

95  
201



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**“PROPIEDADES, USOS Y PROCESOS DE  
OBTENCION DEL SEC-BUTANOL”**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
CAROLINA RODRIGUEZ GARCIA**

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Contexto

Fag.

### RESUMEN

### INTRODUCCION

1

### 1 GENERALIDADES

2

1.1 Bosquejo historico

1.2 Descripción

1.3 Propiedades físicas

1.4 Propiedades químicas

1.5 Aspectos biológicos

1.6 Toxicología

### 2 USOS

21

2.1 Metiletilcetona (MEK)

2.2 Vinos, esencias frutales, perfumes y aromas

2.3 Solventes

2.4 Estabilizador

2.5 Material electrofotográfico

2.6 Extracción de oro

2.7 Formación de ácidos grasos y glicerina

2.8 Reducción del grupo cetona

2.9 Preparación de ciclo propilamina y alcoholes complejos

<b>3 PROCESOS DE OBTENCION</b>	<b>28</b>
3.1 Sintesis	
3.2 Adicion de acido sulfurico e hidrolisis de butilenos normales	
3.2.1 Adicion de acido sulfurico	
3.2.2 Hidrolisis	
3.2.3 Purificacion	
3.2.4 Descripcion del proceso	
3.2.5 Costos	
3.3 Hidratacion directa	
3.3.1 Introduccion	
3.3.2 Descripcion del proceso	
3.3.3 Economia del proceso	
3.3.4 Analisis comparativo	
3.4 Otros procesos	
<b>4 DISCUSION</b>	<b>58</b>
<b>5 CONCLUSIONES</b>	<b>63</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>65</b>

<b>3 PROCESOS DE OBTENCION</b>	<b>28</b>
3.1 Sintesis	
3.2 Adicion de acido sulfurico e hidrolisis de butilenos normales	
3.2.1 Adicion de acido sulfurico	
3.2.2 Hidrolisis	
3.2.3 Purificación	
3.2.4 Descripción del proceso	
3.2.5 Costos	
3.3 Hidratación directa	
3.3.1 Introducción	
3.3.2 Descripción del proceso	
3.3.3 Economía del proceso	
3.3.4 Analisis comparativo	
3.4 Otros procesos	
<b>4 DISCUSION</b>	<b>58</b>
<b>5 CONCLUSIONES</b>	<b>63</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>65</b>

## RESUMEN

Se presentan las propiedades físicas, químicas y aspectos toxicológicos del secbutanol (capítulo 1), como antecedentes generales a sus usos, descritos exhaustivamente con base en su aplicación (cap.2). Se resumen las síntesis para este producto y se describen en detalle los procesos industriales para su obtención (cap.3), incluyendo un análisis comparativo y discusión del material presentado (cap.4), así como las observaciones que se consideraron más relevantes a manera de conclusiones (cap.5) y la bibliografía consultada para su consecución.

## INTRODUCCION

El secbutanol es un producto petroquimico secundario usado principalmente para la produccion de la metiletilcetona, por lo cual su desarrollo se halla relacionado con esta. El resto de sus aplicaciones representan aproximadamente el 10% de su consumo y son poco conocidas. No se informa producido en Mexico y no existe a la fecha ninguna tesis al respecto en el acervo de la biblioteca de la F.Q.

Los objetivos de este trabajo son fundamentalmente: resumir y clasificar la información dispersa en la literatura química en los aspectos de sus propiedades, usos y procesos de obtencion.

Analizar en forma comparativa los diferentes procesos poniendo especial énfasis en los detalles de operación, el equipo utilizado así como las necesidades de servicio y costos involucrados.

Presentarlos bajo el plan propuesto que se indica en el contexto, incluyendo su discusión y las conclusiones obtenidas en la realización de este trabajo.

GENERALIDADES

1.1 Bosquejo histórico.

El secbutanol se descubrió en 1863, cuando De Luynes aisló un yoduro de alquilo de la reacción de yoduro de hidrógeno y eritritol ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Este yoduro de alquilo fue tratado con acetato de plata resultando un éster que fue hidrolizado y después oxidado, formando metiletilcetona, el alcohol intermedio era secbutanol (1).

1.2 Descripción (2).

*Nombres comunes* : alcohol secbutílico; 2-butanol; butileno hidratado; 2-hidroxibutano; metil etil carbinol; secbutanol.

*Fórmula empírica* :  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

*Fórmula desarrollada* :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$

*Composición elemental* : C 64.81%

H 13.60%

O 21.59%

*Peso Molecular* : 74.124

*Descripción* : Líquido incoloro con un fuerte olor similar pero menos picante que el del n-butanol.



Presentación : Grado Técnico 99%.

### 1.3 Propiedades físicas

#### Gravedad específica

60°F/60°F (aparente)	0.8190
20°C/20°C (aparente)	0.8080
25°C/25°C (aparente)	0.8050

#### Peso en libras por galón

60°F (en aire)	6.753
20°C (en aire)	6.724
25°C (en aire)	6.691

#### Punto de ebullición a 760 mmHg

°C	99.5
°F	211.10

#### Cambio en el punto de ebullición

°C/mm a 760mmHg	0.0349
-----------------	--------

#### Presión de vapor

20°C	12.5mmHg
30°C	23.9mmHg

La presión de vapor del secbutanol puede calcularse en un intervalo de 25 - 120°C aplicando las siguientes constantes en la ecuación (3).

A	B	C
7.47431	1314.19	186.55

Ecuación	$\log P = A - \frac{B}{t + C}$	
Punto de fusión a 760 mmHg, °C		-114.7
Calor de vaporización, cal/g a 760 mmHg		134.41
Calor de sublimación, Kcal/mol a 25°C		11.87
Capacidad específica (líquida), cal/g°C		0.54
Punto de inflamación recipiente cerrado, °F aprox.		75 - 85
Punto de inflamación recipiente abierto, °F aprox.		75
Límites de inflamabilidad en aire % de compuesto		
	alto	9.0v
	bajo	1.7v
Viscosidad, cps		
	20°C	4.21
	25°C	3.78
	30°C	2.9
Tensión superficial, dinas/cm a 20°C		33.0
Densidad d <sub>20</sub> , g/ml		0.81089

Las viscosidades, densidades e índices de refracción a 20°, 25°, 30° y 35° se determinaron para tres sistemas binarios conteniendo metil iso-butil cetona y secbutanol, n-butanol o iso-butanol. El exceso de volumen, exceso de viscosidad y exceso molar de la energía libre de activación del flujo, se calcularon. Las desviaciones de idealidad para las funciones termodinámicas, son más importantes para el sistema con sec-butanol. Esto se explica por la existencia de enlaces H en los alcoholes, los cuales son fuertes en los alcoholes primarios (4).

Calor específico, J/g<sup>o</sup>K 2.73

Calor específico, cal/<sup>o</sup>K mol

400 <sup>o</sup> K	600 <sup>o</sup> K	800 <sup>o</sup> K	1000 <sup>o</sup> K
33.70	44.72	52.68	58.62

Propiedades críticas

Temperatura	262.8 °C
Presión	41.39 atm
Densidad	0.276 g/ml
Volumen	0.26356 l/mol

Constante dieléctrica,  $\epsilon$  15.5

Temperatura de autoignición, °C 406

Densidad de vapor, g/ml

2.56

Soluble en agua ( 12.5g por 100ml a 20°C y 20 partes por 100ml a 25°C ), alcohol y eter.

Solubilidad % en peso	30 °C	20 °C
en agua	18	15.4
aqua en	36.5	65.1

Azeotropo con agua, compuesto % en peso

72.7

Concentración máxima permitida: no establecida como distintiva (5,6).

Energía libre estándar de formación de compuestos ( $G_f^\circ$ ) a 25 °C y 1atm, Kcal/mol (?).

liquido	-42.31
gas	-40.06

Entalpia estándar de formación de compuestos ( $H_f^\circ$ ) a 25°C y 1atm, Kcal/mol

liquido	-81.88
gas	-69.94

Entropia estándar ( $S^\circ$ ) a 298.15°K, Kcal/mol

liquido	53.8
gas	85.8

Capacidad especifica estandar (Cp°) a 298.15°K

liquido

47.5

gas

27

Mezcla azeotropica de 2-butanol (8,9).

componentes	% peso	P. ebullicion de la mezcla, °C
2-Butanol		
Agua	32	88.5
Acetato de sec-butilo	13.7	99.6

#### Derivados

Alcohol liquido	P. eb.	Naftiluretano	Fenilmetano	3,5 Dinitrobenzoato
2-Butanol	94°C	97°C	65°C	75°C

Momento dipolar ( $\mu$ ), determinado en solucion de benceno a una temperatura de 30°C: 1.650 (10).

Coeficiente de actividad.

El coeficiente de actividad para el 2-butanol en agua, n-octano y  $CCl_4$  se informa en la region de soluto diluido. La medida se realizo a 20.0°C por analisis directo de la solucion sobre vapor. El coeficiente de actividad quedo limitado para fracciones molares de 0.0005 a 0.01. La constante de la ley de Henry y la energia estandar de Gibos para transferencia de soluto liquido a vapor estan calculados de acuerdo al criterio de Sagert y Lau (11).

### Equilibrio liquido-vapor

Los valores de equilibrio liquido-vapor para el sistema secbutanol-ciclohexano a 318.15°K fueron informados por Marsh y French (12).

### Entalpias de solución.

Los calores de solución de NaI en isobutanol y secbutanol se midieron a 298.15°K en un intervalo amplio de composiciones. No hay correlación directa entre los calores estándar de solución de NaI en álcoholes y otras propiedades de los mismos (13,14).

### Isómeros ópticos (2).

El sec-butanol existe en la forma de dos enantiómeros : levo y dextro rotatorio.

d-

Punto de ebullición

99°C

Densidad, (g/ml)

$d_{20}^{20}$	$d_{27}^{27}$	$d_{30}^{30}$
0.8080	0.8025	0.799

Índice de refracción

$n_D^{20}$	$n_D^{23}$
1.3954	1.3955

Rotacion Especifica

$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{27}$
+13.87	+13.52

1-

Punto de ebullicion

98°C

solubilidad en agua a 20°C

1%

Densidad, (g/ml)

$d_4^{20}$	$d_4^{25}$
0.808	0.8042

Indice de refraccion

$N_D^{20}$	$N_D^{25}$
1.3970	1.3949

## Rotación Específica

$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$
-11.6	-13.51

### Propiedades espectroscópicas

#### *Espectro en el infrarrojo (IR).*

El espectro infrarrojo ayuda a conocer la estructura de un compuesto porque indica que grupos funcionales se encuentran en la molécula, o no están en ella. Un grupo determinado de átomos da origen a bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, las que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro.

Una molécula vibra constantemente, la absorción de luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de la molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del extremo rojo del espectro visible (15).

El infrarrojo es una propiedad altamente característica de un compuesto orgánico, puede emplearse para establecer la identidad de dos sustancias y para revelar su estructura.

En el espectro de infrarrojo del (S)-secbutanol, que contiene puente de hidrógeno (fig. 1.1), su característica más notable es una banda intensa y ancha en la



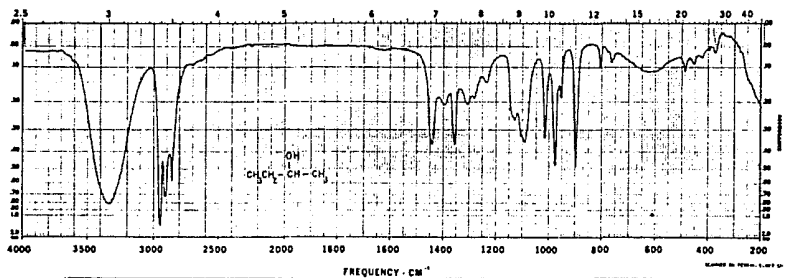


Fig. 1.1 Espectro en el infrarrojo del secbutanol.

Disolvente: CCl<sub>4</sub>

región de 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , debida al alargamiento O-H; en la región de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ , aparece otra banda intensa y ancha debida al alargamiento C-O-H y en la región de 2800-3000 aparece la banda de alargamiento del C-H saturado. Este espectro se realizó usando tetracloruro de carbono como disolvente (16).

#### *Resonancia magnetica nuclear (RMN).*

La resonancia magnetica nuclear se basa en el estudio de los diferentes tipos de protones, unidos al esqueleto carbonado de la molécula.

El valor del desplazamiento químico de cada tipo de protón lo determina la influencia conjunta de diversos efectos y en algunos casos su valor exacto depende también de la naturaleza del disolvente y de la concentración de la especie en estudio.

A partir de sustancias conocidas se han construido diagramas de correlación y estos se emplean para identificar el entorno molecular de los protones responsables de cada tipo de señal. La magnitud relativa del pico ( dada por la señal integrada ) permite calcular el número de protones situados en un mismo tipo de entorno. Las diversas formas de desdoblamiento espin-espin ayudan a identificar el caracter estructural de los protones vecinos.

En el secbutanol, el puente de hidrógeno desplaza la absorción *RMN* de un proton hidroxílico ( O-H ) hacia el campo; por lo tanto, el desplazamiento químico observado depende del grado de unión del puente de hidrógeno, el que a su

vez depende de la concentración, temperatura y naturaleza del disolvente, en este caso  $\text{CCl}_4$  (15). El resultado de esta señal aparece en el intervalo  $\delta = 3.4-4$  p.p.m (fig. 1.2).

#### 1.4 Propiedades químicas.

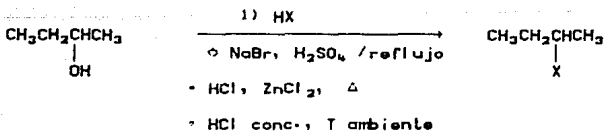
Las propiedades químicas del secbutanol quedan determinadas por su grupo funcional, el grupo hidroxilo,  $-\text{OH}$ .

Las reacciones del secbutanol involucran la ruptura de uno de dos enlaces:  $\text{C} - \text{OH}$ , con eliminación del grupo  $-\text{OH}$ ; o bien el enlace  $\text{O} - \text{H}$ , con la eliminación de  $-\text{H}$ . Los dos tipos de reacción pueden implicar sustitución, en la que un grupo reemplaza el  $-\text{OH}$  o el  $-\text{H}$ , o bien eliminación, en la que se genera un doble enlace.

Algunas de las reacciones más importantes del secbutanol son:

#### Ruptura del enlace $\text{C} - \text{OH}$

##### a) Reacción con halogenuro de hidrogeno



Reactividad de  $\text{HX}$  :  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

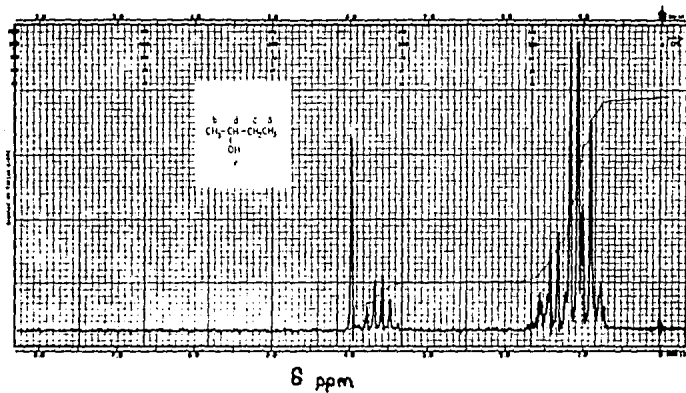


Fig. 1.2 Espectro RMN del secbutanol.

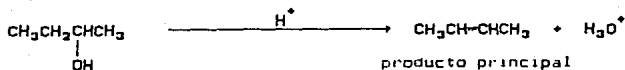
Disolvente  $\text{CCl}_4$ .

Concentración 60 mg/0.5 ml.

b) *Reacción con trihalogenuro de fósforo*



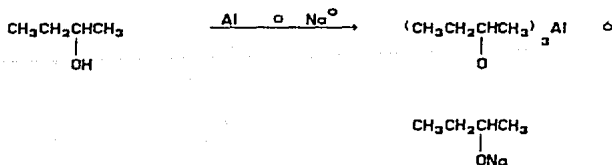
c) *Deshidratación intermolecular para producir el 2-buteno*



La energía de activación para la reacción en fase líquida usando 75-91% de un catalizador a base de ácido fosfórico, es 23.4 kcal/mol (17). Para determinar el coeficiente de Henry de la solución de secbutanol en el mismo ácido se usó un método cromatográfico (18). Usando el mismo catalizador y agregando fosfato de calcio se observa que la constante de proporción de reacción depende débilmente de la proporción de sal a ácido (19).

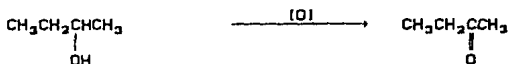
Ruptura del enlace O - H

d) *Reacción como ácido : con metales activos*



El  $\text{Al}(\text{OCHMeEt})_3$  se prepara tratando 2-butanol conteniendo 0.01 - 0.05% de agua, con Al en presencia de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ( $10:1:1.5 \times 10^{-4}$ ), y separación posterior del producto puro. El rendimiento es 98-99% de un producto conteniendo  $1 \times 10^{-5}\%$  -  $1 \times 10^{-6}\%$  de impurezas coloridas. Su cinética de reacción se informa en la referencia (20).

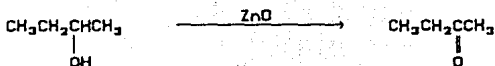
e) Oxidación



La oxidación del 2-butanol con  $\text{ClO}_2$  (dióxido de cloro) es bimolecular con una constante de proporción de reacción de segundo orden con un valor de  $31.5 \pm 1 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $35^\circ\text{C}$ . La energía de activación y el mecanismo de abstracción del cloro fue informada por Kudesia y Sharma (21).

Esta reacción se estudio en solución alcalina a temperatura ambiente, en presencia de una pequeña cantidad de metal en polvo o iones tales como  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$  o  $\text{Al}^{+3}$ . La oxidación no se realiza en ausencia de iones metálicos (22).

La adsorción y descomposición de 2-butanol se ha investigado en  $\text{ZnO}$  usando desorción de temperatura programada (TPD). El 2-butanol se adsorbe en una relación de  $2-5 \times 10^{14}$  moléculas/ $\text{cm}^{-2}$  y se descompone a temperatura programada para producir la 2-butanona. La máxima velocidad de descomposición ocurre abajo de  $55^\circ\text{K}$  (23).

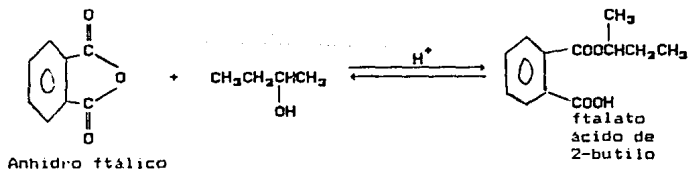


La oxidación electrocatalítica del 2-butanol se investigó en electrodos de oro, ambos en medio alcalino y ácido, usando un voltímetro cíclico. El oro funciona en medio alcalino como un excelente electrocatalizador (frecuentemente mucho mejor que el platino) (24,25).

El mecanismo de oxidación electroquímica en plata se estudió en un voltímetro cíclico y cronopotenciómetro. La reacción fue de primer orden con respecto al 2-butanol y catalizada por iones. En la oxidación se cuantificaron 2 electrones por molécula de 2-butanol y se propuso una secuencia de reacción (26).

El uso de bisulfato de tetrabutil amonio como fase de transferencia catalítica en la oxidación del sec-butanol, se describe disolviendo en diclorometano/hipoclorito de calcio (6).

f) Formación de ésteres. Alcoholisis



En esta reacción el anhídrido del ácido carboxílico se convierte directamente en un éster cuando se calienta con el 2-butanol en presencia de un ácido mineral (generalmente ácido sulfúrico concentrado o cloruro de hidrógeno seco). Esta reacción es reversible y generalmente alcanza el equilibrio cuando aun quedan cantidades apreciables de los reaccionantes. El mismo catalizador que favorece la reacción directa, cataliza también la reacción inversa de hidrólisis.

### 1.5 Aspectos biológicos.

#### *Metabolismo*

Aproximadamente el 77% de secbutanol se exhala por los pulmones. Una parte de este se convierte en metiletilcetona dentro del cuerpo y se espira como tal. Con relación a su conjugación glucorónica, Neubaver (1901) creía que tal conjugación se llevaba a cabo en el conejo, pero muy poco en el perro; Kamil (1953) encontró que se conjugaba con butilglucorónico secundario, el cual puede ser separado de la orina y Williams (1954) estimó el monto de la conjugación en un 14% .

### 1.6 Toxicología (27)

El secbutanol es un narcótico, ligeramente más potente en animales que el 1-butanol; los dos isómeros son



casi equivalentes en potencia anestésica para ratones via inyección intraperitoneal.

#### *Toxicidad para animales*

##### 1.6.1. Aguda

a) *Dosis letal.* - (i) Por administración oral en las ratas, es de 6.48 g/kg despues de 14 días, comparado con 1.87 para propanol (Smyth, 1954), para conejos es de 6.0 ml/Kg (Munch y Schwartze, 1925). (ii) Por inhalación para ratones es de 16,000ppm por 160 minutos, de acuerdo a Weese (1928), pero Starrek (1938) no encontró muertes a 19,800ppm a una exposición mayor de 40 minutos; ni tampoco signos de intoxicación con 1650ppm por 420 minutos.

b) *Dosis narcótica .-* (i) Por inyección intraperitoneal, en ratones de 0.826 a 1.0 mg/g (Butler y Dickinson, 1940) (ii) Por inhalación es de 5330ppm por un total de 117hrs. (Weese, 1928), Dickinson informa 3300ppm durante 51 a 300 minutos y Starrek 19,800ppm para exposiciones entre 7 y 40 minutos.

##### 1.6.2. Crónica o subaguda

Se narcotizaron ratones expuestos repetidamente a 5300ppm por un total de 117 hrs. y todos sobrevivieron (Weese, 1928).

Para evaluar narcosis en muchas especies acuáticas como pulga de agua (*Daphnia magna*) y camarón salmuera (especie *artemia*) entre otros, se desarrolló una correlación con

base en los resultados obtenidos. El acercamiento fue probado en toxicidad aguda y crónica, encontrándose acertado (28).

#### *Síntomas de Intoxicación*

Ataxia y postración, seguida de una narcosis muy profunda con casos de sobrevivencia aun después de periodos muy largos de narcosis (Weese, 1928). No se informa ningún daño orgánico (29).

#### *Toxicidad en seres humanos*

Moderadamente tóxico, irritante para los ojos y la piel (30).

Su estimación en la atmósfera se basa en una bromación seguida de la deshidratación del alcohol.

## USOS

El secbutanol es un producto de gran importancia debido a la gran cantidad de usos que tiene. Estos usos abarcan diferentes industrias como son: solventes, perfumeria, saborizantes, limpieza, fotografia, etc. A pesar de los diversos usos que posee, la mayor parte de la producción de secbutanol se convierte en metiletilcetona por deshidrogenación catalitica, siendo esta cetona empleada como solvente para lacas.

### 2.1 Metiletilcetona (MEK)

- La MEK se obtiene por deshidrogenación del secbutanol en un proceso análogo a la producción de la acetona a partir del isopropanol. Los vapores precalentados del secbutanol se pasan a través de un reactor conteniendo una cama catalitica de oxido de zinc, manteniendo una temperatura de 400 a 500 °C. La reacción procede a presión atmosférica (30,31).

El proceso se simplifica aumentando la selectividad, mediante el uso de 25-35% de  $H_2O_2$  como agente oxidante en una relación de 1:1.7-3.5 partes por volumen de  $H_2O_2$  a 400-500 °C en fase gaseosa (32).

Aproximadamente el 90% del secbutanol se utiliza para la producción de la MEK.

- El secbutanol se emplea para determinar la concentración de metiletilcetona y su metabolismo en orina, usando el método de cromatografía de gases capilar (33).

## 2.2 Vinos, esencias frutales, perfumes y aromas

- El secbutanol se usa como un criterio para la evaluación en vinos.

Los vinos italianos para manufactura de brandy, con sabor y aroma aceptable contienen de 0.1 - 6.4 mg/secbutanol/100ml. Tres vinos más que se encontraban pasados organolepticamente, tuvieron un nivel de secbutanol de 16-74 mg/100ml además de tener elevado pH, ácidos volátiles y fenol. Se informa que no se pudo usar ninguna otra sustancia para evaluar vinos, designándose cualquier vino con un contenido mayor de 5 mg secbutanol/100ml como podrido (34,35).

- La pulpa y suero del jugo de mango se investigaron usando cromatografía líquido-sólido, líquido-gas y espectrometría de masas, encontrándose el secbutanol como aroma volátil del jugo, entre otros (36).

- La trufa negra (*Tuber melano sporum*) es un hongo subterráneo que se cultiva en Francia donde su valor es elogiado. El aroma se analizó por espectrometría de masas y cromatografía de gases. El secbutanol se encontró como constituyente volátil del aroma, detectándose en mayor

concentración (y aroma más agradable organolépticamente) en muestras recién preparadas (37).

- El secbutanol fue aislado e identificado por cromatografía de gases y espectrometría de masas en un queso maduro de primera clase Gruyere Suizo. El análisis de la zona exterior con la corteza, la parte media y la zona central revelaron gradientes mayores de concentración para el secbutanol hacia el centro del material analizado (38).

- En la carne y piel del pollo rostizado se encontró al secbutanol usando el método de cromatografía gases y espectrometría de masas (39).

- De la cascara de membrillo se extrajo un aceite (cydonia abionga) en el cual se encontró al secbutanol como uno de los componentes volátiles, usando el método de cromatografía de gases(40).

### 2.3 Solventes

- Existe la posibilidad de aplicar el secbutanol con metanol como un solvente en la gasolina, para mejorar el índice de octano. aunque se ha publicado muy poca información sobre el uso del secbutanol en la misma, se indica que posee propiedades importantes en la mezcla combustible, siendo esencialmente las mismas que el terbutanol y no existe ninguna razón técnica que prohíba el uso del secbutanol en la

gasolina (41).

- El secbutanol puede ser usado como aditivo anticongelante para la gasolina , siendo mucho mejor que el n-butanol, isobutanol y otros (42).

- El secbutanol se usa como disolvente para el electrodeposito de pinturas. La particion del solvente entre la fase acuosa y organica fue el factor mayoritario para determinar la viscosidad, condensación eléctrica y peso depositado de la película de las pinturas (43).

- En vinos japoneses el secbutanol se usa como solvente para separar el tannis polimérico del vino blanco combinando el procedimiento con adsorción cromatográfica. El vino se ajusta a un  $\text{pH}=1$  adicionando 12.5% de NaCl, enseguida se extraen los compuestos fenólicos con secbutanol y después se separa el tannis polimerico por cromatografia. Este método, incluyendo la extracción y cromatografia es útil para aislar el tannis de otros compuestos fenólicos del vino blanco (44).

- El secbutanol tambien se usa como solvente organico para evaluar la afinidad de sistemas biológicos, mediante tecnicas de parámetros de solubilidad, empleando como materiales de estudio: manteca de puerco, agua, suero de la sangre y urea (45).

- El secbutanol es empleado para formar un aditivo y facilitar la separación de particulas de hidrocarburos

no disueltas, por filtración, sedimentación o centrifugación (46).

#### 2.4 Estabilizador

- El secbutanol se usa como estabilizador en la gasolina, para reducir emisiones de hidrocarburo, también es usado para cambiar la estabilidad química y fase de la gasolina conteniendo MeOH (47).

#### 2.5 Material electrofotográfico

El secbutanol reduce la viscosidad de dispersiones base para materiales electrofotográficos, mejorando su procesabilidad.

- Una mezcla conteniendo, 260 l de tolueno, 71Kg de una solución al 50% de estireno y el copolímero de acrilato de 2-etilhexilo/ácido acrílico en tolueno, 8Kg de resina alquídica en base de aceite vegetal, 300Kg de ZnO y 5 l de una solución desensibilizador en etanol, dio una dispersión con viscosidad de 22 s/Ford/4mm. Agregando a la dispersión 6.5-8 l de secbutanol decreció la viscosidad a 14.5-15.2 s/Ford/4mm empleándose en la preparación de un material electrofotográfico sin interferencias en su procesamiento y aplicación final (48).

## 2.6 Extracción de oro

- Para soluciones de HCl que contengan alrededor de 200 mg/ml de Au, el secbutanol se usa como material para la extracción, sin interferir en la capacidad de extracción iones como Zn(II), Te(VI), Co(II), Ni(II) y PL(VI) (49).

## 2.7 Formación de ácidos grasos y glicerina

- En combinación con lipasa, el secbutanol se emplea para formar glicerina y ésteres de ácidos grasos. Esta mezcla debe incluir la presencia de 0.02-3.0% de agua y opcionalmente un disolvente orgánico (exclusivamente alcoholes terciarios) (50).

## 2.8 Reducción del grupo cetona

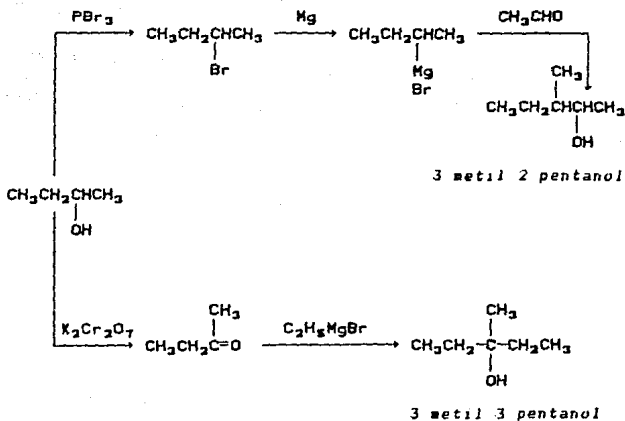
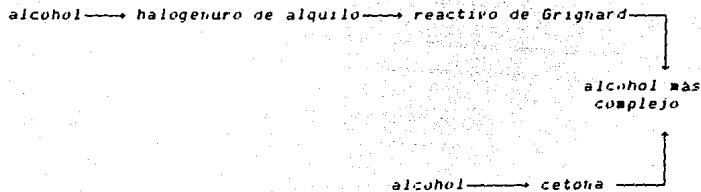
- La reducción de cetonas sobre secbutanol/ $Al_2O_3$  fue estudiada con respecto al efecto estérico de los sustratos (51).

## 2.9 Preparación de ciclo propilamina y alcoholes complejos

- El secbutanol puede usarse para esterificar y preparar la ciclo propilamina (52), o alcoholes de



hasta 6 átomos de carbono:

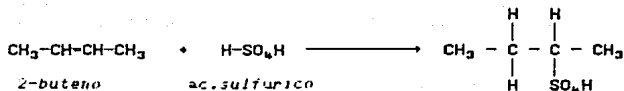


PROCESOS DE OBTENCION

3.1 Sintesis

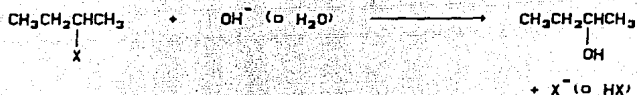
La sintesis del sec-butanol se basa en las reacciones generales para la obtención de alcoholes (1), que se presentan a continuacion :

1) *Hidratación de alquenos*



En esta reaccion el H<sup>+</sup> se une al C más rico en el para dar el carbocation más estable y el -SO<sub>4</sub>H se fija en el átomo de carbono que tiene el menor numero de átomos de hidrógeno (regla de Markownikow). Esta reaccion es la más importante para la preparación industrial del secbutanol (53).

2) Hidrólisis de halogenuro de alquilo



X = halógeno (F, Cl, Br, I).

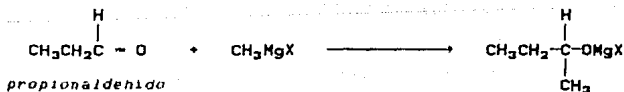
3) Reducción de compuestos carbonílicos

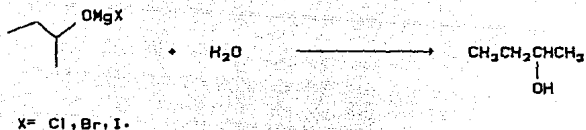


2-butanona

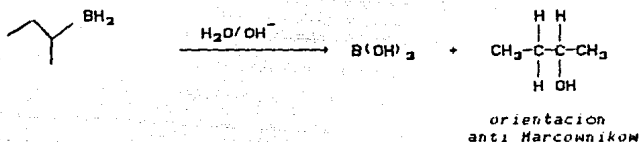
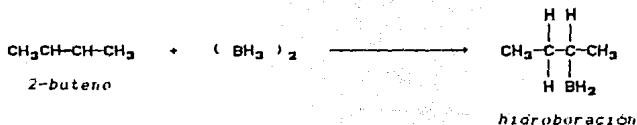
La reducción electrocatalítica de la 2-butanona sobre platino se estudió usando un programa de modulación de onda. Los resultados indicaron un paso rápido reversible precedido de dos trayectorias para formar el 2-butanol (54).

4) Reacción de Grignard





### 5) Hidroboración - oxidación



3.2 Adición de ácido sulfúrico e hidrólisis de butilenos normales .

Para la producción industrial del secbutanol por adición de ácido sulfúrico e hidrólisis de butilenos, los 3 isómeros del n-buteno (1-buteno, cis- y trans 2-buteno) se absorben en ácido sulfúrico para formar sulfato ácido de secbutilo y sulfato de disecbutilo (55,56,57):



En la primera reaccion, se cree que los n-butilenos son atacados inicialmente por un proton para formar el ion carbonio secbutilico. Este ion intermediario se combina principalmente con un anion ( $HSO_4^-$ ) para producir sulfato acido de secbutilo. La reaccion entre este monoester y otro ion carbonio secbutilico produce el sulfato de disecbutilo.

La adiccion de agua a la mezcla produce secbutanol por hidrolisis:



Se cree que en la reaccion de hidrolisis tambien se forma el ion carbonio secbutilico como intermediario.

En el proceso, despues de separar el butadieno y el isobutileno de un flujo de cortes  $C_4$  obtenidos de gases de refinaria, particularmente gas apagado de "cracking" catalitico o de la pirólisis de butadieno e hidrocarburos más pesados, los desechos de la mezcla de n-butadieno/butano hacen

contacto con el ácido sulfúrico para convertir los n-butílenos en el mono y el di-éster secbutílicos. En el siguiente paso, estos sulfatos se hidrolizan a secbutanol y ácido sulfúrico añadiendo agua; los subproductos ligeros y pesados, se separan y purifican.

El ácido sulfúrico diluido proveniente de la hidrólisis de sulfatos se reconcentra y se recicla en la sección de adición de ácido sulfúrico. Por esta razón, las plantas que producen secbutanol a partir de butenos, están compuestas esencialmente de cuatro secciones: adición de ácido sulfúrico, hidrólisis, purificación y reconcentración de ácido sulfúrico.

### 3.2.1 Adición de ácido sulfúrico

En la adición de ácido sulfúrico a los n-butílenos, las reacciones se controlan mediante la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura, fracción mol de butílenos a ácido sulfúrico y la relación de reciclado de los sulfatos (58).

El ácido sulfúrico se puede usar siempre y cuando tenga una concentración de 60 a 95% en peso. El ácido débil (60 a 80%) es apropiado para la absorción de un flujo rico en butílenos (50 a 80% en mol) y el ácido fuerte (80 a 95%) es bueno para un flujo de menor contenido de butílenos (59). Sin embargo, el ácido sulfúrico de 75 a 80% es el más empleado ya que parece ser independiente de la concentración de butílenos en el flujo del corte  $C_4$  usado (58,60,61,62,63,64).

La temperatura para la adición del ácido se indica del orden de 60°F para el ácido fuerte y 170°F para el ácido débil (55,58,59,61,63,64). La presión para la adición se halla en un intervalo de 90psig (55,58), hasta 250psig (59). Los tiempos de reacción se informan variando considerablemente, de 40 minutos (63) hasta 5 horas (61), bajo casi las mismas condiciones.

La conversión de n-butilenos y la selectividad del  $C_4H_8HSO_4$  y  $(C_4H_8)_2SO_4$  fueron informadas por la Maruzen Oil Company como 99% y 95% mol respectivamente, bajo las siguientes condiciones:

<i>Temperatura</i>	15°C
<i>Presión</i>	7 atm
<i>Concentración de ácido sulfurico</i>	80% en peso
<i>Cantidad de ácido sulfurico usado</i>	1.2mol/mol de alimentación
<i>Tiempo de reacción</i>	40 minutos

La presencia de butadieno e isobutileno en el flujo de n-butileno-butano causa una pérdida indebida de n-butilenos.

Durante la adición del ácido sulfúrico a los n-butilenos, los sulfatos ácidos de y di-, secbutílicos, se hidrolizan parcialmente a secbutanol (59,65).

### 3.2.2 Hidrolisis

La hidrolisis se lleva a cabo agregando agua al recipiente que contiene la mezcla de sulfatos secbutilicos en la sección de adición del ácido sulfurico.

Las patentes (59,62) de la Esso Research and Engineering Co. indican que la hidrolisis se realiza a una concentración de ácido sulfurico de aproximadamente 45% en peso y a una temperatura de casi 190°F durante un periodo de 10 minutos.

De acuerdo a un artículo de Hayashy de Maruzen Oil (60), la hidrolisis se lleva a cabo en dos pasos, primero a 77°F a una concentración del ácido de 75% y luego por separado a 97°F y 65% de concentración. Después de la hidrolisis en el segundo recipiente, la mezcla se mantiene dentro del mismo por algun tiempo, porque la velocidad de hidrolisis del  $(C_4H_9)_2SO_4$  es baja. Debido a la presencia de secbutanol, durante la hidrolisis se forman varios subproductos, estos son: eter secbutilico, butilenos, metiletilcetona, isopropanol, terbutanol, hidrocarburos  $C_5-C_8$  y materiales de alto punto de ebullición (59,60,62,66). Los butilenos se forman por deshidratación del secbutanol con el ácido sulfurico a una temperatura elevada (60,67).

### 3.2.3 Purificación

El secbutanol crudo conteniendo una cantidad de agua azeotrópica se separa del ácido sulfurico diluido por



destilación, seguido por un lavado cáustico, eliminación de butilenos y subproductos.

Para la purificación del vapor resultante, el cual contiene éter disecbutílico, polímeros de distintos tipos y agua, se proponen varios procesos.

En el proceso usado por la Maruzen Oil Co. se emplean tres columnas de destilación, en la primera de ellas, el azeótropo secbutanol-agua se toma como el producto de evaporación superior (por domo). En la segunda columna, se usa un agente extractivo para separar el agua del secbutanol, el agua se extrae como producto superior y el secbutanol se obtiene como producto de fondos. En la última columna, el secbutanol puro se recupera por domo y el material pesado se elimina por fondo (55).

Las patentes otorgadas a Esso Research and Engineering Co. (62,68), indican que el contenido de agua en el alcohol crudo se ajusta de un 15 a 25% reciclando la parte orgánica del destilado de la primera columna (68), o el alcohol. De esta manera algunos de los alcoholes y una cantidad considerable de impurezas formadas que hierven a temperaturas menores de  $99.5^{\circ}\text{C}$ , se eliminan como destilados, junto con prácticamente toda el agua de alimentación de la primera columna.

El secbutanol seco e impurezas ligeras se recuperan por fondo y se envían a una segunda columna. En esta, el secbutanol se recupera totalmente con una pureza cerca de la parte superior de la columna y solo una pequeña cantidad de destilado se lleva a la purga en la parte superior de la columna.

La patente de la Standard Oil Development Co. (69), describe el uso de etilenglicol acuoso cuya función es

eliminar las impurezas contenidas en el alcohol crudo por medio de una destilación extractiva. En la primera columna, el glicol acuoso se alimenta por la parte superior de la columna y las impurezas en el butanol crudo, tales como éter dibutilico, metiletilcetona, otros alcoholes, agua e hidrocarburos, son separadas como producto superior. El secbutanol y el glicol acuoso de los rindos se alimentan a la segunda columna, donde las impurezas de bajo punto de ebullición que no fueron separadas en la primera columna, se eliminan en la parte superior de la columna y cualquier resto de impurezas de alto punto de ebullición son también eliminadas por debajo del plato de alimentación. Luego el azeótropo secbutanol-agua se recupera en la parte superior por destilación fraccionada y el etilenglicol que se recupera por fondo se recicla en la primera columna.

El éter secbutilico se puede separar de otras impurezas lavando primero con agua a una temperatura elevada (170°F) seguida de una destilación (69). El éter secbutilico purificado se puede convertir en secbutanol por hidratación, usando ácido sulfurico de 70-78% de concentración a una temperatura entre 50 y 75°C (70).

#### 3.2.4 Descripción del proceso

El proceso para la producción del secbutanol (SBA) por adición de ácido sulfurico e hidrólisis de n-butenos se muestra en la figura 3.1. El proceso se basa en artículos relacionados a la Maruzen Oil Co. (58,60,71,72). La planta está

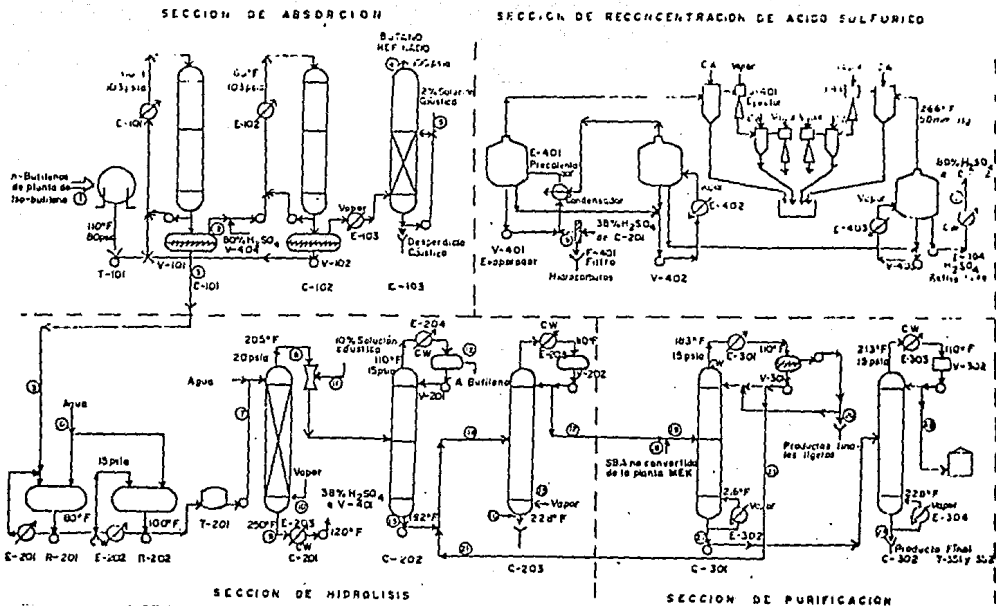


Fig. 3.1- SEC-BUTANOL POR ADICION DE ACIDO SULFURICO E HIDROLISIS DE BUTILENO NORMAL

dividida en cuatro secciones: absorción, hidrólisis, purificación y reconcentración del ácido sulfúrico. El listado del equipo y sus necesidades de servicio se encuentran en la tabla 3.1. No se incluye el equipo para la sección de reconcentración del ácido sulfúrico ya que este funciona como una planta paquete.

Se asume que la producción de secbutanol, con base a los n-butílenos, es de 92% (análisis detallado en la discusión del proceso).

En la figura 3.1 el n-butileno (obtenido en la refinación del isobutileno de una planta de extracción) se almacena en un tanque T-101. Los n-butílenos se ponen en contacto con ácido sulfúrico al 80% en dos torres de absorción en serie (C-101 y 102). Luego se alimenta el ácido sulfúrico de la sección de reconcentración a la segunda torre de absorción. Después de las columnas de absorción, se separan las fases en los extractores V-101 y 102. El extracto superior de V-102, que generalmente contiene butano proviene de la alimentación de n-butílenos, se lava en la torre C-103 con sosa cáustica al 2% para quitar las trazas de ácido sulfúrico y el butano refinado se recupera de la parte alta de C-103. La capa acuosa de V-102 se mezcla con n-butileno fresco y se alimenta a la torre C-101.

La fase acuosa de V-101 contiene sulfato ácido de secbutilo, sulfato de disecbutilo y ácido sulfúrico, ésta se lleva a los recipientes R-201 y R-202 donde los sulfatos se hidrolizan a secbutanol. La concentración del ácido sulfúrico en los hidrolizadores se ajusta por adición de agua, a 65% en el primero de ellos y a 40% en el segundo. Debido a que la proporción hidrolizada es muy baja, los vapores condensados en

Tabla 3.1

LISTADO DEL EQUIPO Y NECESIDADES DEL PROCESO POR ADICION DE ACIDO  
SULFURICO E HIDROLISIS DE BUTILENOS NORMALES

Capacidad:  $76.7 \times 10^6$  lb/año de sec-butanol

Equipo de Proceso				
Numero del equipo	Nombre	volumen	Material de construccion	
<u>Reactores</u>				
R-201	1er recipiente de hidrolisis	1800gal	Acero al carbon	
R-202	2do recipiente de hidrolisis	1800gal	Plomo	
<u>Columnas</u>				
		altura (ft)	diámetro (ft)	Material de const.
C-101	1er columna de adsorcion	15	3.8	Acero al carbon
C-102	2da columna de adsorcion	15	3.8	Acero al carbon
C-103	Columna de lavado caustico	16	4.0	Acero al carbon
C-201	Eliminacion de sec-butanol	45	2.6	Acero al carbon
C-202	Debutanizadora	20	3.1	Acero al carbon
C-203	Columna de sec-butanol crudo	112	7.7	Acero al carbon
C-301	Columna de ligeros finales	103	5.9	Acero al carbon
C-302	Columna de purificacion de SBA	100	5.1	Acero al carbon

Voltagal) Material de Const.Recipientes

V-101,2	Separacion de fases	2000 c/u	Acero al carbon
V-201	Reflujo	1300	Acero al carbon
V-202	Reflujo	2500	Acero al carbon
V-301	Reflujo	2200	Acero al carbon
V-302	Reflujo	2000	Acero al carbon

Tanques

I-101	almacenador de n-butileno	600	Acero al carbon
I-102	contenedor	5000	Filomo
I-351,2	almacenador de sec-butanol	45000 c/u	Acero al carbon

tamaño (ft <sup>2</sup> )	carga de vapor -6	Material de constr.
-----	(lb Btu/h)	-----

Intercambiadores

E-101	Refrigerante	90	0.35	Acero al carbon
E-102	Refrigerante	140	0.33	Acero al carbon
E-103	Pre calentador	20	0.2	Acero al carbon
E-201	Refrigerante	200	0.77	Acero al carbon
E-202	Refrigerante	880	0.43	" y grafito
E-203	Refrigerante H 50 2 4	850	4.48	Acero al carbon
E-204	Condensador	5540	6.06	Acero al carbon
E-205	Condensador	3000	37.15	Acero al carbon
E-301	Condensador	1850	19.45	Acero al carbon
E-302	Rehervidor	950	20.18	Acero al carbon
E-303	Condensador	1050	12.10	Acero al carbon
E-304	Rehervidor	580	11.33	Acero al carbon

Necesidades de servicio promedio

	<u>seccion</u>				<u>Limite de bateria total</u>
	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>300</u>	<u>400</u>	
Agua para refrigeración (gpm)	95	4803	3160	2960	11019
Refrigerante 40°F (ton)	74	64	—	—	138
Agua de proceso (gpm)	—	134	—	153	287
Electricidad (kw-h)	226	134	24	156	540
Vapor a 135psia (10 <sup>3</sup> lb/h)	—	46	36	22	106

Requerimientos adicionales para operación del servicio

<u>Servicio</u>	<u>Electricidad (kw-h)</u>	<u>Agua (gpm)</u>
Vapor	119	106
Agua de refrigeración	162	217
Suma	281	323

Consumo total

Electricidad: 821 kw-h  
 Agua: 11,629 gpm

E-201 y E-202 se reciclan a los hidrolizadores, los cuales requieren de agitación para homogenizar dicho reciclado.

El flujo ácido de I-201 se alimenta a una columna con objeto de separar el secbutanol (C-201) en la cual el azeótropo agua-SBA se elimina mediante inyección directa de vapor de agua. De la parte inferior, se elimina el ácido sulfurico (38%) y se envia a la sección de reconcentración de ácido, al azeótropo agua-alcohol se añade 10% de solución caustica y se envia al desbutanizador C-202 para recuperar los hidrocarburos  $C_4$  como destilados.

El producto de fondos se envia a la torre de secbutanol crudo C-203, donde se recupera una mezcla azeotrópica de secbutanol, eter secbutílico, metiletilcetona y agua en forma de destilado. El exceso de agua se descarga del fondo con el remanente de sosa caustica. La mezcla azeotrópica se envia a la torre final de ligeros C-301, junto con SBA no transformado de una planta adyacente de metiletilcetona. En esta torre, toda el agua contenida en el flujo de alcohol crudo se elimina en forma azeotrópica con eter butílico y secbutanol, llevando a reflujos los extractos orgánicos del tambor V-301 a la torre y una pequeña cantidad de extracto acuoso, con el fin de eliminar otras impurezas del producto de fondos.

La capa acuosa de V-301 se recicla a la torre anterior C-203 (SBA crudo) para recuperar el secbutanol disuelto.

El secbutanol puro se recupera como destilado de la columna de purificación de SBA C-302 y se almacena en los tanques T-351 y 352. Los residuos pesados se



descargan por el fondo de la columna.

El ácido sulfúrico diluido (38%) de fondos C-201 se reconcentra hasta 80% en dos evaporadores de doble efecto y luego se recicla a la segunda columna de absorción de n-butileno C-102.

### 3.2.5 Costos

La inversión estimada por concepto de equipo, necesidades de servicio e indirectos para la producción de 76.7 millones de libras/año de secbutanol, por adición de ácido sulfúrico e hidrólisis de n-butilenos se encuentran informados en la ref.(41). Los costos se dividen en 4 secciones: la de absorción, la de hidrólisis, purificación y sección de reconcentración de ácido sulfúrico. La inversión para los límites de batería se estima en 2.4 millones de dólares. En el mismo informe también se muestra el capital de reparación total y la inversión total, las cuales están estimadas en 4.2 y 5.2 millones de dólares respectivamente.

La capacidad de producción del sec-butanol de 76.7 millones lb/año en la cual se basa la estimación del costo corresponde a 70 millones de lb/año de metiletilcetona, que se puede producir por deshidrogenación de secbutanol.

En la estimación de la inversión del tanque de almacenamiento I-101 se asume que el flujo de n-butileno se suministra directamente de una planta adyacente de extracción de isobutileno y se almacena durante 15 min. El secbutanol se

almacena durante 5 días.

#### Costos de producción

Los costos netos de producción del secbutanol se estiman en 5.5 centavos de dolar por libra (c/lb).

El costo para refinar el isobutileno, el cual es la fuente de n-butilenos en este informe es de 20 c/lb, basado en 12.6 c/galon de n-butilenos valuados, (73) y 34 c/millon BTU para otros hidrocarburos  $C_4$  en la alimentación del combustible.

#### Especificaciones del producto:

##### Secbutanol (74).

Pureza %peso, min.	99.0
Gravedad especifica, 20/20°C (en aire)	0.807-0.809
Color, Pt-Co, max.	10
Intervalo de destilacion °C	98.5-100.5
Acidez, %peso, max.	0.002
Agua, %peso, max.	0.2
Material no volátil, %peso, max.	0.001

#### Transporte y Recipientes:

Carros tanque, tanques de compartimento, enlatado, botes. Requiere etiqueta roja (IATA, CG, ICC).

Licencia : (75)

Deutsche Texaco junto con Development Corp.

### Instalaciones Comerciales:

Una planta en Alemania y otra en Argentina.

### Representantes nacionales del secbutanol:

Shell de Mexico, S.A. de C.V.

### 3.3 Hidratación directa

Recientemente la compañía Deutsche Texaco, comercializó una nueva planta de secbutanol en la que se usa el proceso de hidratación directa, muy similar al que desarrolló la firma Hanol para isopropanol. La alimentación para este proceso es un flujo de n-butenos (73,76).

La nueva tecnología usada en el proceso constituye una mejora considerable en el proceso de hidratación convencional, usando ácido sulfúrico. La hidratación directa requiere más bajas necesidades de servicio e inversión de costos.

Debido a que la recuperación de butenos de flujos de butilenos mezclados es muy cara, las oportunidades comerciales son mejores cuando los butenos inconvertibles pueden alimentarse a una unidad de alcalinización.

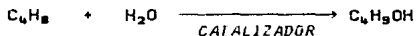
Cuando el proceso de hidratación directa sustituye al proceso de hidratación convencional para obtener MEK, también se obtienen ahorros considerables en el producto (6 a 10¢/lb), dependiendo de la capacidad de la planta.

### 3.3.1 Introducción

Deutsche Texaco anunció a mediados de 1984 el lanzamiento de una planta de secbutanol en Meerbeck Alemania, de 60,000 toneladas métricas por año.

El proceso se basa en un nuevo catalizador que aumenta la hidratación de n-butilenos, requiere menos energía para producciones más elevadas y produce menos contaminación que el proceso convencional del ácido sulfúrico. La tecnología es similar a la desarrollada y comercializada previamente para la hidratación del propileno a isopropanol.

En el proceso de hidratación directa el secbutanol se forma por medio de la hidratación de butilenos normales (1-buteno y 2-buteno) en presencia de un catalizador a base de resina intercambiadora de iones fuertemente ácida: (77,78,79)



La reacción normalmente se lleva a cabo entre 150 - 160°C y a 10 atm, lo cual está por encima de las condiciones críticas para los butilenos. Incluso con exceso de agua, la velocidad de reacción a estas temperaturas es demasiado baja, con conversiones de butileno por paso, variando de 5 a 15%. El catalizador se descompone a temperaturas más elevadas. La selectividad del secbutanol es alta (99%).

El proceso convencional del SBA es de energía intensa debido a que el ácido usado para la reacción se diluye en

un 35% de su concentración y se debe reconcentrar antes de volver a ser usado, además el secbutanol necesita tener un secado completo.

Aunque por medio del proceso convencional se obtienen producciones altas, el nuevo proceso de hidratación directa tiene como ventaja el uso de menores cantidades de energía, mayor selectividad y costos de capital relacionados más bajos (80).

### 3.3.2 Descripción del proceso (81)

El sistema catalizador que se propuso para el secbutanol, es muy similar al usado para el isopropanol, es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida que contiene grupos sulfónicos. La resina es un copolímero de divinilbenceno-estireno y tiene las siguientes características descritas en algunas patentes cuya solicitud data desde 1972-1980: (82,83,84)

<i>Contenido de divinilbenceno</i>	12%
<i>Forma de la partícula</i>	esférica
<i>Medida de la vena</i>	0.3-1.1 mm
<i>Densidad</i>	800 g/l
<i>Superficie específica</i>	39-40 m <sup>2</sup> /g
<i>Volumen del poro</i>	0.183 ml/g
<i>Promedio del diámetro de poro</i>	190 Å

El diseño para la planta se basa en el proceso Texaco, tabla 3.2.

Tabla 3.2

BASES DE DISEÑO DEL PROCESO TEXACO (81,85)

Velocidad de alimentación al reactor

n-Butenos	11.56 gmol/l cat/h
Etanos	4.31 gmol/l cat/h
Agua	2.60 gmol/l cat/h

Catalizador: resina acida de intercambio cationico.

Condiciones de proceso:

Temperatura de reaccion	150 C
Presion en el reactor	101opsia (71kg/cm <sup>2</sup> )
Conversion de n-butenos	10.68% por paso 52.68% total
Produccion relativa	1.6 gmolSBA/l cat/h
Selectividad de butenos	90% a sec-butanol 1% a eter di-sec-butilico

Se seleccionó una capacidad de 76.7 millones lb/año de secbutanol (34,785 ton/año), ya que este valor corresponde al usado para evaluar el proceso convencional.

Esta producción provee suficiente secbutanol para alimentar una planta de MEK con una capacidad de 70 millones lb/año (31.746 Mt/año).

La alimentación es una mezcla de  $C_4$  recuperada de una planta de etileno, liberada del éter dierbutílico, a la que se denomina  $C_4$  refinado.

Se supone que el contenido del refinado es de 87% en mol de n-butenos (i-buteno, cis y trans-2-buteno), la cual se combina con butenos reciclados y se le agrega agua para compensar un 1.6% del peso de la alimentación de hidrocarburos al reactor. Esta mezcla se bombea a la misma presión del reactor y se evapora a una temperatura de  $160^{\circ}\text{L}$  en E-101 de donde es llevada a los reactores de hidratación R-101A,B; los cuales se operan en paralelo, fig 3.2. Al mismo tiempo se agrega agua desmineralizada previamente calentada a  $160^{\circ}\text{C}$ , al fondo del reactor para asegurar un exceso adecuado de la misma para que la reacción proceda (85).

La reacción de hidratación se lleva a cabo a  $150^{\circ}\text{C}$  y 1010psia efectivas a través de la capa catalizadora; la temperatura de reacción se controla ajustando el contenido de agua en la alimentación por medio de E-101, con esto se obtiene una conversión por paso en el reactor de 10.7%.

Los hidrocarburos  $C_4$  y  $C_5$  no son reactivos, el secbutanol y otros productos de reacción salen por la parte superior del reactor en fase gaseosa y saturados con agua. El

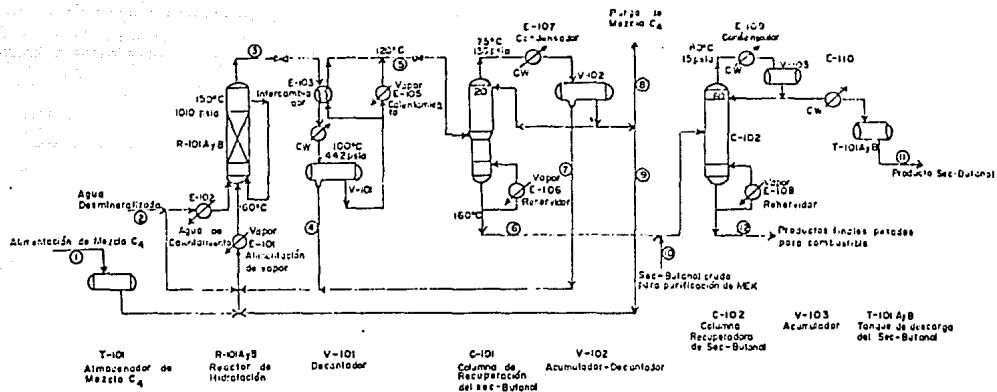


Fig. 3.2— SEC— BUTANOL POR HIDRATACION DIRECTA DE N-BUTENOS



efluente del reactor se expande a 442psia, se enfría a 100°C, y se decanta en V-101 eliminándose un 90% del contenido de agua la cual se recicla al reactor. La fase insoluble de hidrocarburos decantados se destila en la columna de recuperación C-101 para reutilizar los butenos que no reaccionaron y el butano.

De la parte superior de la columna C-101 se toma una cantidad de C<sub>4</sub> para mantener el contenido de los butenos en la alimentación del reactor a 87% en mol. El volumen de C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> obtenido en la parte superior se recicla a los reactores de hidratación.

Las mezclas decantadas solo contienen 0.03% de agua y no se requiere de secado para la producción de MEK.

En la columna C-102 se destilan las capas decantadas de C-101 junto con un flujo no refinado de secbutanol con el fin de eliminar los residuos pesados constituidos por los éteres di-(n-butílico) y di-(secbutílico) derivados de la reacción de hidratación y de hidrocarburos pesados de la producción de MEK. Estos residuos se usan como combustible. El secbutanol obtenido por dorno se envía a la planta de MEK.

El balance de materia desglosado en las doce principales corrientes del proceso se indica en la tabla 3.3, misma que muestra la cantidad en libras de cada compuesto que se halla presente en el flujo correspondiente.

### 3.3.3 Economía del proceso

La inversión de los límites de batería para el proceso de hidratación directa es de un 87% en comparación al proceso convencional tomado como 100, por otra parte el proceso

Tabla 3.3

BALANCE DE MATERIAL Y CODIFICACION DE CORRIENTES DEL  
SEC-BUTANOL VIA HIDRATACION DIRECTA DE n-BUTENOS

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
n-Butenos	14085	----	63004	----	63004	---
Butanos	2105	----	20607	----	20607	---
Sec-butanol	----	----	9775	14	9761	9758
Eter di-(sec-butilico)	----	----	88	1	87	87
MEK	----	----	----	----	----	----
Finales pesados	----	----	----	----	----	----
Agua	----	2393	1721	1566	155	3
Total	16190	2393	95195	1581	43614	9848

	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
n-Butenos	----	6630	56374	----	----	----
Butanos	----	2105	18502	----	----	----
Sec-butanol	----	----	3	637	10321	74
Eter di-(sec-butilico)	----	----	----	----	----	87
MEK	----	----	----	65	63	2
Finales pesados	----	----	----	215	2	213
Agua	150	----	2	----	3	----
Total	150	8735	74881	917	10389	376

convencional requiere una inversión considerablemente mayor en servicios y en tratamientos obsoletos, por esto, el total de inversión de capital es solamente de 76% de la inversión total requerida por el proceso convencional.

De la misma manera, los costos de producción y de operación para el proceso de hidratación directa son considerablemente bajos, con lo que se causan necesidades energéticas más bajas y costos de capital relacionados.

Los requerimientos del vapor y agua de enfriamiento para el proceso convencional son elevados, debido a la reconcentración del ácido sulfúrico, a la refrigeración en la absorción del ácido y a la deshidratación del secobutanol.

De este análisis podría decirse que el proceso de hidratación directa es más económico que el proceso de hidratación convencional.

Si a los recuperadores de calor intercambiables solamente se les atribuye el valor del combustible en el proceso de hidratación directa, el costo de producción aumenta 33.3c/lb. Esto significa que es ligeramente más bajo que el proceso convencional.

Cuando se suma la inversión necesaria para la recuperación de butenos a la inversión de la hidratación tanto en la convencional como en la directa, el costo total aumenta a \$24.5 millones, lo cual significa que es un 8% más alto en la inversión que se requiere para el proceso de hidratación directa.

El costo de producción correspondiente y el valor del producto equivale a 26.89c y a 35.56c/lb de secobutanol para la hidratación directa contra la convencional

respectivamente.

El secbutanol puede tener algun potencial como mejorador del indice de octano en gasolinas. Sin embargo no se puede considerar como un competidor en este mercado por razones de costo pues el precio más bajo obtenido en el proceso de hidratación directa es de 27.15c/lb y el terbutanol se vende actualmente a menos de 1.50 U.S.Doll/galón (22.23c/lb).

El costo del secbutanol se podría reducir con plantas de mayor capacidad productiva, sin embargo esto no parece posible en relación a un capital menor y a otros suricientemente bajos para que el secbutanol pueda competir con el terbutanol.

La mayor parte del secbutanol se usa para producir la MEK. La tabla 3.4 compara el costo de producción de la MEK usando secbutanol derivado de la hidratación convencional y del proceso de hidratación directa, la ventaja del bajo costo de secbutanol por la ruta de hidratación directa para obtener la MEK es notoria, casi independiente de la capacidad de la planta y del orden promedio de 83% más económico que el uso de SBA por la vía convencional.

#### 3.3.4 Análisis comparativo

El proceso de hidratación directa para el secbutanol tiene algunas ventajas inherentes sobre la ruta de hidratación convencional con ácido sulfúrico, éstas son:

Tabla 3.4

valores del producto MEK (0.10 MEK)

Capacidad de la planta de MEK (10 <sup>3</sup> ton/año)	<u>35</u>	<u>70</u>	<u>140</u>
1) MEK-SBA por hidratación convencional	54.7	45.6	40.8
2) MEK-SBA por hidratación directa	<u>44.7</u>	<u>37.9</u>	<u>34.1</u>
Diferencia	9.8	7.7	6.7
Economía relativa $\frac{2)}{1)} \times 100, (\%)$	82.1	83.1	83.6

- La selectividad del secbutanol es más elevada.

- La purificación es más simple y menos intensa en energía, debido a que se debe eliminar menos agua.

- No es necesaria una reconcentración de ácido sulfurico.

- Se necesita menos equipo de materiales especiales de construcción.

- No se requiere un tratamiento de efluentes.

La única desventaja inherente es una conversión total más baja de n-butenos en el proceso de hidratación directa, 52.7% vs. 89.3% en el proceso convencional.

Un catalizador que sea más activo y estable a temperaturas más elevadas podría beneficiar el proceso, ya que esto aumentaría la conversión del proceso total.

### 3.4 Otros procesos.

Se ha descrito un procedimiento usando la correspondiente olefina con agua en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas y presiones elevadas. El éter formado como

subproducto se recicló durante la conversión y se aisló del producto en la etapa final. El proceso se caracteriza por la realimentación del éter al reactor en forma separada de los reactivos a una distancia 5-30% antes de la zona final de reacción, basada en el largo total del mismo. Esta variante mejora la eficiencia del reactor (86). Otro proceso similar por hidratación catalítica de olefinas se describe sobre aluminosilicatos cristalinos conteniendo Cu y/o Ag como componentes básicos del catalizador (87). Ambos caen dentro de la misma ruta química de hidratación de alquenos.

En la determinación cromatográfica de los alcoholes presentes en 115 muestras de brandy y 16 muestras de uvas, se caracterizó al secbutanol. Su contenido así como el aceite fue mucho más alto en la uva (88,89). De los vinos podridos se extraen los lactobasilos para reducirlos con meso-2-3 butenediol y formar el secbutanol (90). Esta posibilidad de obtención es inoperante por el costo y demanda comercial del producto de partida.

El secbutanol puede obtenerse a partir de un compuesto carbonílico en presencia de mezclas de óxidos de Mg y metales de transición y/o B, Al, Si, P o Sb. (91).

DISCUSION

Las propiedades químicas del secbutanol se encuentran determinadas por su grupo funcional  $-OH$ . Una de las reacciones más importantes desde el punto de vista industrial es la oxidación, la cual puede efectuarse en diferentes condiciones usando  $ClO_2$ ,  $ZnO$ , metales en polvo y vía electroquímica.

Una modificación de S.W. Benson (1976) extendió el método usado para calcular parámetros termoquímicos de compuestos puros en el estado ideal, mediante el cual se estandarizaron los valores para su calor de formación, adsorción, entropía y energía libre de Gibbs (92).

En la literatura la mayoría de la información versa sobre el uso del secbutanol para la producción de la metiletilcetona. Para la producción de ésta cetona se usa aproximadamente el 90% del secbutanol producido.

Existe la posibilidad de aplicar el secbutanol como solvente en la gasolina para mejorar el octanaje, éste nuevo uso dependerá del costo del secbutanol y de la expansión del mercado de solventes para gasolina. Su control parece no ofrecer dificultades ya que el secbutanol se ha determinado en gasolinas mediante la técnica de cromatografía de gases, usando un sistema detector típico de conductividad térmica y programación de temperaturas, con columnas convencionales



Para la producción industrial del SBA se emplea el proceso de adición de ácido sulfúrico, denominado proceso convencional. Actualmente se está desarrollando una nueva tecnología para la producción del secbutanol, llamada hidratación directa, la cual muestra varias mejoras sobre la convencional al analizarlas en forma comparativa.

El proceso convencional fue comercializado desde 1957. El proceso usado por Shell Chemical es muy similar al mismo (figura 3.1).

En la sección de absorción los n-butílenos reaccionan con ácido sulfúrico para formar  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{HSO}_4)\text{CH}_2\text{CH}_3$  y  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3)_2\text{SO}_4$ . Se asume que la conversión de n-butílenos es de 90% y la selectividad de estos sulfatos es de aproximadamente 95% mol (55).

La presencia de butadieno en la alimentación causa la polimerización de grandes cantidades de n-butileno durante la reacción de adición de ácido sulfúrico, el límite de tolerancia parece ser 1000 ppm (0.001%) de este butadieno pues si la alimentación contiene más butadieno, debe eliminarse por hidrogenación selectiva (55).

El isobutileno también reacciona con ácido sulfúrico para formar sulfato de terbutilo el cual se convierte a t-butanol por hidrólisis. Los sulfatos mono y disecbutílicos se informan como parcialmente hidrolizados a secbutanol (59).

A medida que la concentración de ácido sulfúrico aumenta, la adición del mismo a los n-butílenos también

aumenta, pero la selectividad hacia los sulfatos butilicos disminuye considerablemente, aumentando la formación de polimeros, por eso la concentración optima del  $H_2SO_4$  es de 80% (60), sin embargo el acido usado industrialmente es menor del 80%.

Debido a las condiciones de reaccion el SBA una vez formado reacciona para dar butilenos por deshidratación, asi como otros subproductos formados en pequeñas cantidades, tales como : eter disecbutilico, compuestos  $C_5$ , alcoholes de hidrocarburos más elevados y metileticetona.

El eter disecbutilico tiene la tendencia a formar varios azeótropos con los componentes del flujo de secbutanol crudo, como se muestra en la tabla 4.1 (68).

Tabla 4.1

AZEOTROPOS FORMADOS POR EL ETER DI-SEC-BUTILICO

Azeotropo	Punto de ebullición a 1atm (°C)
eter di-sec-butilico-isopropanol-agua	77.8
eter di-sec-butilico-sec-butanol-agua	84.3
eter di-sec-butilico-agua	86.5
eter di-sec-butilico-sec-butanol	99.1
eter di-sec-butilico	121.0

Las operaciones para recuperar o purificar el secbutanol en las diferentes columnas de destilación utilizan el azeótropo natural del eter disecbutilico y del secbutanol con agua. En las columnas de desechos ligeros el reflujo principal proviene del extracto orgánico, mas una pequeña cantidad del extracto acuoso con el fin de proporcionar el eter disecbutilico y el agua que salen de la corriente de secbutanol.

En muchos casos la planta de sec-butanol se integra con una de metiletilcetona. En las plantas integradas no es economico recuperar el secbutanol no convertido dentro de la seccion de metiletilcetona sino en la de secbutanol, reciclando a la columna de desechos ligeros, como se muestra en la figura 3.1.

El material del equipo de proceso del sec-butanol se relaciona con el ácido sulfurico y su concentración, la cual varia entre 36% y 80% a temperaturas de 60 a 250°F. A concentraciones altas y bajas temperaturas, puede usarse acero al carbon exitosamente. Sin embargo a concentraciones menores de 65% el acero al carbón no basta, por lo que generalmente se emplean otros materiales de construcción apropiados.

La mayor desventaja del proceso de nitratación directa es el bajo nivel de conversión por paso en el reactor (10.7%).

Debido a que la separación de los butanos, es muy complicada y cara, probablemente no sea económico recuperar los n-butanos en el proceso de depuración de los cortes C<sub>4</sub> disponibles como materia prima para este proceso.

La depuración del  $C_4$  es necesaria para mantener la concentración de n-butenos en la alimentación al reactor, y es muy conveniente en el caso de una unidad de alquilación. Desafortunadamente, los requerimientos de la alimentación para procesos de alquilación reducen las oportunidades comerciales para el uso de cortes  $C_4$  en el proceso de hidratación directa.

La temperatura de reacción se controla con la cantidad de agua presente en la alimentación al evaporador.

Hay muy poca información disponible acerca de la duración del catalizador. Algunas patentes (82,84) revelan que el ácido sulfúrico se pierde con el catalizador y que la actividad del catalizador disminuye con el tiempo aumentando las temperaturas de reacción. Sin embargo, debido a que las condiciones del diseño analizado en este trabajo son muy diferentes a las condiciones de las patentes mencionadas, se visualiza para el diseño, un catalizador con duración de 1 año.

La mayor parte del equipo para el proceso de hidratación directa puede ser acero al carbón, solamente los reactores de hidratación requieren materiales especiales de construcción (cubiertos de acero inoxidable) para resistir la posible corrosión debida al ácido.

## CONCLUSIONES

Se resumió y clasificó la información existente en la literatura bajo la presentación propuesta en los capítulos desarrollados de este trabajo, lográndose los objetivos planteados.

El secobutanol se encuentra en varios productos de origen natural como son: vinos, uvas, queso, fruta, etc.

Sus propiedades físicas y químicas definen su manejo y usos.

En los vinos italianos el secobutanol se emplea como criterio de evaluación de calidad, con base en sus propiedades organolépticas.

El secobutanol como narcótico es más potente en animales que el 1-butanol; en los seres humanos es moderadamente tóxico.

El secobutanol es la materia prima más importante en la producción industrial de la metiletilcetona.

La demanda de secbutanol puede aumentar dependiendo de las perspectivas que tiene su uso como solvente en la gasolina, incluso podría ser el sustituto del terbutanol.

La única ruta química utilizada industrialmente en su obtención es la hidratación de alquenos.

El proceso convencional usado para su producción está siendo reemplazado por el de hidratación directa, el cual utiliza un catalizador que reduce los costos de producción e introduce numerosas mejoras sobre el primero, que compensan la conversión más baja de este último.

El reactivo utilizado para la hidratación en ambos procesos es el ácido sulfúrico.

Las únicas plantas productoras de secbutanol se localizan en Alemania y Argentina.

- 1.- Kirk D.F. & Othmer F.D.- Encyclopedia of Chemical Technology.  
3rd. Ed. J. Wiley & Sons, N. Y., 1979.
- 2.- Windholz M. (Ed).- The Merck Index, 10th. Ed. Merck & Co.,  
Inc, N. J., 1983.
- 3.- Dean J.A.- Lange's Handbook of Chemistry 3rd, Ed. Mc.  
Graw Hill Book Company, N. Y., 1972.
- 4.- Riggio R. et al.- "Mixtures of methyl isobutyl ketone  
temperatures" Can. J. Chem. 59, 59 (1981). C.A.  
97, 12669r (1982).
- 5.- Shell Chemical Co., Industrial Chemicals Division, "Shell  
Alcohols" Technical Bulletin No. IC: 70-2  
(February 1970).
- 6.- Shell Chemical Co., Industrial Chemicals Division, "Shell  
Alcohols," Technical Bulletin No. IC: 70-8 (April  
1970).
- 7.- Goffredi M. & Iurco L.- "Thermodynamic transfer functions of  
nonionic solutes between immiscible liquid phase"  
J. Phys. Chem. 86, 2455 (1982). C.A. 97, 12702w  
(1982).
- 8.- Berg L. & Yeh A.- "The breaking of ternary acetate-alcohol  
-water azeotropes by extractive distillation"  
Chem. Eng. Commun. 48, 93 (1986). C.A. 106, 6854k  
(1987).
- 9.- Radoz M.- "Multiphase equilibria in high-pressure ternary  
systems containing secondary alcohols and water"

Fluid Phase Equilib. 29, 515 (1986). C.A. 105,  
197955q (1986).

- 10.- Weast R.- Handbook of Chemistry and Physics, 62nd. Ed.  
Press Inc., Boca raton, Florida (1981).
- 11.- Sagert N. & Lau D.- "Limiting activity coefficients for  
butyl alcohols in water, n-octane, and carbon  
tetrachloride" J. Chem. Eng. Data, 31, 475  
(1986). C.A. 105, 140834m (1986).
- 12.- Marsh K. & French H.- "Liquid-vapor equilibrium. 2-Butanol-  
cyclohexane system" Int. Data Ser., Sel. Data  
Mixtures, Ser. A., 249 (1984). C.A. 102, 192164a  
(1985).
- 13.- Janiewska U. et al.- "Enthalpies of solution of sodium  
iodide in isobutyl and sec-butyl alcohols at  
298.15 K" Pol. J. Chem. 54, 1059 (1980). C.A. 93,  
193070z (1980).
- 14.- Kiselev V. et al.- "Heat of solution, e.aporation, and  
solvation of a series of organic compounds"  
Deposited Doc., 44 (1980). C.A. 97, 61947p (1982).
- 15.- Morrison K.T. y Boyd R. N.- Química Orgánica. Fondo  
Educativo Interamericano, 1<sup>a</sup> Ed. Español, Mexico  
1976.
- 16.- Sadtler Research Labs.- "The Sadtler Standard Spectra".  
Sadtler Res. Labs. Inc. Philadelphia 1972.
- 17.- Obratsov P. & Vinnik M.- "Kinetics of the dehydration of  
sec-butyl alcohol on a phosphoric acid catalyst"  
Kinet. Catal. 19, 1344 (1978). C.A. 90, 21891q  
(1979).



18. - Obratsov P. - "Kinetics of the dehydration of sec-butyl alcohol on a phosphoric acid catalyst" Fiz.-Khim. Protsessy Gazov. Kondens. Fazakh 47 (1979). C.A. 93, 113499n (1980).
19. - Obratsov P. et al. - "Denydration of aliphatic alcohols on a phosphoric acid catalyst with added calcium phosphate" Kinet. Katal. 27, 756 (1966). C.A. 106, 155644u (1967).
20. - Bessarabov A. et al. - "Kinetic model of the synthesis of extrapure aluminum secondary butylate" Vysokochist. Veshchestva 149 (1977). C.A. 104, 23111d (1968).
21. - Kudesia V. & Sharma C. - "Kinetics and mechanism of oxidation of butan-2-ol by chlorine dioxide" Acta Cienc. 7, 51 (1981). C.A. 97, 5623t (1982).
22. - Kageyama T. et al. - "Studies on bromite. IX. Oxidation of secondary alcohols with sodium bromite in the alkaline aqueous solution added with metal ions" Nippon Kagaku Kaishi 1986(6), 792. C.A. 106, 137504z (1967).
23. - Browker M. et al. - "Temperature-programmed desorption studies of alcohol decomposition on zinc oxide: 1-propanol, 1-butanol, and 2-butanol" J. Catal. 97, 53 (1986). C.A. 106, 17787s (1967).
24. - Beden B. et al. - "Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes" J. Catal. 104, 37 (1987). C.A. 106, 145894m (1987).
25. - Beltowska-Brzezinska M. - "Study of the mechanism of electrochemical oxidation of alcohol on gold"

Electrochem. Acta 25, 267 (1980). C.A. 93, 70588s  
(1980).

26.- Abdurakhmanov M. & Karimov R.- "Carbonyl compounds by oxidizing dehydrogenation of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols in a vapor phase" Fr. Pat: 2,488,602 (26 Mar 1982). C.A. 97, 55309r (1982).

27.- Flurry F. & Klimmer O.- Toxicology and Hygiene of Industrial Solvents, Part C Ed. Williams & Wilkins, Baltimore 1943.

28.- Abernethy S. et al.- "Volume fraction correlation for narcosis in aquatic organisms: the key role of partitioning" Environ. Toxicol. Chem. 7, 469 (1988). C.A. 109, 53433r (1988).

29.- Browning E.- Toxicity and Metabolism. Ed. Publishing Co., N.Y. 1965.

30.- Faith W. et al.- Industrial Chemicals. 3rd Ed. J. Wiley & Sons, N.Y. 1965.

31.- Petrov A. et al.- "Methyl ethyl ketone" Russian Pat:SU 449,028 (5 Nov 1974). C.A. 82, 155345j (1975).

32.- Nagiev T. et al.- "Methyl ethyl ketone" Russian Pat:SU 1,074,85d (23 Feb 1984). C.A. 100, 209171j (1984).

33.- Kezic S. & Monster A.- "Determination of methyl ethyl ketone and its metabolites in urine using capillary gas chromatography" J. Chromatogr. 426, 275 (1988). C.A. 109, 87582g (1988).

34.- Fostel W.- "2-Butanol as an evaluation criterion in wine, wines for distillation, and wine distillates" Dtsch. Lebensm.-Rundsch. 78, 170 (1982). C.A. 97, 108495g (1982).

- 35.- Bonte W.- "Congener content of wine and similar beverages" Biutalkohol 15, 392 (1978). C.A. 90, 101913p (1979).
- 36.- El-Nerm S. & Askar A.- "Distribution of volatile aroma compounds between pulp and serum of mango juice" Dtsch. Lebensm.-Rundsch. 82, 383 (1980). C.A. 106, 137201t (1987).
- 37.- Talou I. et al.- "Identification of the principal constituents of black truffle aroma" Dev. Food Sci. 17, 367 (1988). C.A. 109, 169176s (1988).
- 38.- Bosset J. & Liardon R.- "The aroma composition of Swiss Gruyere cheese" Lebensm.-Wiss. Technol. 17, 359 (1984). C.A. 102, 111730g (1985).
- 39.- Toulemonde B. & Golean I.- "Quantitative study of roasted chicken flavor" Lebensm.-Wiss. Technol. 19, 122 (1980). C.A. 105, 189645q (1986).
- 40.- Umato K. et al.- "Volatile constituents of peel of quince fruit, *Cydonia oblonga* Miller" J. Agric. Food Chem. 34, 593 (1986). C.A. 105, 41405k (1986).
- 41.- INFOTeC.- Informacion tecnica. Sec-butanol, costos de produccion.
- 42.- Emel'yanov V. et al.- "Use of alcohols for improvement of the antiticing properties of gasolines for automobiles" Vertepenerab. Neftekhim., 5 (1982). C.A. 97, 26036w (1982).
- 43.- Visser T.- "Selecting solvents for aqueous electrodeposition paints" Congr. FAIFEC 18th, 357 (1980). C.A. 109, 112109t (1988).

- 44.- Yokotsuka T. & Ajimura K.- "Chemical studies on coloring and flavoring substances in Japanese grapes and wine"  
J. Ferment. Technol. 64, 497 (1986). C.A. 106,  
136893h (1987).
- 45.- Hansen Ch. & Andersen B.- "The affinities of organic solvents in biological systems" Am. Ind. Hyg. Assoc. 49,  
301 (1988). C.A. 109, 144096c (1988).
- 46.- Carr H. & McGinnis E.- "Separation of solids from coal liquids with an additive mixture" Ger. Pat: 2,812,865 (5 Oct 1978). C.A. 90, 41223b (1979).
- 47.- Levedev S. et al.- "Change in the chemical and phase stability of gasolines with synthetic components under different storage conditions" Enimtotoliz. Teor. Prakt. Katsion. ispol z boryuch. Smaz. Mater. Tekh., Mater. Semin. 1982-1983 (Pub. 1983), 13-18 (Russian).
- 48.- Kopelent J. et al.- "Zinc oxide electrophotographic material" Czech. Pat:US: 248,315 (15 Aug 1987). C.A. 109, 30019z (1988).
- 49.- Baulescu G. & Craciun I.- "Extraction studies in the system gold (III) hydrochloric acid-butyl alcohol" Rev. Chim. 25, 578 (1974). C.A. 82, 35416k (1975).
- 50.- Kokusho S. et al.- "Alcoholysis of oils with lipase" Jpn.Pat:JP: 63,116,697 (20 May 1988). C.A. 109, 189834w (1988).
- 51.- Stiles A.- "Catalysts for the production of alkanols" U.S.Pat: 4,562,174 (31 Dec 1985). C.A. 105, 26124e (1986).

- 52.- Blackwell J. et al.- "Manufacture of cyclopropylamine" U.S. Pat: 4,590,292 (20 May 1986). C.A. 105, 78565u (1986).
- 53.- Okumura Y. et al.- "Hydration of olefins" Eur. Pat: 127,486 (05 Dec 1984). C.A. 102, 148714f (1985).
- 54.- Feyaerts K. & De Hemptinne X.- "Electrocatalytic reduction of butanone. II. Kinetics of the production of 2-butanol" Bull. Soc. Chim. Belg. 87, 265 (1978). C.A. 90, 5595r (1979).
- 55.- Haruzen Oil Co., "The Haruzen MEK Process," Technical Brochure (August, 1969).
- 56.- "Key to synthetic Methyl Ethyl Ketone: Catalytic Dehydrogenation," Chem. Eng. (February 1955) 272-5.
- 57.- Hudson B. & Pennington J.- "Sec-butanol" Brit. Pat: 1,374,368 (20 Nov. 1974). U.S. 82, 155302s (1975).
- 58.- Society of Chemical Engineers, Japan, "Handbook of Chemical Processes," Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1970.
- 59.- Staib, J. H. (to Esso Research & Engineering), "Separation of Sec-butyl Ether from Polymeric Hydrocarbons," U.S. Pat: 2,809,927 (Oct. 15, 1957).
- 60.- Hayashi, K. "Production of Sec-butanol and Methyl Ethyl ketone" Kogaku Kagyo (August 1957), 18-25.
- 61.- Perkins, G.A., et al. (to Union Carbide & Carbon), "Process for preparing Alkyl Sulphate Liquours," U.S. Pat. 2,271,092 (Jan. 27, 1942).

- 62.- Baumann, G.F. (To Esso Research & Engineering) "Secondary Butanol Purification," U.S.Pat: 3,203,872 (Aug. 31, 1965).
- 63.- Hayashi, K., "Production of Sec-Butanol from Liquefied Petroleum Gas," Nenryo-Kyokaiishi, 36 (1957), 635.
- 64.- Patterson, J.A. (to Standard Oil Development), "Sec-butyl Alcohol," U.S.Pat: 2,514,291 (July 4, 1950).
- 65.- Archibald, F.H., et al. (to Standard Oil Development), "Alcohol Process," U.S.Pat: 2,543,820 (March 6, 1951).
- 66.- Shillmoller, C.M., et al. "New look at sulfuric-resisting alloys," Chem. Eng., april 4, 1960, 170-4.
- 67.- Barramgulov D. et al.- "Secondary butyl Alcohol" Russian Pat: SU 1,249,011 (07 Aug 1986). C.F. 105, 225771p (1986).
- 68.- Esso Research & Engineering, "Purification of Sec-Butyl Alcohol," British Pat: 791,353 (Feb. 26, 1958).
- 69.- Drout, W.D., jr., et al. (to Standard Oil Development), "Purification of Aliphatic Alcohols by Extractive Distillation," U.S.Pat: 2,552,412 (May 8, 1951).
- 70.- Howlett, J., et al. (to distillers), "Hydration of Sec-Butyl Ether," British Pat: 706,178 (March 24, 1954).
- 71.- Midorikawa, H., "Condensation of Acetone catalyzed by Ferric Oxide," Repts. Sci. Research Inst. (Japan), 24 (1948), 405-9.
- 72.- Kubo, H., "Continuous Reconcentration of Sulfuric Acid," Chem. Econ. Eng. Review (December 1967), 29-31.

- 73.- Smith, H.M., "Use of Butylenes in Alkylation purposes,"  
Paper Presented at the meeting of the American  
Institute of Chemical Engineers, New Orleans,  
Louisiana, March 16-20, 1969.
- 74.- Shell Chemical Co., Industrial Chemicals Division "Shell  
Alcohols," Technical Bulletin No., IC-70-B (April  
1970).
- 75.- Hydrocarbon Processing 54, 11 (1975).
- 76.- Neier W. et al.- "Continuous preparation of Isopropyl  
Alcohol or sec-Butyl Alcohol" Ger. Pat: 3,419,392  
(05 Dec 1965). C.A. 105, 239495 (1986).
- 77.- Okumura I. et al.- "Secondary Alcohols" Eur. Pat: 55,522  
(07 Jul 1982). C.A. 97, 181714q (1982).
- 78.- Klein J. & Wiedicke H.- "Isomerization and Hydration of  
n-butenes on solid acid resin catalysts"  
Ger.-Dtsch. Wiss. Ges. Erdöl, Erdgas Kohle- 115  
(1987). C.A. 109, 56977k (1988).
- 79.- Henn F. et al.- "Continuous manufacture of lower Alcohols"  
Ger. Pat: 3,512,519 (09 Oct 1986). C.A. 106, 6714q  
(1987).
- 80.- Webers, W., et al. (to Deutsche Texaco), "Process for the  
Production of Lower Alcohols by Direct Catalytic  
Hydration Lower Olefins," U.S.Pat: 3,794,983 (Nov.  
30, 1976).
- 81.- Neier, W., et al. (to Deutsche Texaco), "Process for the  
Continuous Production of Secondary Butyl Alcohol,"  
U.S.Pat: 4,476,333 (Oct. 9, 1984).

- 82.- Deutsche Texaco, "Process for the Continuous Production of Lower Alcohols," British Pat: 1,386,195 (March 5, 1975).
- 83.- Brandes, G., et al. (To Deutsche Texaco), "Process for the Production of Alcohols," British Pat: 1,381,455 (Jan. 22, 1975).
- 84.- Brandes, G., et al. (To Deutsche Texaco), "Process for the Continuous Production of Lower Aliphatic Alcohols," US 4,340,769 (July 20, 1982).
- 85.- Heier, W., et al. (To Deutsche Texaco), "Process for the Production of a Lower Aliphatic Alcohol," U.S. Pat: 4,456,776 (June 26, 1984).
- 86.- Heier, W. et al.- "Continuous preparation of isopropyl alcohol or sec-butyl alcohol" Ger. Pat: 3,419,392 (05 Dec 1985). C.A. 105, 23947s (1985).
- 87.- Maruzen Oil Co., "Hydration of alierins" Jpn. Pat: JP: 82 70,828 (01 May 1982). C.A. 77, 127028y (1982).
- 88.- Landi F. et al.- "Composition of brandies" Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment. 13, 69 (1984). C.A. 102, 44333q (1985).
- 89.- Schreier P. et al.- "Composition of neutral volatile constituents in grapes brandies" J. Agric. Food Chem. 27, 365 (1979). C.A. 90, 136176c (1979).
- 90.- Radler F. & Zorg J.- "Characterization of the enzyme involved in formation of 2-butanol from meso-2,3-butanediol by lactic acid bacteria" Am. J. Enol. Vitic. 37, 206 (1986). C.A. 105, 168402x (1986).



- 91.- Shimasaki Y. et al.- "Catalyst for vapor-phase hydrogen transfer reaction" Eur. Pat: 183,225 (4 Jun 1986).  
C.A. 105, 94539d (1986).
- 92.- Bures M. et al.- "Thermochemical characteristics of alcohols in the ideal gas state" Chem. Prum. 38, 294 (1988). C.A. 109, 126112q (1988).
- 93.- Shofstahl J. & Hardy J.- "Determination of C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohols in gasoline using ion detection" Anal. Chem. 58, 2412 (1986). C.A. 105, 117731s (1986).
- 94.- Levy J. & Yancey J.- "Dual capillary gas chromatographic analysis of alcohols and methyl ter-butyl ether in gasolines" J. High Resolut. Chromatog. (Chromatogr. Commun.) 9, 363 (1986). C.A. 105, 117730u (1986).