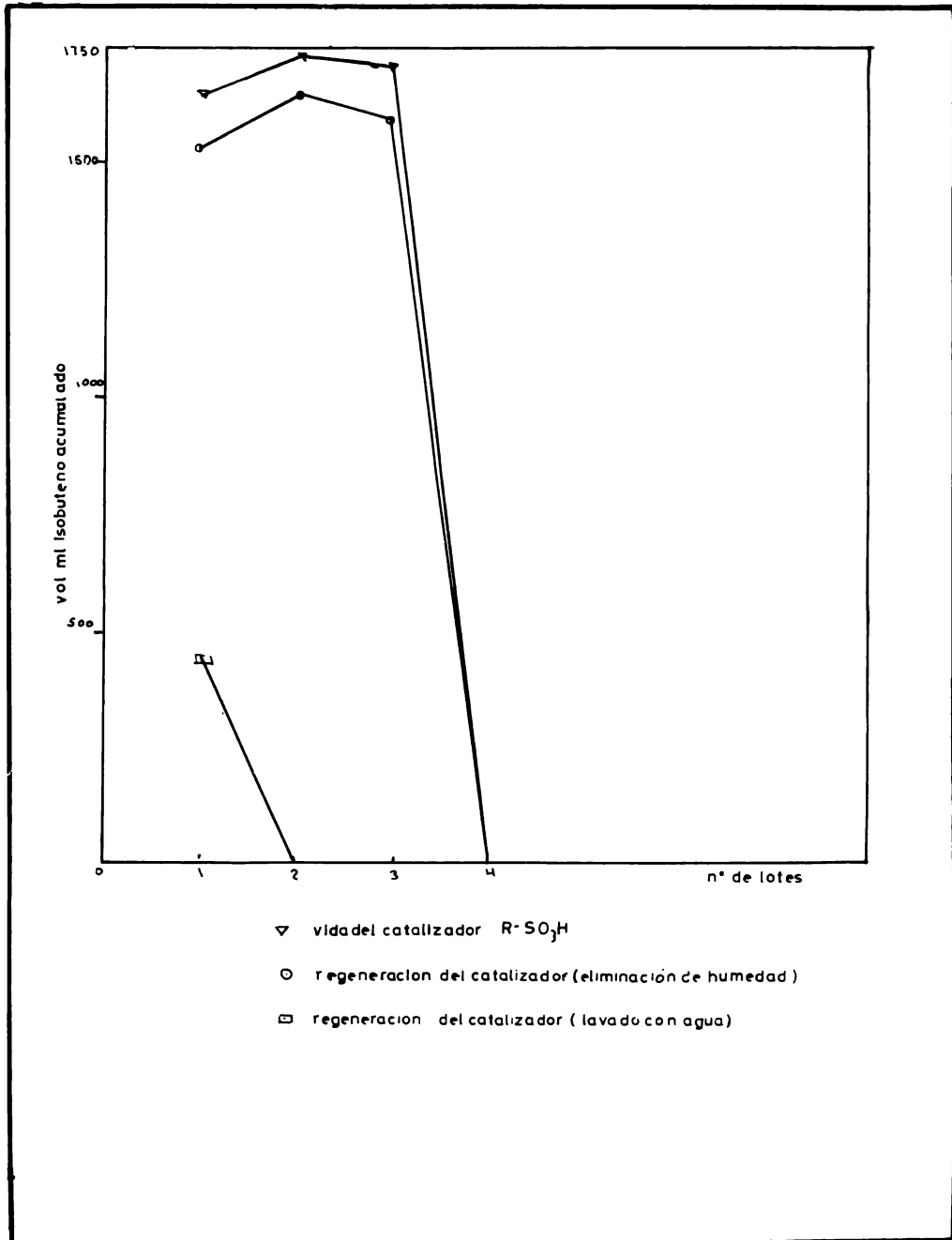
Primeramente se identificó la fase gaseosa que se obtiene como producto de la deshidratación utilizando Amberlita IR-20, Dowex 50W-X8 y Coke Sulfonado.

La identificación consiste en comprobar la solubilidad del isobuteno en alcohol etílico e insoluble en agua,^[12] reacción con agua de bromo, la cual se decolora por la presencia de un compuesto de doble ligadura, en el estudio que se toma como









base se tiene que ni la formación de un compuesto secundario, ni la formación de diterbutil éter puede ocurrir bajo las condiciones de operación.

Después de comprobar que el producto que se obtiene es el que se desea, se determina la efectividad de la resina en estudio (R-SO₃H), con respecto a las resinas Amberlita IR-120, Dowex 50W-X8. Los datos que se obtienen se encuentran graficados (gráfica No. 1) volumen de isobutileno acumulado Vs. t en min. de reacción.

Se determina la cantidad óptima de catalizador para el método de operación, los datos que se obtienen se encuentran en la gráfica No. 2, volumen de isobuteno Vs. t en min. de reacción.

Debido a que el agua afecta los centros activos del copolímero de estireno sulfonado y DVB, se experimenta con diferentes cantidades de agua al inicio de la reacción para determinar cómo influye sobre el catalizador en estudio (R-SO₄H), los datos que se encuentran se grafican en la Gráfica No. 3, volumen de isobutileno acumulado Vs. ml. de agua agregada.

Por último se determina la vida del catalizador así como la forma más sencilla para su regeneración, los datos obtenidos se encuentran en las gráficas 4a, 4b, 4c, volumen de isobuteno acumulado Vs. número de lotes.

CONCLUSIONES

- 1.—La resina que se investiga (Coke Sulfonado), sí se puede utilizar en reacciones de deshidratación de alcoholes.
- 2.—La resina Coke Sulfonado puede utilizarse industrialmente, tiene menos tiempo de reacción y un rendimiento mayor, que las resinas comerciales que se utilizan como comparativas, Gráfica No. 1.
- 3.—La cantidad óptima de catalizador en el método de operación es de 0.2 g. por cada 100 ml. de alcohol terbutílico. Esta cantidad también es óptima para Dowex 50W-X8, Gráfica No. 2.
- 4.—El agua disminuye la velocidad de reacción y la estabiliza, Gráfica No. 3.
- 5.—Para la regeneración del catalizador en estudio, la forma más rápida y eficiente es eliminando la humedad, Gráfica No. 4.

REFERENCIAS

1. Adams, B. A. y Holmes, E. L.: *Journal Soc. Chem. Ind.*, Vol. 54, 1935.
3. Astle, M. L.: *Cambios iónicos en orgánica y bioquímica*. (C. Calmonad y T.R.E. Resman- Eds. Interscience, New York, 1957.)
3. Polanskii, N. G.: *Russ. Chem. Rev.* 39, 1970.
4. Sidney Sussman: *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 38, No. 12, 1946.
5. Omoso, R. C., Henke, A. M. y Stauffer, H. C.: *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 53, 1961.
6. Gupta, V. P. y Douglas, W. J. M.: *Aiche*, Vol. 13, 1967.
7. Frilette, V. J., Mowel, E. B. y Rubin, . . : *Journal of Catalysis*, Vol. 3, 1964.
8. Heath, H. W., Jr.: *Mche. Thesis*, Univ. Delaware, Newark, 1971.
9. Heath, H. W., Jr. y Gates, B. C.: *Aiche*, Vol. 18, No. 12, 1972.
10. Isobutileno en el presente y sus usos potenciales. *Petrotex*, Chemical Corporation, Houston, Texas.
11. J. Salazar Tello: Tesis profesional, I.P.N., Esiquie, México, D. F., 1971.