

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la deshidrogenación catalítica del alcohol isobutílico : Obtención del isobutiraldehído

Lederkremer, Jehoszua M.

1962

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:

Lederkremer, Jehoszua M.. (1962). Estudio sobre la deshidrogenación catalítica del alcohol isobutílico : Obtención del isobutiraldehído. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1114_Lederkremer.pdf

Cita tipo Chicago:

Lederkremer, Jehoszua M.. "Estudio sobre la deshidrogenación catalítica del alcohol isobutílico : Obtención del isobutiraldehído". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1114_Lederkremer.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 SOBRE LA DESHIDROGENACION CATALITICA DEL

ALCOHOL ISOBUTILICO

OBTENCION DEL ISOBUTIRALDEHIDO

JEHOSZUA M. LEDERKREMER

Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Química

(ORIENTACIÓN QUÍMICA BIOLÓGICA)

1 9 6 2

Al Dr. Rafael A. Labriola,
director de esta tesis, mi profundo re-
conocimiento por la guía y estímulo re-
cibidos.

Hago extensivo mi agrade-
cimiento a la Compañía Atanor S.A.M.
por la donación de diversos materiales
que ha facilitado la realización del
presente trabajo.

Asimismo agradezco al
personal de la Cátedra de Química Orgá-
nica de la Facultad de Ingeniería de
Buenos Aires por su desinteresada
colaboración.

S U M A R I O

INTRODUCCION.	1
I.- LA DESHIDROGENACION CATALITICA DE LOS ALCOHOLES	3
II.- METODOS DE PREPARACION DEL ISOBUTIRALDEHIDO	9
III.-PROPIEDADES FISICAS DEL ISOBUTIRALDEHIDO	11
IV.- LA CATALISIS	
Introducción.	12
Historia.	13
Aspectos teóricos.	14
La Ecuación de Arrhenius.	15
V.- PARTE EXPERIMENTAL	17
1) Reactivos	17
2) Aparato	
a)Entrada del Isobutanol.	17
B)Cámara de reacción.	18
c)Separación de condensables y lavado de los gases	19
d)Recolección de gases	19
3) Operaciones preliminares	
a)Carga del catalizador	21
b)Activación del catalizador	21
4) Realización del ensayo	23
5) Datos obtenidos en el ensayo	23

6) Análisis de los productos de reacción	25
7) Preparación de los catalizadores	28
Catalizador N° 2	31
Catalizador N° 5	33
Catalizador N° 6	34
Catalizador N° 7	35
Catalizador N° 8	36
Catalizador N° 9	37
8) Resultados	
a) Rendimientos	38
b) Conversión	40
c) Consumo de isobutanol	41
d) Velocidad específica de reacción	42
e) Energía de Activación	43

VI.- RESUMEN Y CONCLUSIONES	52
-----------------------------	----

VII.-BIBLIOGRAFIA	56
-------------------	----

TABLAS.-

N° 1- COMPOSICION DE LOS CATALIZADORES	30
N° 2- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°2	45
N° 3- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°5	46
N° 4- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°6	47
N° 5- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°7	48
N° 6- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°8	49
N° 7- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR N°9	50
N° 8- RESULTADOS OBTENIDOS A 300°C Y CONSTANTES DE LOS CATALIZADORES.	51

FIGURAS

Nº 1-	APARATO DE DESHIDRGENACION DEL ALCOHOL ISOBUTILICO	20
Nº 2-	RENDIMIENTO DE ALDEHIDO ISOBUTIRICO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA	38a
Nº 3-	RENDIMIENTO DE ISOBUTIRATO DE ISOBUTILO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.	38b
Nº 4-	RENDIMIENTO DE ACIDO ISOBUTIRICO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.	39a
Nº 5 y 6-	CONVERSION DE ISOBUTANOL EN ISOBUTIRALDEHIDO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.	40a
Nº 7-	CONSUMO DE ISOBUTANOL COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.	41a
Nº 8-	VELOCIDAD ESPECIFICA DE REACCION COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.	42a

ESTUDIO SOBRE LA DESHIDROGENACION CATALITICA DEL

ALCOHOL ISOBUTILICO

OBTENCION DEL ISOBUTIRALDEHIDO

El isobutiraldehido es un compuesto que está adquiriendo preponderante interés en síntesis industriales de compuestos orgánicos. La presencia de un grupo funcional aldehídico lo hace particularmente reactivo y se presta por lo tanto, a múltiples reacciones de condensación consigo mismo o con otros aldehidos, de preferencia metanal y etanal.

El interés creciente por el isobutiraldehido se debe a la mayor disponibilidad en el mercado de drogas químicas, del alcohol isobutílico, al que se le reconocen diversas fuentes de obtención. Una de éstas, es la denominada colas del metanol, es decir, la fracción de alto punto de ebullición del metanol sintético, de donde se lo puede extraer. Si bien su contenido no es muy grande, menos del 1 % del metanol producido, como la producción de metanol se realiza en gran escala, ya una planta corriente de 10 Tn/día produce unos 10 Kg/día de alcohol isobutílico, que

puede incrementarse a expensas del metanol, si se modifica la alcalinidad del catalizador.

Estas circunstancias movieron nuestro interés por el alcohol isobutílico de las plantas nacionales de metanol, con vistas a su conversión en isobutiraldehído, tratando de determinar las condiciones experimentales que mejor se prestan a la deshidrogenación catalítica del alcohol isobutílico. Estas condiciones han sido dadas para otros alcoholes, particularmente están muy bien determinadas para el etanol, pero es muy sumaria la información de que se dispone relativa al alcohol, objeto de nuestro estudio.

Por eso hemos decidido emprender un estudio en este sentido, que nos permita encontrar las condiciones más favorables para la deshidrogenación catalítica del isobutanol.

I.- LA DESHIDROGENACION CATALITICA DE LOS ALCOHOLES

Entre los distintos catalizadores propuestos para la deshidrogenación de alcoholes, el cobre, ya sea solo o en combinación con otros materiales catalíticos, ocupa por su gran difusión un lugar destacado. Este metal es ideal para esta reacción por su especificidad y alta actividad, a pesar de que presenta poca estabilidad, perdiendo su actividad con relativa rapidez (17). Algunos investigadores propusieron el empleo de otros catalizadores distintos del cobre (17,18,19,20 y 21), la mayor parte de los cuales son compuestos de hierro, cobalto, níquel, manganeso y zinc, en orden creciente de su eficacia en la deshidrogenación. Pero algunos de estos metales, particularmente en la forma de sus sales básicas, causan la descomposición y condensación del aldehído formado, manifestándose esta tendencia en orden creciente en el manganeso, hierro, cobalto, y níquel, que resultan por ello poco útiles para obtener buenos rendimientos de aldehído.

Se han realizado numerosos trabajos sobre la actividad catalítica del cobre en forma de metal puro, obtenido por reducción, mezclas de metal puro con otros materiales, aleaciones con otros metales y sales reducidas, soportadas en materiales inertes.

Los primeros en llevar a cabo la deshidrogenación catalítica de alcoholes mediante el empleo del cobre, fueron Sabatier y Senderens (8), que encontraron que entre 200 y 350°C, predomina sobre este tipo de catalizador, la reacción:



Mientras que a temperatura muy elevada el aldehído formado se destruye por la reacción:



Los autores aplicaron la reacción I a alcoholes alifáticos simples, llegando hasta el alcohol amílico y observaron que la temperatura a la cual comienza la deshidrogenación depende del peso molecular del alcohol investigado. Determinaron así que la temperatura mínima de deshidrogenación es de 200°C para el etanol, de 230°C para el propanol y de 240°C para el isobutanol e isopentanol.

Por el contrario, a medida que aumenta su peso molecular, los aldehídos presentan mayor inestabilidad al aumento de temperatura; el acetaldehído se descompone sensiblemente a 450°C mientras que el isobutiraldehído lo hace ya a los 300°C. Sabatier y Senderens concluyeron que el método no es aplicable a los alcoholes más complejos ya que las reacciones I y II se realizarían simultáneamente a la misma temperatura.

Palmer (22), estudiando las condiciones de preparación del catalizador a base de cobre, encontró que éste es particularmente activo cuando se lo obtiene por reducción del óxido de cobre a baja temperatura.

Este método fue desarrollado por Bouveault (23) en un proceso continuo en pequeña escala. El catalizador estaba formado por hidróxido de cobre precipitado sobre malla de cobre.

Empleando esta técnica, Weizmann y Garrard (16) obtuvieron un rendimiento casi teórico de n-butiraldehído. Trabajaron a 300°C, obteniendo, con un catalizador cilíndrico de malla de cobre de 1,9 cm. x 45 cm., unos 50-100 grs. de aldehído por hora. Comprobaron además que cuando la temperatura se acerca a los 400°C ocurre una nueva deshidrogenación, formándose crotonaldehído junto al n-butiraldehído.

Al mismo tiempo, Moureau y Mignozac (24), empleando un catalizador a base de cobre y plata consiguieron llevar al mínimo la reversibilidad de la ecuación I, debida a la reducción del aldehído por el hidrógeno liberado (25).

Davies y Hodgson (26) introdujeron una modificación en este último procedimiento. Emplearon catalizadores de cobre - plata depositados sobre piedra pómez; para temperaturas entre 300 y 350°C obtenían una buena deshidrogenación cuando hacían entrar al aparato una débil corriente de aire, en cantidad muy inferior a la teórica de oxidación del hidrógeno formado en la reacción. De este modo, empleando solamente un 13% del oxígeno teórico, obtuvieron, con el n-butanol, rendimientos de 94 a 97% de aldehído. Como impureza principal se formaba el ácido correspondiente, en cantidades mínimas.

Estos autores aplicaron también su método al alcohol dodecílico, obteniendo en este caso un 10% de ácido junto a rendimientos satisfactorios de aldehído.

Legg (27) empleó catalizadores a base de óxido de cobre fundido. Trabajando con vapores de n-butanol a 280-320°C, obtuvo una conversión del 75%.

El agregado de óxidos de otros metales al de cobre, condujo a distintos resultados.

Lorang (28) propuso la adición de óxido de zinc, thorio, cerio y zirconio, junto con carbonato de sodio, a un catalizador a base de cobre precipitado. Con estas adiciones prolongó la vida útil del catalizador a temperaturas inferiores a los 350°C.

Komatsu y colaboradores emplearon mezclas de óxido de cobre y de magnesio en distinta proporción y obtuvieron isobutiraldehído y olefina en distinta relación según la composición del catalizador; a medida que aumentaba la proporción de óxido de magnesio, se favorecía el aumento de olefina (33).

Kotton y otros (29 y 30) hallaron que los alcoholes primarios de bajo peso molecular pueden dar ésteres en la deshidrogenación. El catalizador es óxido de cobre que contiene como promotores cerio, uranio o zirconio.

Con etanol a 250-270°C, obtuvieron 51% de acetato de etilo, 3% de ácido y 6% de aldehído, cuando emplearon como catalizador Cu-Zr (0,9% Zr). Con Cu-Ce (0,2% Ce) obtuvieron 33% de ester.

Además observaron que la formación de este último ocurría únicamente en presencia de aldehído e hidrógeno o aldehído y alcohol en la zona de reacción, mientras que con aldehído solamente no se obtenía éster.

Church y Joshi (31) ensayaron el agregado de óxidos de cobalto, cromo y zinc a catalizadores de óxido de cobre con o sin soporte y comprobaron que los mejores resultados en la obtención del acetaldehído, se conseguían con un catalizador preparado impregnando fibra de amianto en una solución de nitrato de cobre,

que contenía 5% de óxido de cobalto y 2% de óxido de cromo, basados en el óxido de cobre equivalente y descomponiendo las sales a la menor temperatura posible. A temperaturas de 275°C, el rendimiento máximo era de 88% de acetaldehído y 10% de ester, con una conversión, por pasaje, de 93% del alcohol. El catalizador era particularmente activo y estable y recuperaba su actividad original por pasaje de aire a temperatura inferior a los 400°C.

Un excelente catalizador de hidrogenación, el cromito de cobre, se ha empleado con éxito en la deshidrogenación de distintas sustancias orgánicas, entre ellas los alcoholes alifáticos (44) y (39).

Este material no pierde apreciablemente su actividad después de diez horas de uso; para reactivarlo, Adkins y col. (49) lo trataron con vapor de agua a 250°C durante una hora dentro del aparato, pasando luego una corriente de aire a la misma temperatura y por el mismo intervalo de tiempo. Después de este tratamiento comprobaron que la actividad del catalizador era mayor que la original.

Su preparación en escala industrial está descrita por Callingaert y Edgar (34) que obtuvieron, para la síntesis del furfural a partir del alcohol furfurílico, un catalizador muy activo y de calidad pareja.

Con respecto al empleo de óxidos de otros metales, cabe mencionar el trabajo de Platonow y col. (45) que emplearon el rhenio en la deshidrogenación del n-butanol y del isopropil carbinol, comprobando que el alcohol normal se deshidrogena con mayor facilidad que su isómero ramificado. Obtuvieron poca descom-

posición y encontraron que la energía de activación para el n-butanol era de 12-13 Kcal/mol a 300-400°C.

Estos autores ensayaron la deshidrogenación comparativa del etanol, propanol y butanol sobre catalizadores de cobre y de rhenio entre 200- a 450°C, encontrando que ambos dan el mismo rendimiento, la temperatura óptima para el rhenio resultaba de 400°C mientras que el cobre ya presenta su máxima actividad a los 300°C (46) y (48).

Anisimow (50) ensayó el óxido de cerio en la deshidrogenación del etanol comprobando que se trataba de un catalizador activo.

Rivkin y col. (51) y (52) emplearon óxido de zinc, solo y con el agregado de óxido de magnesio o aluminio; con el butanol obtuvieron un 50% de aldehído.

También los metales nobles, sobre soportes no acídicos, mostraron ser útiles en la deshidrogenación de alcoholes a aldehídos y cetonas (53). Así el isopropanol dió, con platino (2%) depositado sobre carbón, a 290°C y una velocidad espacial de 1,65 grs. hora, un rendimiento en acetona de 92%, no produciéndose deshidratación.

II. METODOS DE PREPARACION DEL ISOBUTIRALDEHIDO

El isobutiraldehido fué sintetizado por primera vez en 1872 (2) por la hidrólisis del bromuro de isobutileno a 160°C.



Esta reacción de interés histórico, carece de valor práctico. Pfeiffer, Lipp y luego Fossek (11), (4) y (9) al obtenerlo por la oxidación del isobutanol con ácido crómico, lo transformaron en material accesible para los químicos del fin del siglo pasado, facilitando así su estudio (12).

Pero este método de bajo rendimiento, solo tiene éxito en alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, mientras que con los de peso molecular elevado se obtienen mezclas complejas de aldehidos, ácidos, ésteres y acetales además de alcoholes superiores. Esta complejidad se presenta ya en el alcohol butílico normal que da butirato de n-butilo como producto principal de la oxidación por el ácido crómico (16).

En 1880, Tilden (1) lo halló entre los productos de bajo punto de ebullición, en la destilación fraccionada de la esencia de resina colofonia.

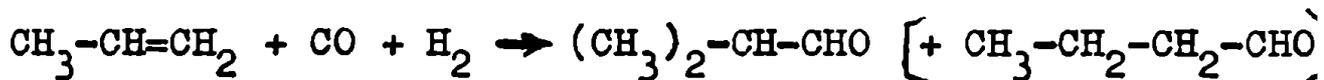
Ipatieff, en 1901 (6) lo preparó por vía catalítica empleando un tubo de hierro calentado al rojo por el que se hacían pasar vapores de isobutanol.

Stepski (5) obtuvo el aldehido junto a ácido isobutírico, formaldehido y alquenos, pasando vapores de isobutanol por un tubo de combustión que contenía platino al rojo.

Ipatieff, continuando sus experiencias, utilizó con eficacia tubos rellenos con torneaduras de hierro, zinc (7) y tubos de cobre conteniendo cloruro de zinc (10).

Por la síntesis de Fischer-Tropsch (13) se obtuvo con muy bajo rendimiento, 1-2%, por pasaje de gas de agua, a 400-450°C y 150 atmósferas, sobre limaduras de hierro embebidas en carbonato de potasio.

Recientes investigaciones en el campo de la Petroquímica condujeron a la manufactura de isobutiraldehído a partir del propileno, abundante en los gases de cracking, que se hace reaccionar con gas de agua ($\text{CO} \text{ y } \text{H}_2$) a grandes presiones y temperaturas relativamente bajas (14 y 15).



Esta reacción, conocida como proceso Oxo, es de gran importancia industrial y se lleva a cabo a 130-160°C y una presión de 100-200 atmósferas en presencia de catalizadores a base de cobalto. Como producto secundario se forma el aldehído normal, pero su contenido se puede controlar variando los parámetros temperatura, presión y medio de reacción.

III. PROPIEDADES FISICAS DEL ISOBUTIRALDEHIDO

El aldehído isobutírico es un líquido incoloro, de olor pungente, que posee las siguientes constantes físicas:

Peso molecular	P.M.	72,104
Punto de fusión	P.F.	-65,9°C
Punto de ebullición	P.E.	64,5°C a 760 mm Hg
Densidad	D_4^{20}	0,794
Índice de refracción	n_D^{20}	1,3730
Calor de combustión	C_p	599,9 Kcal

Forma un azeótropo con el agua que hierve a 60,5°C y contiene 5% de agua.

La solubilidad en agua es de 11 grs. en 100 grs. de agua.

Es además soluble en alcohol etílico, eter, acetona, sulfuro de carbono, benceno y tolueno.

Punto de fusión de la 2-4 dinitrofenilhidrazona, 187°C.

Se oxida en el aire y más rápidamente en presencia de negro de platino a ácido isobutírico.

Con amalgama de sodio en solución acuosa se obtiene alcohol isobutílico.

Con vapores de amoníaco sobre óxido de thorio a 420-40°C produce isobutironitrilo.

Forma un compuesto bisulfítico difícilmente soluble.

Una completa descripción de las propiedades químicas del isobutiraldehído como así también de sus derivados, se encuentra en el trabajo de Hagemeyer y DeCroes (3).

IV. LA CATALISIS

Introducción:

Cuando la velocidad de una reacción química es afectada por la presencia de sustancias que aparecen inalteradas entre los productos de reacción, el fenómeno se conoce como catálisis. Las sustancias que presentan dicho fenómeno se llaman catalizadores y las reacciones que tienen lugar en presencia de éstos últimos se denominan reacciones catalíticas.

Las modificaciones introducidas en la velocidad de reacción por la presencia del catalizador, pueden ser positivas o negativas, dando lugar a aceleraciones o retardos, respectivamente.

Los catalizadores positivos son los más importantes y los más estudiados, sin embargo, los catalizadores negativos encuentran considerable aplicación en la industria.

Cuando la velocidad de una reacción, tan lenta que no se aprecia prácticamente en condiciones normales, es aumentada por efecto de la catálisis hasta valores que pueden ser fácilmente observados, se puede considerar, para los fines prácticos, que el catalizador inicia esta reacción, que no es observable en su ausencia.

La definición de catalizador se limita a sustancias químicas; las modificaciones que producen las diferentes formas de energía en la velocidad de reacción, son aquí excluidas.

Es posible, eligiendo el catalizador apropiado, encausar

una reacción en una dirección específica y así, por ejemplo, evitar la formación de considerable cantidad de subproductos o impurezas indeseables. Esta es una de las mas importantes características de la catálisis; que una reacción dada pueda ser acelerada con respecto a las demás.

Resumiendo, se puede decir que catalizadores son sustancias que cumplen con lo siguiente:

- 1) Inician la reacción (en el sentido explicado más arriba).
- 2) Aumentan o disminuyen la velocidad de reacción.
- 3) Dirigen una reacción en una dirección determinada.
- 4) Reducen al mínimo las reacciones laterales, permitiendo la obtención de productos de alta pureza.

Podemos concluir que, por medio de la catálisis, son posibles mayores rendimientos de un producto mas puro en tiempos de reacción más cortos.

Historia:

A través de los escritos de los alquimistas, se encuentra que el principio básico de la catálisis, es decir, que las reacciones químicas pueden ser facilitadas por la adición de una sustancia, fue reconocido en la Edad Media.

Algunas reacciones catalíticas fueron conocidas hace mucho tiempo: la hidrólisis del almidon por ácidos (Parmentier, 1781) la oxidación del metano por contacto sobre platino (Davy, 1816), la unión de H_2 y O_2 en presencia de platino (Dobereiner, 1823) y

el proceso de las cámaras de plomo para el ácido sulfúrico (Clement y Desormes, 1806). A Berzelius (1836) se debe la agrupación de estos hechos dispersos, al atribuirlos a un fenómeno común a todos ellos, que llamó catálisis. El desarrollo de la Química-física trajo consigo el esclarecimiento de los fundamentos de la catálisis. Ostwald en 1901 introdujo la idea de emplear la modificación de la velocidad de reacción como medida de la acción catalítica y propuso su clásica definición de catalizador: "Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer entre los productos finales de dicha reacción".

Investigaciones realizadas por Sabatier en Francia, Ipatieff y Zelinsky en Rusia, Haber y el grupo de la I.G.Farbeindustrie en Alemania, Hinshelwood y Rideal en Inglaterra y Langmuir y Taylor en Estados Unidos, abrieron, desde fin del siglo pasado, un campo con enormes consecuencias industriales en la Química y la Ingeniería.

Aspectos teóricos:

La variación total de la energía libre de una reacción y su equilibrio químico, dependen únicamente del estado inicial de las sustancias reaccionantes y del estado final de los productos y, como un catalizador ideal, por definición, permanece inalterado al completarse la reacción; los catalizadores no tienen efecto sobre el equilibrio.

En la práctica, en la mayoría de los catalizadores, aparecen cambios de distinta naturaleza y magnitud debido a la combinación química entre éstos y las sustancias reaccionantes o

los productos de la reacción. Este hecho puede estar acompañado por un apreciable desplazamiento en el equilibrio, sin embargo, no se ha observado en estos casos, que exista una relación entre la cantidad de catalizador alterado y la cantidad de reactivo convertido en un tiempo dado. Por lo común el catalizador no altera el equilibrio ya que ambas reacciones; la reacción directa y la inversa son aceleradas en el mismo grado.

La ecuación de Arrhenius:

La relación entre la constante de velocidad de reacción, k y la energía necesaria para vencer la inercia química de las moléculas, llamada energía de activación, E , está expresada por la ecuación de S. Arrhenius (1889):

$$k = A e^{-E/RT}$$

donde R es la constante de los gases, en calorías; T , la temperatura absoluta y A es una constante que para reacciones bimoleculares, es el número de colisiones y en reacciones unimoleculares es la probabilidad de conversión de la molécula activada, llamándose factor de frecuencia. La energía de activación, es la energía que debe ser suministrada a las sustancias reaccionantes, para hacer posible la transformación química. La función del catalizador es la de disminuir la energía de activación requerida para dicha transformación, tomando parte en las reacciones intermedias que facilitan el curso de la reacción. Esto se realiza a través de una secuencia de etapas, cada una de las cuales posee una baja energía de activación que reem-

plazan la etapa única, con gran energía de activación, que poseen las reacciones no catalizadas.

La capacidad de reducción de la energía varía con el catalizador empleado; luego^k puede presentar para una reacción dadas grandes variaciones de magnitud según el catalizador elegido.

V. PARTE EXPERIMENTAL

) REACTIVOS

Alcohol isobutílico: Un producto comercial se sometió a destilación fraccionada, recogiendo la fracción que destilaba entre 107-108°C. Su densidad era de $D_4^{20} = 0,803$, siendo el índice de refracción $n_D^{20} = 1,396$.

Alcohol etílico: En el producto comercial se investigó la presencia de aldehído y acidez, teniendo en cuenta, para los ácidos, el blanco respectivo. En general solo se hallaron vestigios de acidez y aldehído.

Los reactivos empleados en la preparación de los catalizadores y en el dosaje de los productos, se tratan en las secciones respectivas.

) APARATO

El aparato empleado (pág. sig.), es similar al descrito por March y Joshi (31). Está formado de cuatro partes, a saber:

) Entrada del alcohol isobutílico.

) Separación de los condensables y lavado de los gases.

) Recolección de gases

) Entrada del isobutanol: Consta de una bureta graduada G de ml. de capacidad que se carga con el isobutanol, una pera

J con una pinza L permiten obtener la presión necesaria, que se mide con el manómetro H para vencer la resistencia al paso de los vapores del alcohol y de los gases de reacción que ofrecen el catalizador y las columnas de líquido de los frascos Dreschel M y N respectivamente.

El fondo de la bureta se comunica mediante tubos de vidrio unidos con goma látex al pico de goteo D. Por medio de la llave de vidrio I se puede regular el goteo del alcohol y con ello su velocidad de entrada.

b) Cámara de reacción: Consta de un tubo vertical de vidrio Pyrex A de 2,5 cm. de diámetro y 75 cm. de altura, provisto de un tubo de entrada B que hace también las veces de precalentador, de 0,7 cm. de diámetro; este tubo se halla soldado al fondo del tubo A y está unido en su parte superior a la ampolla de goteo D.

El tubo A posee una boca lateral C para la carga del catalizador y en su parte superior tiene un tapón W esmerilado al cual se halla soldada la vaina de 1,0 cm. de diámetro para la termocupla. El extremo inferior de esta última coincide con la parte central de la zona de catálisis.

El cabezal del tubo A está diseñado de modo de prevenir que algún producto parcialmente condensado en la parte superior, pueda retornar a la zona de catálisis.

El tubo de reacción está sumergido en un baño de aceite mineral de alto punto de ebullición contenido dentro de un recipiente cilíndrico de hierro de 55 cm. de altura por 17 cm. de diámetro. Este cilindro lleva arrolladas exteriormente dos resistencias en forma alternada y conectadas en paralelo, de mo-

do que cada resistencia abarca por sí sola toda la zona de catálisis. Estas resistencias se unen a su vez en serie con un reostato que permite graduar el calentamiento y ajustar la temperatura de catálisis.

Dos termocuplas de hierro-constantan, una de ellas colocada dentro de la vaina del tubo de reacción y la otra dentro del baño de aceite, permiten, por medio de dos pirómetros calibrados Tt y Tb, medir la temperatura en el interior y exterior, respectivamente, del tubo de reacción.

Soldado a la dilatación del cabezal del tubo, se encuentra un tubo de salida con una llave de tres vías E que permite desviarlos productos de la reacción por U, fuera de la zona de medición.

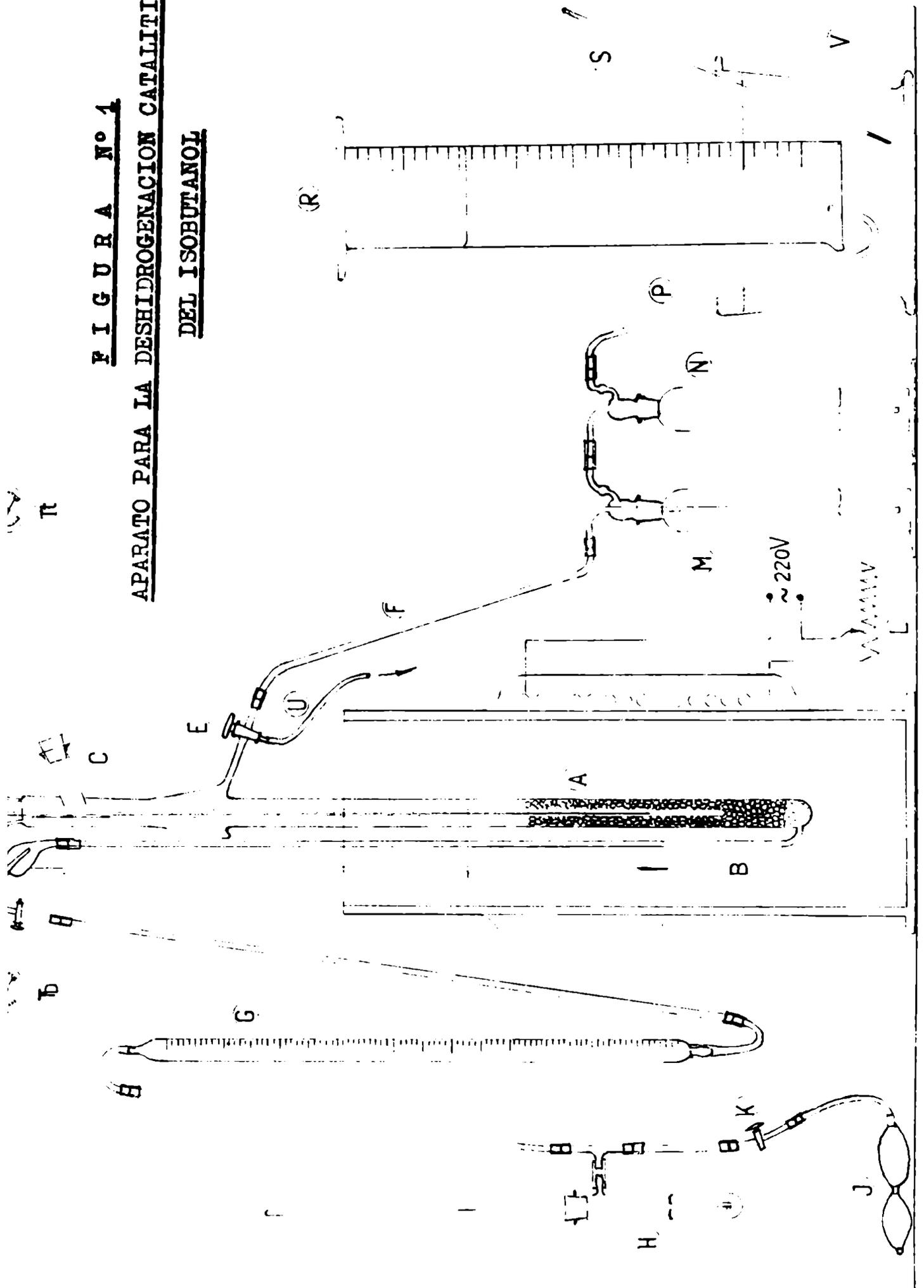
c) Separación de condensables y lavado de los gases: Se hace con dos frascos lavadores Dreschel de 250 ml. M y N, en cada uno de los cuales se cargan unos 50-80 ml. de alcohol etílico puro, neutro y libre de aldehído.

La mayor parte de los productos condensables son retenidos en el frasco M y el gas es lavado de algún material arrastrado en el frasco N.

d) Recolección de gases: Los gases que emergen del frasco lavador N se conducen mediante el tubo de vidrio P a la probeta graduada de dos litros R que se halla llena de agua e invertida sobre el recipiente V. La temperatura del gas se mide con el termómetro S.

FIGURA N° 1

APARATO PARA LA DESHIDROGENACION CATALITICA
DEL ISOBUTANOL



OPERACIONES PRELIMINARES

Carga del catalizador:

Se introdujo en el fondo del tubo de reacción un asiento para el catalizador consistente en un tapon flojo de lana de vidrio de unos 5 cm. de alto. Se cargaron luego 100 cc. de catalizador, para lo cual, después de ajustar bien el tapón centrando la vaina de la termocupla, se hizo deslizar el material catalítico a través de C, cuidando que quedara uniformemente distribuido. Se tapó la entrada C y se paso el tubo al baño de aceite sin adaptar las uniones al resto del aparato.

Activación del catalizador:

Se realizó en dos etapas. La primera consistía en pasar aire a través del catalizador calentado a 300-350°C; con ello se eliminaba el agua que éste mantenía incluida, se descomponían las sales que pudieran haber quedado como tales después de la calcinación y se oxidaban los metales y óxidos inferiores hasta la forma estable en estas condiciones de trabajo.

La segunda etapa era la reducción de los óxidos por medio de isobutanol, a temperaturas cercanas a los 300°C.

Como ambas reacciones son exotérmicas, es de importancia el control de la temperatura. Los sobrecalentamientos deben evitarse para no disminuir la calidad del catalizador.

Por otra parte estas operaciones son indispensables para tener resultados concordantes en las determinaciones que lue-

o se efectúan.

Activación del catalizador:

Se abrió la llave I y giró la llave E hasta la posición de descarga por U. Se dió comienzo entonces al calentamiento del baño de aceite, encendiendo el horno.

Por medio del reóstato L, se llevó la temperatura Tb hasta a proximidad de los 300°C y conectando el tubo de descarga U con la trompa de agua, se hizo pasar una corriente de aire seco traves del catalizador durante unas dos horas, cuidando que la temperatura se mantuviera entre 300 y 350°C. El aire arrastra al comienzo abundante vapor de agua, pero despues de un tiempo el catalizador está libre de humedad y el aire caliente seca el resto del aparato.

Reducción del catalizador:

Se adaptaron las uniones del tubo de reacción al resto del aparato y se cerró la llave I. Con la llave E en posición de descarga por U se comenzó a dar entrada al isobutanol; para ello se insufló aire con la pera J hasta que el manómetro marcaba unos 170-200 mmHg. Se abrió entonces con precaución la llave I haciendo gotear el isobutanol en D a una velocidad de aproximadamente 1 ml/min. Se ajustó la temperatura Tb para mantenerla debajo de los 300°C y se llevó la presión en H a su valor original, tratando de mantenerlo con la mayor consistencia posible durante el resto de las operaciones; con ayuda de la pera J. De este modo se consiguió mantener aproximadamente constante la velocidad de alimentación del alcohol.

Despues de unos 90 minutos el catalizador estaba en las

diciones aptas para las determinaciones.

A continuación se regulaba el reóstato hasta obtener la temperatura de trabajo deseada en el ensayo que se iba a efectuar y luego de unos 30 minutos en estas condiciones, las temperaturas en T_b y T_t eran prácticamente iguales y suficientemente estables para dar comienzo a las mediciones del ensayo correspondiente.

REALIZACION DEL ENSAYO

Unos instantes antes del ensayo se elegía un tiempo de parada T_o y en este momento se hacía girar la llave E para descargar por F, mientras, simultáneamente, se leía el volumen en la bureta G (volumen V_o). Se anotaban entonces las temperaturas en T_b y se ajustaba la velocidad en D; inmediatamente comenzaba el burbujeo en M, N y R. Cada tres minutos se anotaban las temperaturas T_t y T_b .

Cuando en R se había recogido un volumen de aproximadamente 0-1700 ml. de gas, se daba por finalizado el ensayo, para lo cual, como al comienzo, se elegía un tiempo T_f y se leía el volumen V_f en la bureta G a la vez que se giraba la llave E hasta posición de descarga por U.

Se anotaba finalmente las temperaturas T_t y T_b , el volumen de gas recogido V_R y la temperatura del gas T_R .

DATOS OBTENIDOS EN EL ENSAYO

Volumen de catalizador: En todos los ensayos, para simplifi-

Para los cálculos, se emplearon 100cc. de catalizador.

Volumen de isobutanol empleado en el ensayo: (Vt). Se hallaba directamente haciendo la diferencia $V_f - V_o = V_t$.

Peso del alcohol empleado en el ensayo: (Pt): Se obtenía multiplicando el volumen Vt por la densidad del isobutanol empleado. Se tomó el valor $d_4^{20} = 0,805$ en todos los casos al comprobar que el error introducido por no considerar el coeficiente térmico era despreciable para los pequeños volúmenes con que se trabajó.

Moles de alcohol empleado en el ensayo: Lo da directamente la fórmula:

$$\text{moles isobutanol} = \frac{V_t \times 0.805}{74,12} \frac{Pt}{74.12}$$

donde 74.12 es el peso molecular del isobutanol.

Tiempo empleado en el ensayo: (t) Lo daba la diferencia $t_f - t_o = t$. En general se emplearon entre 10 y 25 minutos en efectuar cada experiencia.

Temperatura de reacción (Tf) Al no poder obtener una constancia rigurosa en la temperatura, se efectuó el promedio geométrico de las lecturas Tt efectuadas durante el ensayo. La sensibilidad de los aparatos empleados permitió un error de $\pm 3^\circ\text{C}$.

Velocidad especial: También llamada velocidad espacio-tiempo, junto con la temperatura de reacción, constituye un importante parámetro para fijar las condiciones en que se efectuó el ensayo, su cálculo se realiza mediante la fórmula:

$$\text{Velocidad espacial} = \frac{\text{Volumen vapor Isobutanol (ml)}}{\text{Volumen catalizador(c.c)tiempo min.}}$$

tene por lo tanto como unidad l/min.

ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION;

Los principales productos de la deshidrogenación catalítica del isobutanol son el isobutiraldehído y el hidrógeno, pero estos se encuentran siempre acompañados por una cantidad variable de impurezas que podemos clasificar, de acuerdo a su origen, en dos grupos: a) debidas a reacciones paralelas como la deshidratación; el representante de mayor abundancia en este grupo es el isobutileno. b) debidas a reacciones secundarias que sufre el aldehído, como la oxidación, condensación y descomposición. En este grupo tenemos el ácido isobutírico, el éster y como producto de descomposición, el óxido de carbono. La naturaleza y la proporción de estas impurezas depende especialmente del catalizador empleado y su contenido varía con la temperatura de reacción.

Las sustancias que por hallarse en el condensado en cantidades significativas, fueron investigadas son: aldehído isobutírico, ácido isobutírico e isobutirato de isobutilo.

En cuanto a la composición de los gases; éstos fueron analizados empleando el aparato de Orsat. Fue investigada la presencia de isobutileno y donde los bajos rendimientos de aldehído lo justificaban, se investigó la presencia de óxido de carbono.

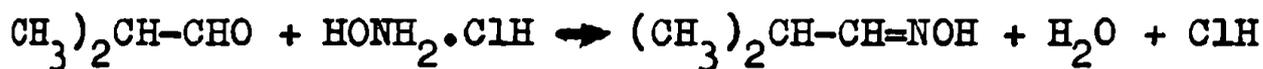
Además de los nombrados, es probable, en pequeñas cantidades, presencia de isobutiraldol y de diisobutil isobutiral como ocu-

re en los tratamientos térmicos de aldehidos a altas temperaturas.

Análisis del producto condensado: Se pasó el contenido de los frascos M y N en forma cuantitativa a un matraz aforado de 200 ml., lavando los frascos con alcohol etílico y enrasando finalmente con agua destilada, se agitó bien para homogeneizar.

Dosaje del aldehido: 10 ml. de la solución de condensados se pasaron a un Erlenmeyer de 200 ml., se agregaron 20 ml. de agua destilada y 10 ml. del reactivo de clorhidrato de hidroxilamina preparado en la forma que se indica mas abajo (pág. 28). Se dejó en reposo durante unos quince minutos al cabo de los cuales se procedió a titular el ácido clorhídrico liberado empleando una solución de NaOH N/10.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Luego: 1 ml. sol. NaOH N/10 = 0.0001 mol de isobutiraldehido. Multiplicando los ml. de NaOH N/10 empleados en la muestra por 0.0020 tenemos el número de moles de aldehido sin corregir. Para tener el valor corregido debe restarse el número de moles de ácido que contenía la muestra o neutralizar ésta antes de la adición del reactivo de hidroxilamina.

Dosaje del ácido: 10 ml. de la solución de condensados se pasaron a un Erlenmeyer de 200 ml., se agregaron 20 ml. de agua destilada y unas gotas de sol. de fenolftaleína. Se tituló empleando solución de NaOH N/10.

Multiplicando los ml. de NaOH N/10 empleados en la muestra por 0,0020 tenemos el número de moles de ácido formado en la reacción.

Dosaje de éster: A la solución proveniente del dosaje de ácido se le agregaban 10 ml. de solución de NaOH N/10 y se refluía por espacio de veinte minutos, se saponificaba así el éster y se titulaba luego el ácido libre por retorno, empleando solución de ácido sulfúrico N/10.

Restando de 10 ml., los ml. de ácido N/10 consumidos en la titulación y multiplicando el resultado por 0,0020 tenemos el número de moles de éster formados en la reacción.

Dosaje de olefinas: Se realizó en el aparato de Orsat, absorbiéndolas en ácido sulfúrico concentrado, para ello se extrajo de la probeta R una muestra de 100 ml. del gas obtenido en el ensayo.

Dosaje de óxido de carbono: Se empleó en el aparato de Orsat una solución cuproso-amoniaca, haciendo el dosaje sobre el gas libre de olefinas.

Contenido de hidrógeno: El volumen remanente después de absorber las olefinas y el óxido de carbono, se consideró como hidrógeno puro para todos los cálculos en que intervenía este dato.

Para corregir este volumen a las condiciones normales de presión y temperatura, se restó a la presión ambiente el valor de la tensión de vapor de agua a la temperatura del agua donde se recogió el gas y con la presión corregida y la temperatura

titada se buscaba en las tablas (36) el valor del factor de corrección para el volumen y la molaridad, y multiplicando dichos valores por el volumen leído de hidrógeno, se hallaba el valor correspondiente al volumen corregido y el número de moles de hidrógeno obtenido en el ensayo, respectivamente.

Reactivo de clorhidrato de hidroxilamina (35):

12,5 grs. de clorhidrato de hidroxilamina se disuelven en 15 ml. de agua caliente. Se deja enfriar y se agregan 200 ml. de alcohol 90% ($d=0,833$) y 5 ml. de solución de azul de bromofenol. Se neutraliza, si es necesario, con álcali alcohólico $1/10$ (ello es solo una precaución porque el alcohol puro y el clorhidrato de hidroxilamina de buena calidad, no necesitan neutralización). Se completa a 250 ml. con alcohol 90%.

La solución de azul de bromofenol se prepara moliendo 0,1 grs. de indicador con 3 ml. de solución de hidróxido de sodio $1/20$ y completando luego a 25 ml. con agua destilada.

Al hacer la titulación debe agregarse el álcali lentamente y con agitación constante, de no hacer así, pueden obtenerse resultados bajos.

7) PREPARACION DE CATALIZADORES

La bibliografía abunda en catalizadores para la deshidrogenación de alcoholes, basándose la mayor parte de ellos en el empleo de óxido de cobre, ya sea solo, depositado sobre un soporte

o con la adición de promotores.

En este trabajo se han elegido catalizadores que la experiencia ha señalado como de gran actividad y selectividad y otros más simples con fines puramente comparativos. Se han seleccionado además los métodos de preparación que dieron los mejores resultados en lo que respecta a la conservación de la actividad y la resistencia al envenenamiento.

En la tabla No. 1 se encuentra resumida la composición de los distintos catalizadores empleados.

Podrá apreciarse que los catalizadores Nos. 5 y 6 son de composición similar, diferenciándose unicamente en el soporte, mientras que el catalizador N=8 contiene los mismos óxidos pero en una proporción mucho mas elevada respecto del soporte.

El nitrato de cobre empleado se ha preparado a partir de cobre electrolítico y acido nítrico p.a., las demas drogas empleadas fueron de grado analítico.

En todos los casos, se siguió el método de calcinación de los nitratos o de la sal de amonio para la obtención de los óxidos correspondientes.

CATAL. No	CATALIZADOR ACTIVO	SOPORTE	VOLUMEN		PESO	Cantidad de cat. activo		Composición del Catal. activo
			cc.	grs.		grs.	%	
2	cromito de cobre	piedra pómes	100	54,5	13,8	25,4	Cromito de cobre 100,0 %	
5	OCu, OCo, O ₃ Cr ₂	fibra de amianto	100	87,5	13,8	15,8	OCu 93%, OCo 5%, y O ₃ Cr ₂ 2%.	
6	OCu, OCo, O ₃ Cr ₂	piedra pómes	100	52,4	8,3	15,5	OCu 93%, OCo 5% y O ₃ Cr ₂ 2%.	
7	OCu, OCo	piedra pómes	100	65,8	23,9	36,4	OCu 95% y OCo 5%	
8	OCu, OCo, O ₃ Cr ₂	fibra de amianto	100	85,5	34,3	40,0	OCu 93%, OCo 5% y O ₃ Cr ₂ 2%	
9	OCu	fibra de amianto	100	113,0	38,2	33,6	OCu 100,0 %	

CATALIZADOR N° 2

Composición: Cromito de cobre.

Soporte: Piedra pómes, gránulos de unos 2 mm. de diámetro.

Preparación: Se siguió, con ligeras variantes, la técnica descrita en Organic Syntheses(32,38) que es una modificación del método de Lazier (42,43). Se incorporó además la piedra pómes y se omitió el lavado final con ácido acético al 10% siguiendo las indicaciones de Vogel (37). Gröger (40,41) estudió las complejas reacciones que transcurren en la preparación de este interesante catalizador.

Describimos a continuación el método empleado en su preparación:

Solución A: Se sumergieron 224 grs. de piedra pómes en gránulos de 2 mm. de diámetro, lavada previamente con ácido clorhídrico 6N caliente, luego con agua y finalmente secada en estufa a 110°C, en una solución de 63 grs. de dicromato de amonio p.a. en 300 ml. de agua destilada a la que se agregaron 75 ml. de solución concentrada de amoníaco (28%, dens.0,9). El conjunto, después de mezclar bien, se dejó en digestión en un baño maría durante una hora, agitando frecuentemente.

Solución B: Se calentó a 70°C una mezcla de 13 grs. de nitrato de bario p.a. en 800 ml. de agua destilada. Cuando se obtuvo la disolución completa, se agregaron 109 grs. de nitrato de cobre p.a. ($(\text{NO}_3)_2\text{Cu}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y se agitó la mezcla a 70°C hasta obtención de una solución clara.

Se sacó la solución A del baño maría y cuando la temperatura había descendido hasta unos 80°C, se le agregó, lentamente y con agitación continua, la solución B mantenida a 70°C. Se colocó nuevamente esta mezcla a baño maría manteniéndola allí por unos 10 minutos mientras se agitaba con varilla, finalmente se filtró succionando lo mejor posible. El precipitado se secó en estufa a 110°C, pasó luego a una cápsula de níquel flojamente tapada y calcinó en una mufla manteniendo durante una hora entre 350 y 450°C.

Se obtuvieron así 300 grs. de gránulos de color ocre de la siguiente composición:

100 cc. de catalizador que pesaba 54,5 grs., contenían 3,8 grs. de cromito de cobre, es decir, 25,4% de catalizador activo.

CATALIZADOR N° 5

Composición: OCu , agregando de OCo y O_3Cr_2 .

Soporte: fibra de amianto, comprimida luego en pastillas.

Preparación: 150 grs. de fibra corta de amianto comercial, lavada previamente con ácido clorhídrico 1:1 caliente, luego con agua destilada hasta eliminar totalmente la acidez y secada finalmente en estufa a $110^{\circ}C$, se embebieron en 250 ml. de una solución que contenía 55 grs. de nitrato de cobre p.a.

$((NO_3)_2Cu)$, 3,66 grs. de nitrato de cobalto p.a. $((NO_3)_2Co.6H_2O)$ y 0,83 grs. de dicromato de amonio, que corresponden a 93% de OCu 5% de OCo y 2% de O_3Cr_2 , respectivamente. Se evaporó a sequedad y calcinó luego cuidadosamente empleando llama pequeña.

El material obtenido, de color gris oscuro, se comprimió en forma de pastillas de 12 mm de diámetro que luego se partieron en cuatro trozos cada una. La composición es la siguiente:

100 c.c. de catalizador que pesan 87,5 grs., contienen 13,8 grs., (16,0%) de óxidos de la composición señalada más arriba.

CATALIZADOR N° 6

Composición: OCu agregado de OCo y O_3Cr_2 .

Soporte: Piedra pómes en gránulos de 2 mm.de diámetro.

Preparación: Se empleó la misma técnica que en la preparación del catalizador N° 5 pero usando como soporte la piedra pómes.

Se obtuvieron así gránulos de color gris azulado de la siguiente composición:

100 c.c. de catalizador que pesan 52,4 grs., contienen 8,3 grs. (16,0%) de óxidos de composición; OCu , 93%, OCo , 5% y O_3Cr_2 , 2%.

CATALIZADOR N° 7:

Composición: OCu y OCo.

Soporte: Piedra pómes en gránulos de unos 2 mm. de diámetro.

Preparación: En este catalizador se siguió una técnica algo distinta que en los anteriores; se preparó primero un compuesto que tenía 13,4% de óxidos y éste se volvió a embeber en solución concentrada de la mezcla de los nitratos de cobre y de cobalto para dar finalmente un catalizador con mayor contenido en óxidos.

150 grs. de piedra pómes, lavada con ácido, luego con agua y finalmente secada como en los casos anteriores, se sumergieron en 250 ml. de solución que contenía 51,6 grs. de nitrato de cobre p.a. $((NO_3)_2Cu)$ y 3,40 grs. de nitrato de cobalto p.a. $((NO_3)_2Co. 6H_2O)$, correspondientes a 22,0 grs. (95%) de OCu y 1,16 grs. (5%) de OCo, respectivamente. Se evaporó a sequedad y calcinó cuidadosamente, obteniendo un producto que pesaba 170 grs., con un contenido de 13,4% de óxidos.

78,5 grs. de este catalizador, se sumergieron nuevamente en 250 ml. de solución conteniendo una mezcla de 62,5 grs. de nitrato de cobre p.a. $((NO_3)_2Cu)$ y 4,4 grs. de nitrato de cobalto p.a. $((NO_3)_2Co. 6H_2O)$, correspondientes a 26,5 grs. (95%) de OCu y 1,5 grs. (5%) de OCo respectivamente. Se evaporó a sequedad y calcinó cuidadosamente, con lo que se obtuvo un material en forma de gránulos de color gris azulado oscuro.

100 cc. de catalizador que pesan 65,8 grs., contienen 23,9 grs. es decir 36,5% de óxidos de composición: OCu 95% y OCo 5%.

CATALIZADOR N° 8

Composición: OCu , agregado de OCo y O_3Cr_2 .

Soporte: fibra de amianto, comprimida luego en pastillas.

Preparación: En este catalizador se repitió la técnica empleada en la preparación del catalizador N° 7.

Se empleó como material de partida 65 grs. de catalizador N° 5 antes de ser comprimido y se lo embebió en 250 ml. de una solución que contenía 55 grs. de nitrato de cobre p.a. ($(NO_3)_2Cu$), 3,66 grs. de nitrato de cobalto p.a. ($(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$) y 0,83 grs. de dicromato de amonio p.a.. Después de evaporar a sequedad, se calcinó suavemente y comprimió en pastillas, rompiendo luego éstas en cuatro trozos cada una.

Se obtuvo así un material de color gris oscuro de las siguientes características:

100 cc. de catalizador pesan 85,5 grs. y contienen 34,3 grs. es decir 40,0% de óxidos de composición: OCu 93%, OCo 5%, y O_3Cr_2 2%.

CATALIZADOR N° 9

Composición: OCu

Soporte: fibra de amianto, comprimida luego en pastillas.

Preparación: Este catalizador, de composición sencilla, se preparó con fines comparativos.

Se embebieron 80 grs. de fibras cortas de amianto, lavadas y secas, como en los casos anteriores, en 350 ml. de una solución que contenía 96 grs. de nitrato de cobre p.a. $((NO_3)_2Cu)$. Se evaporó a sequedad y se calcinó luego suavemente para descomponer el nitrato. Se comprimó luego en pastillas de 12 mm. de diámetro que se partieron en cuatro trozos cada una.

Se obtuvo un producto de color gris oscuro.

100 cc. de catalizador pesaban 113 grs. y contenían 38,2 grs. de óxido de cobre, es decir, 33,8% de catalizador activo.

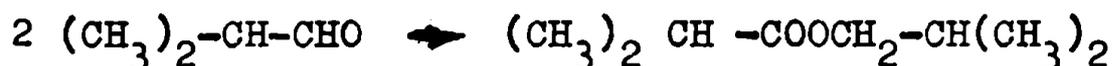
8) RESULTADOS

En las Tablas N° 2 a 7 se encuentran los resultados obtenidos en los ensayos con los seis catalizadores empleados. A continuación se describen los procedimientos utilizados en el cálculo de los mismos.

a) Rendimientos: Para su cálculo se ha mantenido el criterio sostenido por Church y Joshi (31), considerando que el volumen de hidrógeno obtenido en cada ensayo, una vez hechas las correcciones respecto de las olefinas y el óxido de carbono, representa la cantidad de alcohol isobutílico que se transformó en aldehído en la cámara de reacción. En cuanto al éster y el ácido isobutírico, provienen de reacciones posteriores que sufriría el aldehído. Así tenemos:

$$\% \text{ ALDEHIDO} = \frac{\text{moles de aldehido}}{\text{moles de H}_2} \times 100$$

El éster, de acuerdo con lo dicho más arriba, provendría de una reacción similar a la de Tischenko:

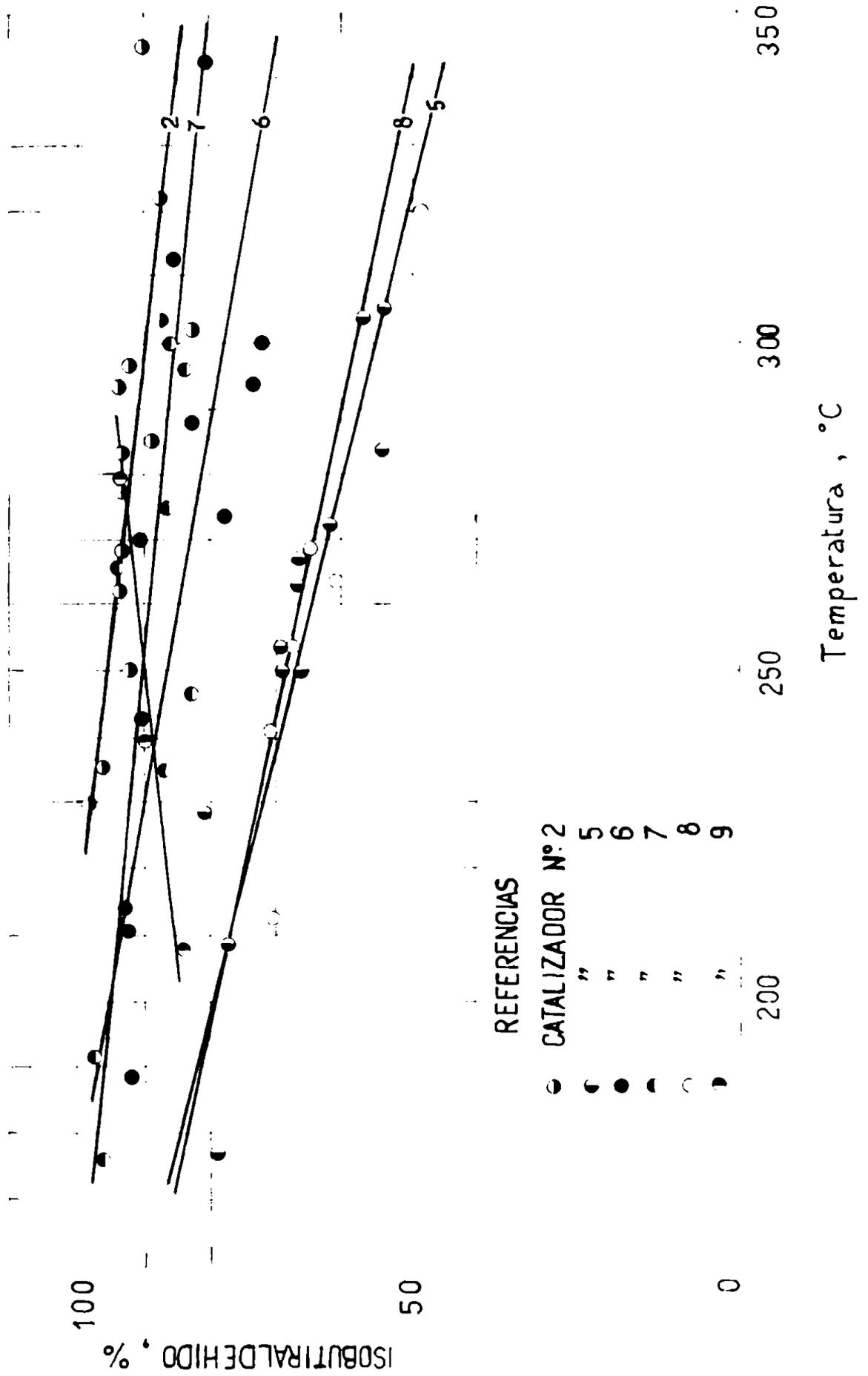


Es decir que un mol de éster es originado por dos moles de aldehído, luego:

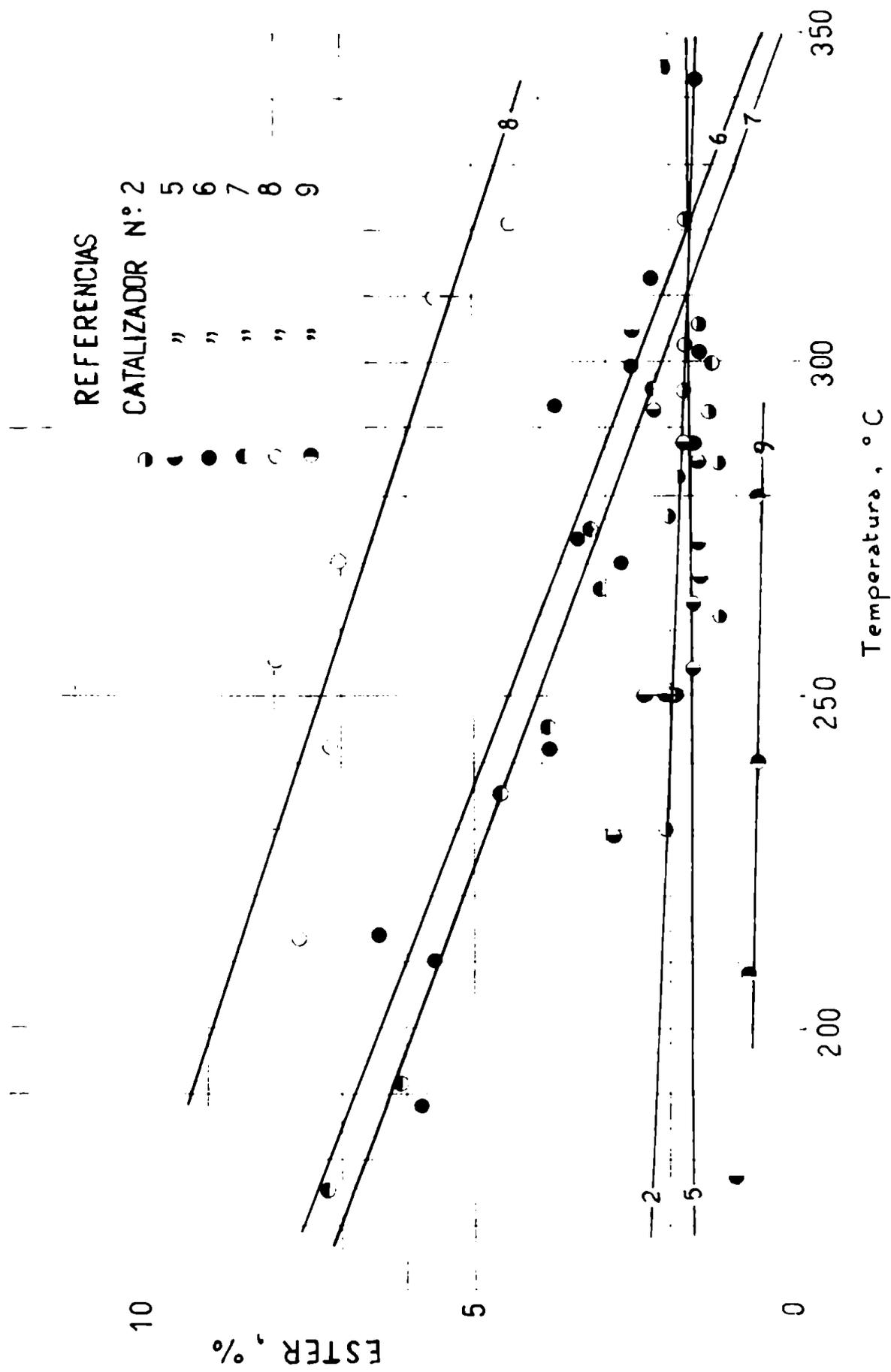
$$\% \text{ ESTER} = \frac{\text{moles de éster} \times 2}{\text{moles de H}_2} \times 100$$

FIGURA N° 2

RENDIMIENTO DE ALDEHIDO ISOBUTIRICO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA



RENDIMIENTO DE ISOBUTIRATO DE ISOBUTILO COMO FUNCION
DE LA TEMPERATURA



Con respecto al ácido, consideramos que su presencia es debida a una oxidación del aldehído, así tenemos:

$$\% \text{ ACIDO} = \frac{\text{moles de ácido}}{\text{moles de H}_2} \times 100$$

En el caso ideal, la suma de estos tres valores debería ser igual a 100. Esto se cumple aproximadamente con catalizadores como el cromito de cobre (N° 2) que parece ser especialmente eficaz para esta reacción. En otros catalizadores la desviación es mayor y el valor

$$X = 100 - (\% \text{ aldehído} + \% \text{ éster} + \% \text{ ácido})$$

llega a ser máximo en el catalizador N° 5, evidenciando así la formación de abundante cantidad de productos probablemente condensados que no presentan funciones del tipo que se ha dosado.

La variación del porcentaje de rendimiento con la temperatura se encuentra representada gráficamente en las figuras N° 1, 2 y 3.

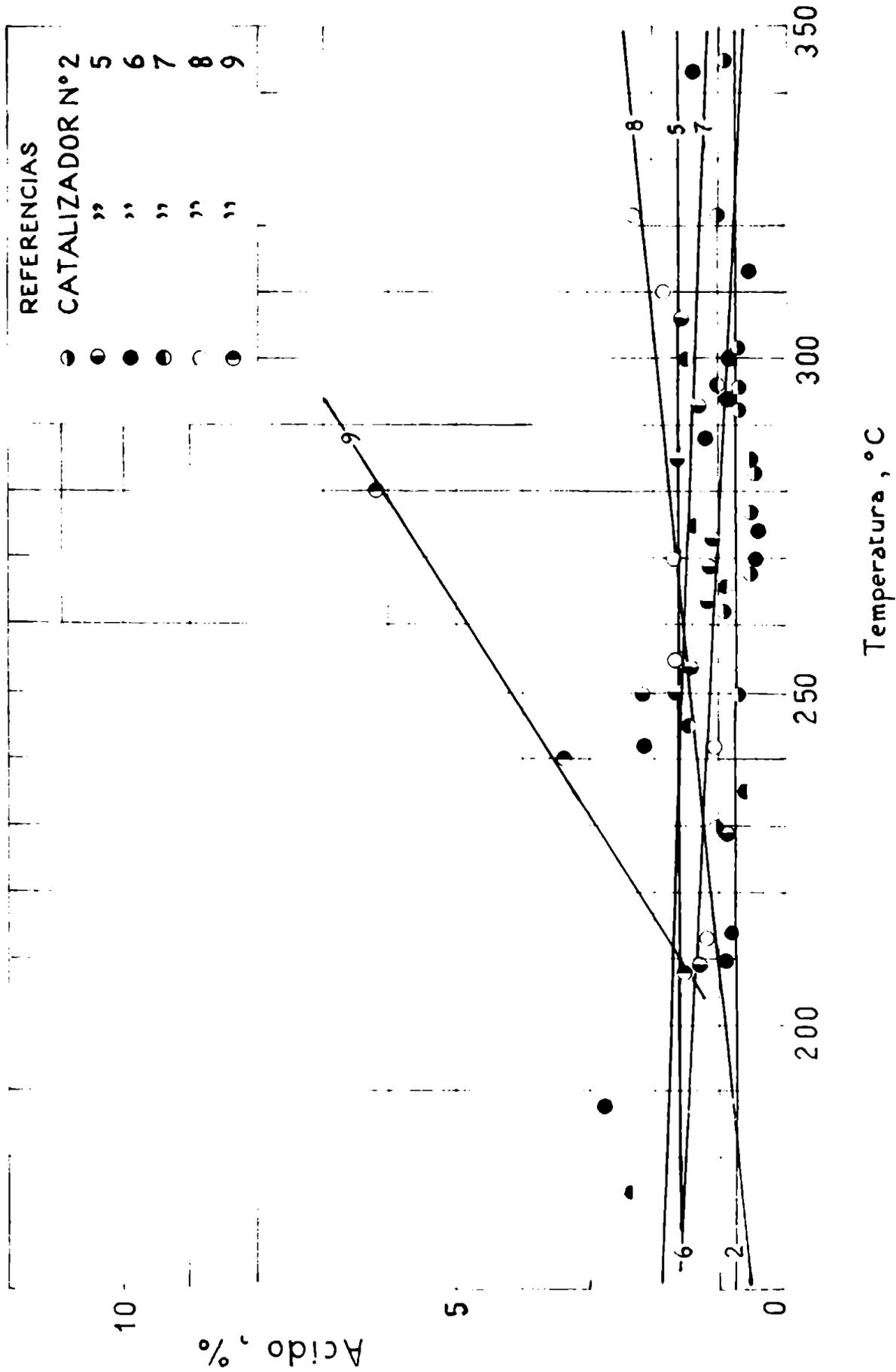
Se puede ver que, en general, los rendimientos disminuyen con el aumento de temperatura.

En las curvas de los ésteres se nota que si bien algunos catalizadores producen menor cantidad de éster al aumentar la temperatura, en otros, en cambio, el porcentaje de éster se mantiene prácticamente inalterado en las mismas condiciones.

La producción de ácido es, en general, baja (no pasa de un 1%) y la temperatura no hace variar este valor. La desviación de éste comportamiento del catalizador N° 9 podría atribuirse al hecho de no hallarse perfectamente reducido al comenzar los ensayos.

FIGURA N° 4

RENDIMIENTO DE ACIDO ISOBUTIRICO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA



b) Conversión: Como en el cálculo de los rendimientos, también aquí se consideró que el volumen corregido de hidrógeno es equivalente a la cantidad de isobutanol transformado en aldehído en la cámara de reacción, de modo que tenemos:

$$\% \text{ CONVERSION} = \frac{\text{moles de H}_2}{\text{moles isobutanol empl. en el ensayo}} \times 100$$

El porcentaje de conversión, como se aprecia en las figuras 4 y 5 aumenta con el incremento de temperatura en una magnitud determinada por la velocidad espacial.

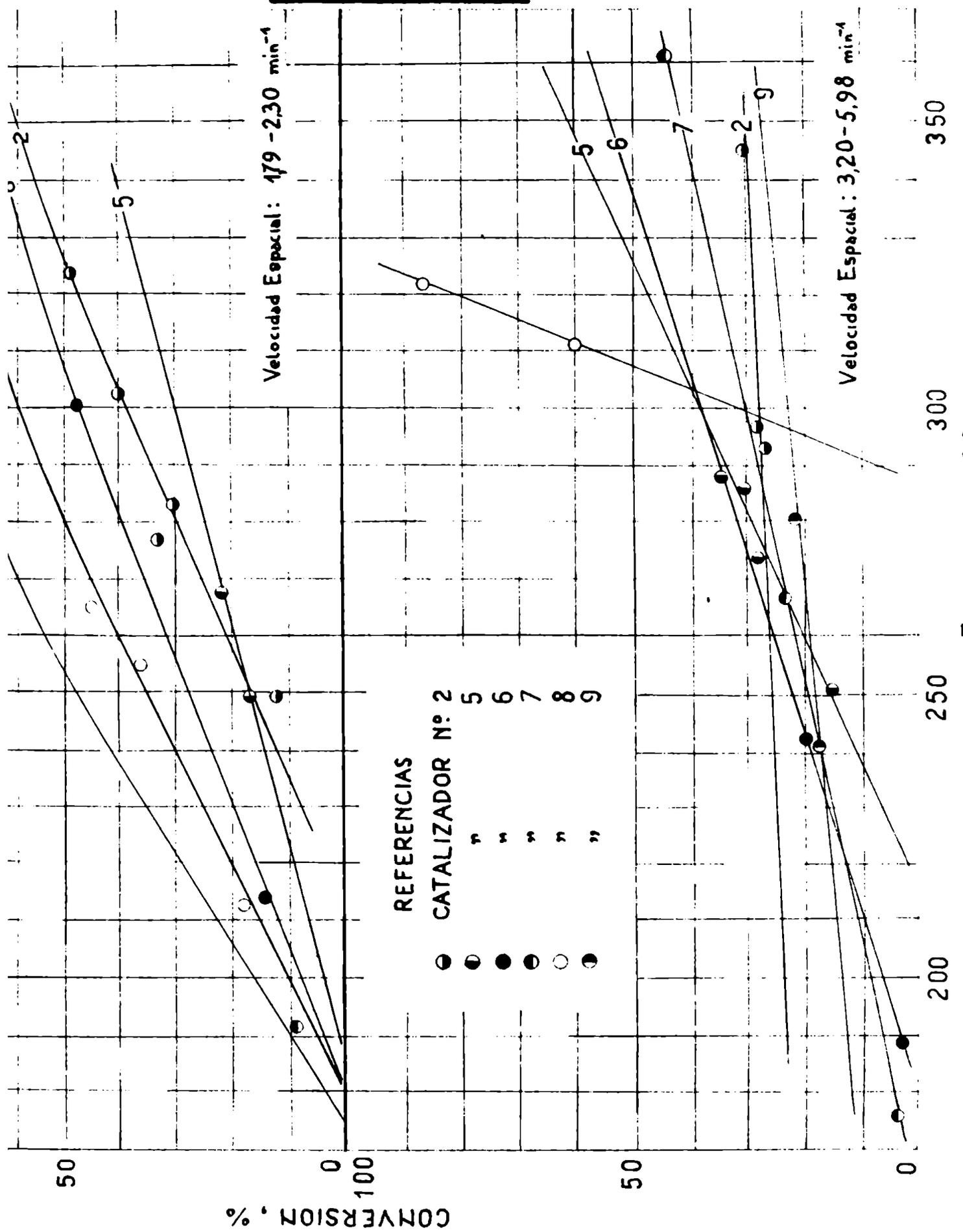
A velocidades espaciales bajas (1,79 a 2,30 l/min.) la temperatura tiene mayor influencia sobre dicho aumento que a velocidades superiores (3,20 a 5,98 l/min.).

Esta regla se cumple visiblemente en el caso del catalizador N° 2 cuya conversión (figura N° 5) varía solamente entre 14 y 30% en el intervalo de temperatura de 200 a 350°C.

Una excepción marcada está dada por el catalizador N° 8 (figura N° 5) cuyos altos valores de conversión podrían atribuirse a un mayor contenido en catalizador activo (ver Tabla 1).

FIGURAS N° 5 y 6

CONVERSION DE ISOBUTANOL EN ISOBUTIRALDEHIDO COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA



3) Consumo de Isobutanol: Este dato, representado, en la figura N° 6, es particularmente útil, ya que permite conocer la mínima temperatura de trabajo a la cual el catalizador comienza a tener valor práctico. Se calcula mediante la fórmula:

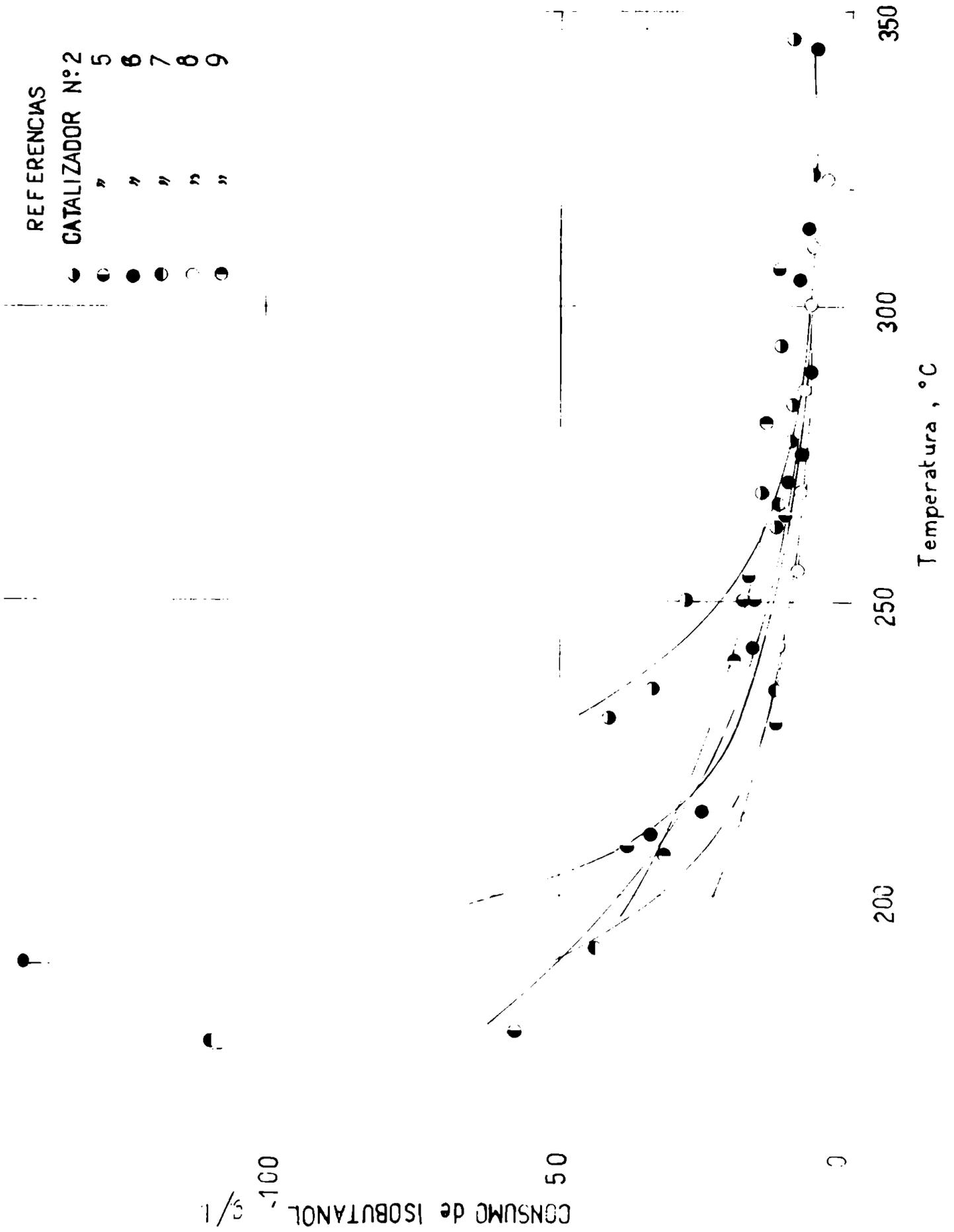
$$\text{CONSUMO DE ISOBUTANOL} = \frac{\text{grs. Isobutanol empl. en el ensayo}}{\text{litro de H}_2}$$

El valor teórico es de 3,31 grs. de isobutanol para 1 litro de hidrógeno y se puede notar que los consumos en los distintos catalizadores convergen hacia él a medida que aumenta la temperatura.

Con respecto al límite mínimo de temperatura, se ha fijado arbitrariamente para un consumo máximo de 10 grs./litro H₂ los valores respectivos se hallan en la Tabla N° 8; en ella se encuentra que estas temperaturas oscilan entre 255 a 300°C.

FIGURA N° 7

CONSUMO DE ISOBUTANOL COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA



d) Velocidad específica de reacción, k: Haciendo aquí las mismas consideraciones aplicadas ya para el cálculo de los rendimientos y el porcentaje de conversión de isobutanol, definimos este valor como el número de moles de hidrógeno obtenidos por cada mol de isobutanol en la unidad de tiempo, es decir:

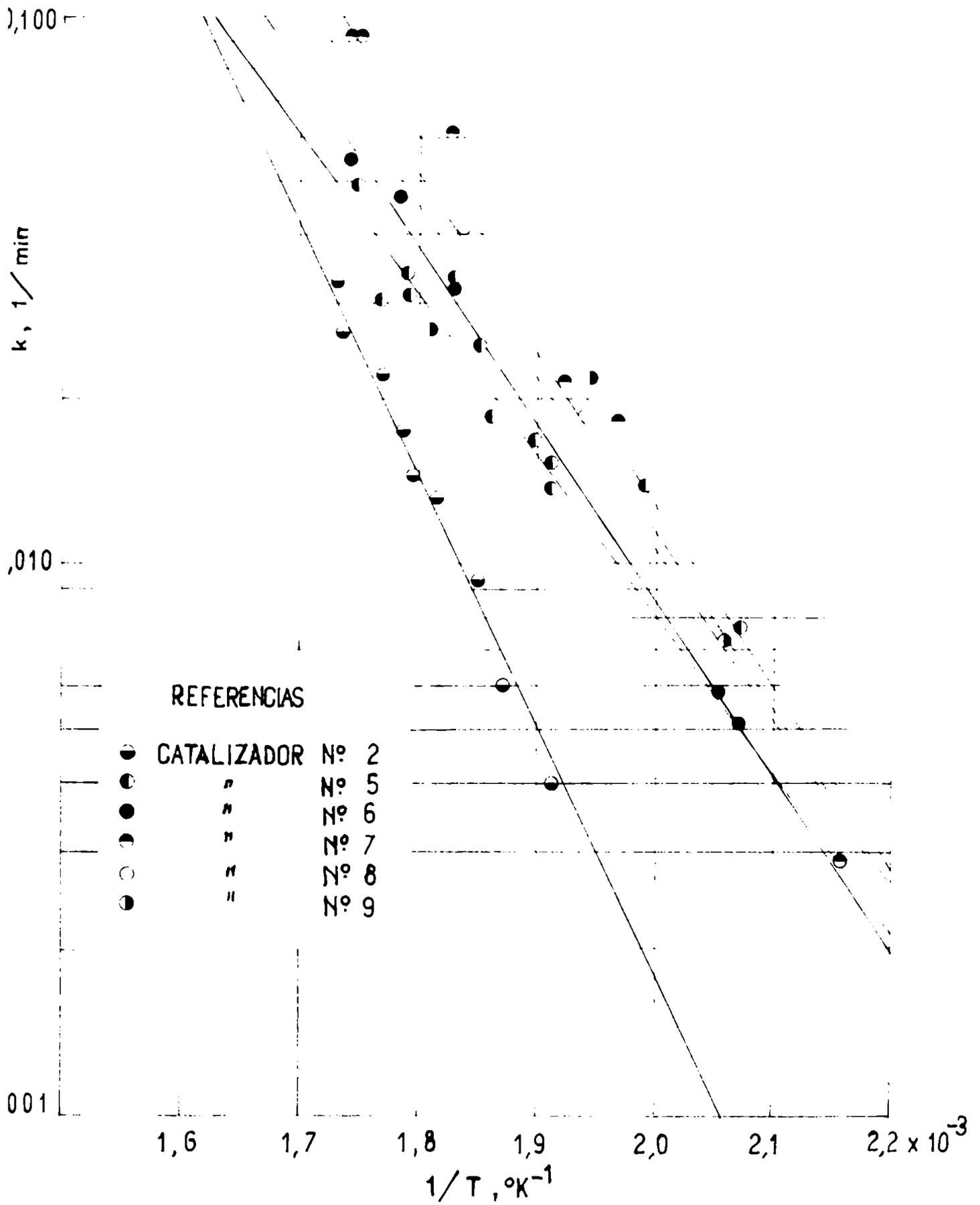
$$k = \frac{\text{moles hidrógeno}}{\text{moles isobutanol} \times \text{tiempo (min)}}$$

La unidad es l/min.

Representando $\log k$ en función de $1/T$ (Fig. N° 7) hemos podido hallar, aplicando el método gráfico de la ecuación de Arrhenius, la energía de activación de los distintos catalizadores empleados.

Los valores de k para la temperatura de 300°C se encuentran en la Tabla N° 8.

FIGURA N° 8
VELOCIDAD ESPECIFICA DE REACCION COMO FUNCION
DE LA TEMPERATURA



e) Energía de Activación: El método mas satisfactorio para expresar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción es el utilizado por S. Arrhenius (1889) (47). La ecuación de Arrhenius está dada por la expresión:

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E}{R T^2} \quad (1)$$

teniendo su forma integrada:

$$\ln k = \frac{-E}{R T} + \text{cte} \quad (2)$$

también:

$$k = e^{-\frac{E}{R T}} \quad (3)$$

que es la forma mas común de dicha ecuación.

Si hacemos el diagrama $\log k$ con respecto a $1/T$ obtendremos una recta cuya pendiente, $\frac{E}{R \log e}$, nos permite calcular el valor de E , llamado Energía de Activación.

Otra forma de averiguar la energía de activación, es determinar los valores de k para dos temperaturas distintas y de este modo obtener directamente E a partir de la ecuación (2):

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\log e}{R} E \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

luego:

$$- E = \frac{\log \frac{k_2}{k_1} \cdot R}{\log e \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Donde k_1 y k_2 son las velocidades específicas de reacción a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 respectivamente.

R es la constante de la ley de gases, igual a $1,987 \frac{\text{caloría}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$
 $2,303 \log e$ es igual a 2,303.

de donde:

$$-E = \frac{4,5765 \cdot \log \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Las energías de activación de los catalizadores empleados se encuentran en la Tabla N° 8.

Ensayo Nº	Temp. °C	Velocidad Especial l/min.	Conversión %	Composición del condensado			Consumo de Isobutanol grs./l	1/T 10 ³ °K ⁻¹	k l/min.	
				Ald. %	Ester %	Ac. %				
212	230	2,85	8,1	94,84	2,04	1,06	2,06	41,00	1,988	0,0035
213	235	2,56	10,00	96,70	-	-	3,30	33,10	1,969	0,0052
214	250	2,20	11,8	92,54	1,96	0,74	4,76	28,00	1,912	0,0040
206	262	2,50	27,0	93,53	1,26	0,97	4,24	12,20	1,869	0,0129
211	268	2,42	21,6	93,44	1,57	0,56	4,43	15,32	1,848	0,0094
209	277	1,91	32,9	93,44	2,01	0,56	3,99	10,05	1,818	0,0132
210	283	2,26	31,6	93,10	1,86	0,50	4,54	10,48	1,799	0,0149
207	285	1,46	43,1	88,92	1,25	0,58	9,25	7,67	1,792	0,0173
205	293	3,94	26,7	94,27	1,43	0,73	3,57	12,40	1,767	0,0222
208	296	3,42	28,5	92,73	1,80	0,77	4,60	11,60	1,758	0,0177
201	302	2,12	40,5	82,79	1,55	0,71	14,95	8,20	1,739	0,0269
203	303	1,51	57,3	87,42	1,78	0,78	10,02	5,79	1,736	0,0334
204	322	2,24	49,4	87,46	1,81	1,04	9,62	6,72	1,681	0,0351
215	345	3,94	26,7	90,64	2,07	0,95	6,34	10,72	1,618	0,0385

Ensayo Nº	Temp. °C	Velocidad espacial l/min.	Conversión %	Composición de condensado			Gas H ₂ (2) %	Consumo de IsoButOH Grs./l.	l/T 10 ³ °K ⁻¹ l/min	k
				Ald. Ester %	Ac. %	X(1) %				
511	177	1,30	5,1	79,5	1,01	0,32	19,07	58,60	2,222	0,0020
508	209	2,78	13,0	77,6	-	1,21	21,19	39,50	2,075	0,0077
512	229	1,27	24,3	80,8	2,90	0,92	15,38	12,20	1,992	0,0140
507	250	1,91	18,1	66,0	2,41	2,15	29,44	16,80	1,912	0,0139
513	250	4,65	15,7	69,0	2,07	1,64	27,29	18,80	1,912	0,0157
509	254	3,11	18,6	69,5	1,68	1,36	27,46	16,30	1,898	0,0169
504	264	2,94	24,0	66,3	1,67	1,18	30,85	12,60	1,862	0,0185
503	268	2,30	32,8	66,1	1,56	1,15	31,19	9,20	1,848	0,0252
515	273	4,09	30,5	61,2	1,59	1,10	36,11	9,78	1,832	0,0339
506	285	3,87	27,8	53,9	1,58	1,61	42,91	10,95	1,792	0,0309
502	287	4,33	30,6	44,6	1,81	1,21	52,38	9,75	1,786	0,0340
501	293	3,45	24,5	43,8	2,26	1,43	52,51	12,30	1,767	0,0306
514	305	3,78	34,5	58,0	2,56	2,87	36,57	9,48	1,747	0,0492
505	306	2,87	29,0	53,7	1,51	1,16	43,63	10,40	1,727	0,0290

(1) Material no dosable, tambien incluye pérdidas.

(2) Resultado de análisis en el aparato de Orsat

Ensayo Nº	Temp. °C	Velocidad Espacial l/min.	Conversión %	Composición del cond. ensado			Consumo de Isobutanol grs./l.	l/T 10^3°K^{-1} l/min	k
				Ald. %	Ester %	Ac. %			
610	188	3,90	2,20	92,77	5,80	2,73	142,50	2,169	0,0016
609	210	2,94	9,8	93,89	5,60	0,91	33,90	2,070	0,0051
602	214	1,89	13,4	93,97	6,40	0,83	25,00	2,053	0,0058
603	242	4,14	19,5	91,39	3,83	2,11	17,00	1,942	0,0195
613	270	2,80	31,0	91,04	2,71	0,46	10,75	1,842	0,0344
604	274	2,89	38,0	78,59	3,40	0,41	8,71	1,828	0,0317
601	288	3,11	46,4	83,73	1,72	1,27	7,16	1,783	0,0464
605	294	2,46	47,3	74,62	3,72	0,88	7,00	1,764	0,0473
606	300	1,92	49,0	73,17	2,54	0,83	6,75	1,745	0,0545
608	313	2,76	43,5	86,21	2,24	0,59	7,62	1,707	0,0620
607	343	2,55	55,2	81,57	1,52	1,43	5,83	1,623	0,0690

(1) Material no dosable, también incluye pérdidas.

Ensayo Nº	Temp. °C	Velocidad Espacial l/min.	Conversión %	Composición del condensado			Gas H ₂ (2) %	Consumo de Isobutanol grs./l	1/T 10 ³ °K ⁻¹	k	
				Ald. %	Ester %	Ac. %					X(1) %
710	175	3,98	2,410	96,80	7,20	2,30	-	100,0	109,60	2,232	0,0018
701	191	1,80	7,48	98,00	6,06	1,28	-	100,0	44,10	2,155	0,0029
707	235	1,57	25,50	87,00	4,55	0,64	7,91	99,8	13,00	1,969	0,0182 ^{oo}
706	245	1,36	27,70	82,50	3,83	1,50	12,17	99,6	14,05	1,923	0,0213 ₁
703	266	5,52	25,20	93,80	3,03	0,81	2,36	99,3	13,10	1,855	0,0316
705	275	1,94	68,00	86,00	3,20	1,33	10,47	99,2	4,86	1,825	0,0618
708	296	3,56	61,80	83,50	2,26	1,14	13,10	98,9	4,73	1,758	0,0930
704	300	6,40	45,90	86,00	1,37	1,52	11,11	98,8	7,21	1,745	0,0920
709	362	4,04	43,20	78,20	0,57	0,85	20,38	97,8	6,07	1,575	0,0730

(1) Material no dosable, también incluye pérdidas.

(2) Resultado de análisis en el aparato de Orsat.

Ensayo Nº	Temp. °C	Velocidad Espacial l/min	Conversión %	Composición del condensado			Gas H ₂ (2) %	Consumo de Isobutanol grs./l	1/T 10 ³ °K ⁻¹	k	
				Ald. %	Ester %	Ac. X(1) %					
806	213	1,79	19,0	71,25	7,66	1,25	19,84	99,7	17,40	2,016	0,0119
807	242	1,58	27,8	71,54	7,15	1,06	20,25	98,4	12,05	1,942	0,0186
804	255	2,14	37,0	68,14	7,95	1,66	22,25	97,6	9,25	1,894	0,0410
801	265	2,11	46,0	61,76	7,63	2,74	27,87	96,9	6,76	1,876	0,0656
805	270	2,38	32,5	65,40	7,00	1,70	25,90	96,6	10,60	1,842	0,0406
803	310	3,48	59,2	62,71	5,55	1,89	29,85	93,1	6,04	1,715	0,0986
802	321	3,20	85,2	49,00	4,40	2,30	44,30	91,8	4,26	1,684	0,1705

(1) Material no dosable, también incluye pérdidas.

(2) Resultado de análisis en el aparato de Orsat.

CATALIZADOR N° 2

Ensayo N°	Temp. °C	Velocidad Especial l/min.	Conversión %	Composición del condensado Gas			Consumo de Isobutanol grs./l	1/T 10 ³ °K ⁻¹	k l/min.		
				Ald. %	Ester %	Ac. %				X(1)H ₂ (2) %	
904	208	2,54	10,8	83,94	0,83	1,56	13,67	98,6	31,1	2,079	0,0072
903	240	5,32	17,6	89,62	0,69	3,38	9,31	97,4	20,4	1,949	0,0218
902	280	5,98	21,5	93,30	0,71	6,20	-	70,0	15,4	1,844	0,0269

(1) Material no dosable, también incluye pérdidas.

(2) Resultado de análisis en el aparato de Orsat.

Nº	Catalizador Activo (8)	Aldehído %		Ester %		Acido %		X(1) %		H ₂ (2) %		Gaseificación k, l/min.	Temperatura de Isobutanol °C	Activación Calorías
		%	%	%	%	%	%	%	%	A(4)	B(5)			
2	Cromito de cobre 100%	90	1,8	0,7	7,5	100,0	38	28	0,0265	280	-21.100			
5	OCu 93%, OCo 5%, O ₃ Cr ₂ 2%(6)	55	1,7	1,6	41,7	73,0	30	38	0,0460	275	-13.500			
6	idem.	78	2,6	0,8	18,6	-	47	38	0,0580	270	-14.850			
7	OCu 95%, OCo 5%	85	2,2	1,3	11,5	98,8	73	30	0,0950	255	-15.700			
8	OCu 93%, OCo 5%, O ₃ Cr ₂ 2%(7)	58	5,6	1,9	34,5	95,0	60	32(3)	0,0690	255	-15.000			
9	OCu 100%	92	0,6	7,3	0,1	60,0	-	23	0,0800	300	-14.400			

(1) Material no dosable, también incluye pérdidas

(2) Resultado de análisis en el aparato de Orsat.

(3) 80% a 320°C.

(4) A Velocidad espacial 1,79 a 2,30 l/min.

(5) B. Velocidad espacial 3,20 a 5,98 l/min.

(6) 16% de catalizador activo.

(7) 40% de catalizador activo.

(8) Ver Tabla No. 1

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1- Se ha efectuado la deshidrogenación catalítica del isobutanol empleando seis catalizadores distintos.
- 2- Todos los catalizadores empleados fueron preparados a base de óxido de cobre, con o sin agregado de óxidos de otros metales y poseían un soporte inerte.
- 3- El soporte empleado fue en algunos casos la piedra pómez y en otros la fibra de amianto comprimida.
- 4- El tamaño de los gránulos de catalizador era de 3-4 mm., siendo el volumen total empleado en cada ensayo de 100 cc.
- 5- Las temperaturas de los ensayos estaban comprendidas en el intervalo de 180 a 360°C.
- 6- Las velocidades espaciales oscilaron entre 1,30 a 6,40 l/min.
- 7- Se ha estudiado la influencia de la temperatura, la composición del catalizador, el soporte y la velocidad espacial, sobre las siguientes variables:
 - a) Rendimiento de isobutiraldehído, de isobutirato de isobutilo y de ácido isobutírico.
 - b) Conversión del isobutanol en isobutiraldehído.
 - c) Obtención de productos de condensación.
 - d) Formación de productos debidos a reacciones de deshidratación (olefinas) y de descomposición (óxido de carbono).
 - e) Velocidad específica de la reacción de deshidrogenación, k.
- 8- Además se han averiguado, para cada catalizador, las siguientes

constantes:

- a) Temperatura de mínimo consumo de isobutanol.
- b) Energía de activación.

• Con los datos que anteceden quedaron definidos la naturaleza y la eficacia de los catalizadores empleados, pudiendo procederse a su evaluación.

• Se ha encontrado que los catalizadores ensayados son en general aptos para esta reacción; son estables, conservando su actividad inalterada durante 20 horas de trabajo.

• Cuando dos catalizadores tenían igual composición en su parte activa, diferenciándose solo por su soporte, se encontró que:

- a) Se obtienen mejores rendimientos y menor porcentaje de productos de condensación del aldehído, cuando se emplea la piedra pómez.
- b) La aparición de reacciones de deshidratación que conducen a la formación de olefinas, es más abundante si el soporte es la fibra de amianto.
- c) La velocidad específica de reacción es, para la misma temperatura, un 25% superior en el caso de la piedra pómez.

Si se aumentaba la proporción de catalizador activo, manteniendo el mismo soporte, se comprobaba que:

- a) Los rendimientos de isobutiraldehído no variaban, mientras aumentaban los de éster.
- b) Disminuía la formación de olefinas y de productos de condensación.

c) Se producía un pronunciado aumento en la conversión y en la velocidad específica de reacción.

d) La temperatura de mínimo consumo de isobutanol disminuía en 20°C.

Con respecto a la composición de la parte activa del catalizador, se pudo observar que:

La adición de un 5% de óxido de cobalto a un catalizador de óxido de cobre, tiene efecto especialmente en la disminución de la temperatura de consumo mínimo y en un incremento de la velocidad específica de reacción.

Quando se agrega un 2% de óxido de cromo a un catalizador formado por óxidos de cobre y cobalto, se encuentra que:

a) El rendimiento de aldehído disminuye, aumentando el de éster.

b) Hay un notable aumento en la formación de productos de condensación y en el contenido de olefinas.

c) La conversión disminuye, lo mismo que la velocidad específica de reacción.

Con un catalizador que contenía cromito de cobre depositado sobre piedra pómez, se halló que:

a) La temperatura óptima de trabajo era de 280°C.

b) A esta temperatura, el rendimiento de isobutiraldehído era de 93%, el de éster 1,8% y el de ácido, 0,7%.

c) No se observó formación de olefinas y productos de descomposición.

d) El contenido en productos de condensación no pasaba del 4,5%.

e) La conversión oscilaba entre 30 y 40%.

f) La velocidad específica de reacción alcanzó a 0,0140 l/min.

6- Se puede concluir que los catalizadores de mayor valor práctico, por su alta actividad y selectividad, son de dos tipos:

- a) El cromito de cobre preparado en la forma que se ha indicado, sobre soporte de piedra pómez.
- b) Un catalizador (N° 7) que tiene 95% de óxido de cobre y 5% de óxido de cobalto, preparados por calcinación de los respectivos nitratos, tal como se describe en la parte experimental, soportados sobre piedra pómez.

VII. BIBLIOGRAFIA.

- Tilden W.A.- Ber., 13, 1604 (1880).
- Linnemann E. y von Zotta V.- Ann., 162, 11,36, (1872).
- Hagemeyer H.J. y DeCroes G.C.- "The Chemistry of Isobutyraldehyde and its Derivatives".Tennessee Eastman Co. (1953).
- Lipp A.- Ann., 205, 2 (1880).
- Stepski R.- Monatshefte für Chemie, 23, 773 (1902).
- Ipatieff V. N.- Ber., 34, 598 (1901).
- Ipatieff V. N.- Ber., 35, 1052 (1902).
- Sabatier P. y Senderens J.B.- Cmpt. Rend.Ac.Sc.,136, 923(1903).
- Fossek W.- Monatshefte für Chemie, 2, 614 (1881).
- Ipatieff V.N.- Ber., 36, 2009 (1903).
- Pfeiffer A.- Ber., 5, 699 (1872).
- Fossek W.- Monatshefte für Chemie, 4, 660 (1883)
- Fischer F.-Tropsch- Ber., 56, 2430, 2433 (1923); Chem.Zent. I, 1297 (1924).
- Roelen O.- U.S.pat. 2.327066 (1943).
- Technical Oil Mission Reports- Reel 134, Section 7.
- Weizmann C. y Garrard S.F.- J.Chem.Soc., 117, 328 (1920).
- Dogolor B.N. y Kotton M.M.- J.Gen.Chem., USSR, 6, 1444(1935).
- Armstrong E.F. y Hildrich T.P.- Proc.Roy.Soc.London, 97A, 259 (1920).
- Berthelot M.- Les Carbures d'Hydrogene, 2, 202 (1901).
- Ipatieff V.N.- Ber., 34, 3579, 9596 (1901).
- Knoevenagel E. y Heckel W.- Ber., 36, 2816 (1903).
- Palmer W.G.- Proc.Roy.Soc.London, 98A, 13 (1920); 99A, 412,

- (1921) ; 101A, 175 (1922).
- Bouveault L.- Bull.Soc.Chim. (IV) 3, 119 (1908).
 - Mouren C. y Mignonac G.- Compt.Rend.Ac.Sc., 170, 258 (1920).
 - Aleksandrova Z.P.- J.Appl.Chem.,USSR, 10, 105 (1937); C.A. 4206 (1937).
 - Davies R.R. y Hodgson H.H.- J.Chem.Soc., 282-84 (1943).
 - Legg D.A.- U.S.pat. 1.418.448 (1922).
 - Lorang H.F.J.- U.S.pat. 2.039.543 (1936).
 - Kotton M.M.- J.Gen.Chem.USSR., 6, (68) 1291-94 (1936).
 - Kotton M.M.- J.Gen.Chem.USSR., 7, (69) 2188-94 (1937).
 - Church J.M. y Joshi H.K.- Ind.Eng.Chem., 43, 1804 (1951).
 - Organic Syntheses, Col. Vol. II, 142 (1943).
 - Komatsu Shigeru y Takayasu Masaaki- J.Chem.Japan, 64, 696 (1943) C.A. 41, 3752 (1947).
 - Calingaert G. y Edgar G.- Ind.Eng.Chem., 26, 878 (1934).
 - Bennett C.T. y Salamon M.S.- Analyst, 52, 694, (1927).
 - Lange- "Handbook of Chemistry", 9th Ed., 1850-52 (1956).
 - Vogel A.I.- "Practical Organic Chemistry", 3th Ed., 321 (1956).
 - Connor R., Folkers K. y Adkins H.- J.Am.Chem.Soc., 54, 1138 (1932).
 - Dunbar R.E., Cooper D. y Cooper R.- J.Am.Chem.Soc., 58, 1053 (1936).
 - Gröger- Z. Anorg. Chem., 58, 412 (1908).
 - Gröger- Z. Anorg. Chem., 76, 30 (1912).
 - Lazier W.A.- U.S.pat. 1.746.782 y 1.746.783; C.A. 24, 1649 (1930).
 - Lazier W.A.- U.S.pat. 1.964.000 ; C.A. 28, 5075 (1934).
 - Adkins H., Connor R. y Folkers K.- J.Am.Chem.Soc., 53, 1091 (1931).
 - Platonow M.S. y Anissimow S.B.- J.Gen.Chem.USSR, 7, 69, 1360 (1937)
 - Platonow M.S., Anissimow S.B. y Krashenninnikowa W.M.- Ber., 69B, 1050-53 (1936).
 - Arrhenius S.- Z. Physic. Chem., 4, 226 (1889)

Platonow M.S. y Tomilow V.I.- J.Gen.Chem.USSR, 7, 776,778(1936).

Adkins H., Kommes C.E., Struss E.F. y Dasler W.- J.Am.Chem.Soc.
55, 2992 (1933).

Anissimow S.B.- J.Gen.Chem. USSR, 7, 1931 (1937).

Rivkin S.M., Nikitina M., Paul M.K. y Kulbasova R.R.- Sintet.
Kauchuk USSR, Nº7-8, 20-30 (1936).

Sosunow A., Rivkin S.M. y Paul M.K.- Caoutchouc and Rubber,
USSR, Nº4, 34-36 (1937).

Engelhard Ind. Inc.- Brit.pat.832.514 ,C.A. 54, 7562 (1960).

W. C. C. C.

Lederfreud