

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

" HIDROGENACION CATALITICA DE FENOL CON NIQUEL  
RANEY Y EFECTO DE LA RADIACION  $\gamma$ " .

OMAÑA PULIDO FCO. VALENTINO.

INGENIERIA QUIMICA.

1974.



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 esta 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.

Tesis

1974

FECHA

PROC. ~~MIT 208~~ 240

" LA CIENCIA ES UNA POTENTE ARMA DE  
DOS FILOS, QUE SEGUN EN QUE MANOS SE EN-  
CUENTRE PUEDE LLEVAR A LA FELICIDAD Y BIENESU  
TAR DE IAS PERSONAS O ACARREARLES LA RUINA."

V.I. LENIN.

JURADO.

PRESIDENTE	DR. RAUL CETINA ROSADO.
VOCAL	M. FCO. LARA OCHOA.
SECRETARIO	DR. ALFREDO ORTEGA H.
1er. SUPLENTE	DR. ERNESTO ZELLER.
2o. SUPLENTE	DR. EDUARDO DIAZ.

255

La presente tesis se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante	OMAHNA PUIIDO FCO. V.
Asesor	RAUL CETINA ROSADO.
Supervisor Técnico	FCO. LARA OCHOA.

A MIS PADRES:

FRANCISCO OMAÑA HERNANDEZ .

ISABEL PULIDO ACOSTA .

A MIS HERMANOS:

LOURDES, JUDITH, HUGO Y ELSA .

## ABREVIATURAS.

- A Ciclohexanol.  
B Benceno.  
C Ciclohexanona.  
Ø, F Fenol.  
 $k_B$  Constante de Boltzmann.

## SIMBOLOS USADOS EN LAS GRAFICAS.

- Ciclohexano ■  
Ciclohexeno —  
Benceno •  
Ciclohexanona ✕  
Ciclohexanol ▼  
Fenol ▲

SIMBOLOS GRIEGOS.

$$y_{1,2} = \frac{K\phi b'\phi P_{H_2} (1 + A P_{H_2}^{-2}) + Kc b'c P_{H_2} (1 + B P_{H_2}^{-1})}{2} \pm \sqrt{\left[ \frac{K\phi b'\phi P_{H_2} (1 + A P_{H_2}^{-2}) + Kc b'c P_{H_2} (1 + B P_{H_2}^{-1})}{2} \right]^2 - K\phi b'\phi Kc b'c P_{H_2}^{-2} (1 + B P_{H_2}^{-1} + A B P_{H_2}^{-3})}$$

$$A = \frac{P^{\circ C}}{K_{P1} P^{\circ \phi}}$$

$$B = \frac{P_A}{K_{P2} P^{\circ C}}$$

## I N D I C E

- I.- INTRODUCCION
- II.- ANTECEDENTES DE LA REACCION
- III.- TEORIA
- IV.- PARTE EXPERIMENTAL
- V.- RESULTADOS
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- BIBLIOGRAFIA

## I. INTRODUCCION

Todos los procesos químicos industriales están diseñados para producir económicamente, determinados productos mediante una serie de tratamientos físicos y químicos de las materias primas.- La etapa que más influye en la economía de un proceso es la química, por lo cual el estudio de todos los factores que intervengan en esa etapa es indispensable para el ingeniero químico. Del estudio anterior deben surgir las respuestas a las siguientes interrogantes:

- 1.- ¿Qué cambios se espera que ocurran?
- 2.- ¿Con qué velocidad van a ocurrir?

La respuesta a la primer pregunta compete a la termodinámica que nos da información acerca del cambio energético y el posible rendimiento de la reacción; la segunda pregunta encontraría respuesta en la cinética química que estudia los factores que influyen en la velocidad de reacción y como se forman o se rompen los enlaces químicos y en los fenómenos de transporte que analizan la rapidez con que se efectúan la transferencia de energía y de masa en el sistema reaccionante.

En Ingeniería Química(9) se clasifica a las reacciones de acuerdo con el número de fases presentes, en dos clases: reacciones homogéneas y heteróneas.

Otra clasificación que se hace de las reacciones es la si--

guiente: no catalíticas y catalíticas.

Uno de los tipos de reacción más común es el de las reacciones catalíticas heterogeneas que son muy importantes de manera singular en la industria petroquímica.

La presente tesis es el estudio de la hidrogenación catalítica de fenol con Ni, Raney, esta es una reacción heterógena -- gas-líquido-sólido, que se efectúa en un reactor agitado.

El objetivo del trabajo fué encontrar las condiciones en -- que la cantidad de ciclohexanona, que es uno de los productos, -- fuera máxima.

El interés en tener altos rendimientos de ese producto se -- debe a la importancia de ésta como materia prima en la elabora--- ción de otros productos muy usados en la industria.

El método industrial más utilizado para la obtención de la ciclohexanona es la oxidación del ciclohexanol que utiliza Cu como catalizador; aunque en la actualidad se han reportado algunos métodos que dan rendimientos muy altos de la cetona mediante la -- hidrogenación directa del fenol.

También se quiso ver si la radiación  $\gamma$  producía algún efecto en la actividad del catalizador, y si ese efecto aumentaba la cantidad de ciclohexanona obtenida.

## II. ANTECEDENTES DE LA REACCION

Cuando se hidrogena fenol los productos principales que se han reportado son: ciclohexanol, benceno, ciclohexeno y ciclohexano; aunque también se sabe que la ciclohexanona puede aislarse durante el curso de la reacción, y se ha investigado si es un producto intermediario.

Vavon y Berton<sup>(16)</sup> hidrogenaron fenol sobre platino y aislaron la ciclohexanona como intermediario en la reducción del fenol.

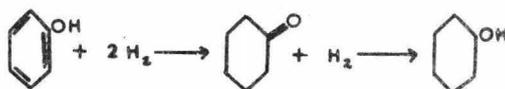
Propusieron que la ciclohexanona fué el primer producto de la reacción y que se desorbía del catalizador, regresando después hidrogenándose a ciclohexanol.

Grignard y Mingasson<sup>16</sup> estudiaron la hidrogenación de fenol -- con níquel, usando ciclohexanol como disolvente. Propusieron que -- dos dobles enlaces del fenol son primero hidrogenados para formar el enol de la ciclohexanona y que este enol se tautomeriza a ciclohexanona, pero puede dar ciclohexanol si se prolonga la hidrogenación.

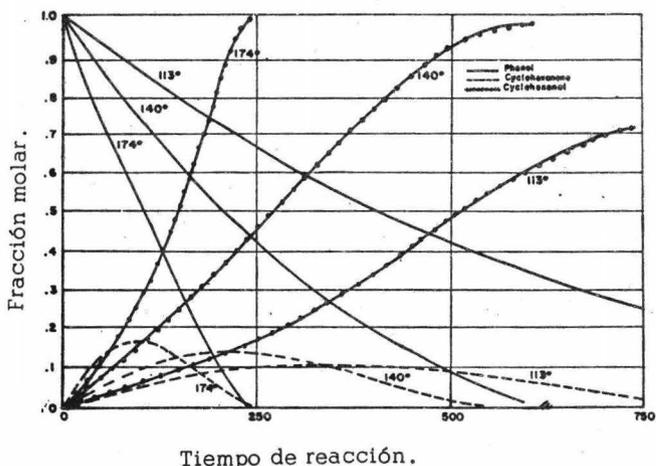
Ando<sup>(1,2)</sup> investigó la formación de varios productos en la hidrogenación de fenol sobre níquel. Con una relación de 5-1 de hidrógeno a fenol y una presión inicial de 117 atmósferas, la reacción empezó a 160°C, dando ciclohexanol como producto principal y ciclohexanona como intermediario arriba de 260°C, el ciclohexanol se descompone a ciclohexeno, y éste a ciclohexano.

Coussemant y Jungers(4) hicieron un estudio de la cinética de la hidrogenación catalítica del fenol con Ni: Raney. Mediante la información obtenida del hidrógeno absorbido y el índice de refracción se calcularon los porcentajes de fenol, ciclohexanol y ciclohexanona presentes en cada etapa de la reacción.

La concentración de la ciclohexanona alcanza un máximo durante la reacción, y ese máximo depende de la temperatura. Concluyeron que el mecanismo de la reacción fue el siguiente:



Los datos que obtuvieron se muestran en la siguiente figura:



Hydrogenación catalítica de fenol sobre Ni: Raney.

El análisis cinético de esta reacción es complicado debido a que el ciclohexanol formado reacciona lentamente con el fenol para dar ciclohexanona.

Zil' Berman(16) estudió los cambios de energía libre que ocurren en la hidrogenación de fenol a ciclohexanona y ciclohexanol; proponiendo ecuaciones de tales cambios de energía libre como función de la temperatura.

Ungnade y Mc Laren(12) hicieron un estudio sobre la hidrogenación de fenoles para dar los correspondientes ciclohexanoles. Mediante la adición de una pequeña cantidad de solución acuosa de hidróxido de sodio a los fenoles se pudieron reducir los fenoles sustituidos y se obtuvieron altos rendimientos de los correspondientes ciclohexanoles. Estas reacciones no ocurren con la velocidad deseada sin la adición del hidróxido de sodio.

16

Posteriormente Ungnade y Nightingale demostraron que la adición de hidróxido de sodio sólido, para formar una pequeña cantidad de fenóxido, hacía que la hidrogenación fuera más rápida y a temperaturas más bajas que las de los fenoles libres.

## III. TEORIA

En este capítulo se van a resumir los estudios teóricos más simples y conocidos que se han hecho acerca de los fenómenos catalíticos.

Las observaciones que se han hecho acerca de la catalísis - se resumen como sigue(10):

1.- Un catalizador modifica la velocidad de una reacción -- química y provoca por tanto un cambio en el mecanismo de reacción y por ende un cambio del complejo activado y naturalmente en la - energía de activación con respecto a la reacción no catalizada.

2.- En el ciclo de la reacción los centros activos del catalizador se combinan cuando menos con un reactivo; éste reacciona y se desorbe quedando el centro activo libre y vuelven a repetirse estos pasos sucesivamente.

3.- Se requieren pequeñas cantidades de catalizador para -- producir grandes cantidades de producto.

4.- No se altera la constante termodinámica de equilibrio - en las reacciones catalizadas dado que se aceleran las reacciones en las dos direcciones de los sistemas en equilibrio.

5.- El catalizador altera la selectividad.

La secuencia de fenómenos que se suceden en la superficie - del catalizador es la siguiente:

1.- Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.

2.- Reacción química de los reactivos adsorbidos a productos adsorbidos.

3.- Desorción de los productos.

De lo anterior se deduce que la velocidad de la reacción será función de como se realicen esos procesos.

Para entender esos mecanismos se hace necesario el estudio de la adsorción.

Es bien sabido que las superficies de los sólidos poseen irregularidades estructurales, algunos autores postulan que en ellas existen campos de fuerza residuales que pueden atraer átomos o moléculas del fluido que la rodea. Asimismo la estructura atómica de los cristales puros hace que existan campos de fuerza residuales en la superficie, donde ocurre la adsorción. Dos tipos de adsorción pueden presentarse:

a).- Adsorción física. En ésta las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida son débiles y el calor de adsorción es pequeño. Este tipo de adsorción no explica la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas estables pues no hay la posibilidad de reducir la energía de activación considerablemente.

Todos los sólidos presentan este tipo de adsorción, en condiciones apropiadas.

La adsorción física decrece con el aumento de temperatura.

b).- Adsorción química. En la que las moléculas adsorbidas -

están unidas por fuerzas de valencia. Debido al alto calor de adsorción, la energía que poseen las moléculas adsorbidas es muy -- distinta a la de las moléculas solas. Debido a esto la energía de activación para la reacción catalizada es menor que la energía de activación de la reacción no catalizada.

Al establecer la variación de actividad de los catalizado-- res, se relaciona esa actividad con la adsorción química de los - reactivos. De acuerdo con este principio, la máxima actividad resulta cuando(10) la quimisorción de los reactivos es rápida pero no muy fuerte. Si el enlace de adsorción es demasiado fuerte, el catalizador estará cubierto por especies químicas muy estables -- que no reaccionarán. Por otro lado si la quimisorción es muy lenta, la reacción estará limitada por la etapa de adsorción.

Una característica importante de la adsorción química es -- que su magnitud no excede a una capa monomolecular, esta limita-- ción se debe a que las fuerzas de valencia que sostienen a las mo-- léculas con la superficie disminuyen mucho con la distancia.

Los conceptos cuantitativos más simples de la adsorción física y la deducción de las expresiones teóricas que la caracterizan son los que a continuación se dicen.

Un proceso de adsorción se puede considerar como una reac-- ción entre una molécula o un átomo de una fase líquida o gaseosa y un punto activo sobre la superficie del adsorbente. En esa reac-- ción se forma un complejo activado entre la molécula del fluido y

el punto sobre la superficie, por tanto la velocidad del proceso - estará dada por la rapidez con la cual ese complejo atraviese la - barrera de energía potencial. La altura de la barrera es la ener-- gía de activación de adsorción. No todos los centros activos tienen la misma actividad, sino que existen varios tipos de centros de ad- sorción con diferentes energías de activación. Si se considera que - existe un número  $N_s$  de sitios activos de un determinado tipo, y -- que van a disminuir cuando la superficie se va cubriendo de espe-- cies adsorbidas, existen  $N_g$  moléculas en la fase gaseosa,  $N^*$  com- plejos activados sobre los sitios considerados, el volumen de la - fase gaseosa es  $V$  y el área de la superficie del adsorbente es  $S$ , - entonces se tienen las siguientes expresiones:

La concentración en la fase gaseosa es  $C_g = N_g/V$ ; la canti-- dad de centros adsorbentes por unidad de superficie es  $C_s = N_s/S$ , y - la concentración de complejos activados es  $C^* = N^*/S$ .

De acuerdo a la teoría de las velocidades absolutas de reac- ción se considera que existe un equilibrio entre las moléculas del gas, los centros de adsorción y los complejos activados, por tanto si

$$G + S \rightleftharpoons GS \quad 1-1$$

$$K = \frac{C^*}{C_g C_s} = \frac{N^*}{\frac{N_g}{V} N_s} \quad 1-2$$

o en términos de las funciones de partición

$$K = \frac{f^*}{(f_g/v) f_s} \quad 1-3$$

si  $F_g$  es la función de partición por unidad de volumen

$$F_g = f_g/V \quad 1-4$$

entonces

$$\frac{C_{\neq}}{C_g C_s} = \frac{f_{\neq}}{F_g f_s} \quad 1-5$$

Y

$$C_{\neq} = C_g C_s \frac{f_{\neq}}{F_g f_s} \quad 1-6$$

De acuerdo a la teoría de las velocidades absolutas de reac  
ción, la velocidad de adsorción del fluido sobre los sitios iesi-  
mos es:

$$V_{ai} = C_g C_{si} \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\neq i}}{F_g f_{si}} \quad 1-7$$

donde  $f_{\neq}$  se distingue de  $f_{\neq}$  en que no incluye la contribución  
del movimiento de traslación, en el grado del libertad correspon-  
diente a la coordenada de descomposición.

Si se considera que la superficie es energéticamente unifor  
me, la velocidad de adsorción será:

$$V_a = C_g C_s \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\neq}}{F_g f_s} \quad 1-8$$

si se extrae la contribución del punto de energía cero a las fun-  
ciones de partición se tiene:

$$V_a = C_g C_s \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\neq}}{F_g f_s} e^{-\epsilon_a/k_B T} \quad 1-9$$

El proceso de desorción consiste en que si una molécula que

está unida a un centro adsorbente adquiere la energía de activación suficiente escapa de la superficie.

Si la concentración de complejos activados es  $C$  y la de moléculas adsorbidas es  $C_a$ , la constante de equilibrio está dada por:

$$V_d = \frac{C}{C_a} = \frac{f'_{\ddagger}}{f_a} \quad 1-10$$

$$C_{\ddagger} = C_a \frac{f'_{\ddagger}}{f_a} \quad 1-11$$

donde de las  $f_s$  son las funciones de partición.

De acuerdo a la teoría de las velocidades absolutas de reacción, la velocidad de reacción estará dada por:

$$V_d = C_a \frac{k_B T}{h} \frac{f'_{\ddagger}}{f_a} e^{-\epsilon_d/k_B T} \quad 1-12$$

Cuando se tiene al sistema en equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, entonces:

$$V_a = V_d \quad 1-13$$

$$C_g C_s \frac{k_B T}{h} \frac{f_{\ddagger}}{F_g f_s} e^{-\epsilon_a/k_B T} = C_a \frac{k_B T}{h} \frac{f'_{\ddagger}}{f_a} e^{-\epsilon_d/k_B T} \quad 1-14$$

$$\frac{C_a}{C_s} = C_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{(\epsilon_d - \epsilon_a)/k_B T} \quad 1-15$$

si  $E = (\epsilon_d - \epsilon_a)$

$$\frac{C_a}{C_s} = C_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{E/k_B T} \quad 1-16$$

Donde  $E$  es el calor de adsorción para una molécula a  $0^\circ\text{K}$

Si  $\theta$  es la fracción de la superficie que está cubierta por especies adsorbidas entonces  $1-\theta$  es la fracción de centros adsorbentes libres, entonces se tiene:

$$\frac{C_a}{C_s} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad 1-17$$

Si se sustituye la ecuación 16 en la 17

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C_g \frac{f_a}{F_g f_s} e^{E/k_B T} \quad 1-18$$

Si se considera que el fluido es un gas ideal, entonces:

$$C_g = \frac{P}{k_B T} \quad 1-19$$

$$y \quad \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{P}{k_B T} \frac{f_a}{F_g f_s} e^{E/k_B T} \quad 1-20$$

y si se considera que el proceso es a temperatura constante se tiene,

$$\frac{1}{k_B T} \frac{f_a}{F_g} e^{E/k_B T} = b \quad 1-21$$

entonces la ecuación 20 queda

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b p \quad 1-22$$

$$\theta = b p - b p \theta$$

$$\theta (1+b p) = b p$$

$$\theta = \frac{b p}{1 + b p} \quad 1-22$$

que es la isoterma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir también se puede derivar de consideraciones termodinámicas y estadísticas. Si se considera que la adsorción es localizada, es decir las moléculas adsorbidas no se mueven sobre la superficie del adsorbente entonces la molécula tiene 3 grados de libertad vibratoriales. La función de partición para una molécula adsorbida será:

$$q(T) = q_x q_y q_z e^{-U_{00}/k_T} \quad 1-23$$

donde  $q_x$ ,  $q_y$  y  $q_z$  son las funciones de partición vibratoria unidimensionales.

Si se tiene un sistema de  $N$  sitios y  $N$  moléculas, la función de partición total será  $Q = q^N$  sin embargo en el caso de la adsorción el número de sitios equivalentes pero distinguibles es  $M \geq N$ , por tanto hay una degeneración configuracional debida al número de maneras en que  $N$  moléculas indistinguibles pueden distribuirse en  $M$  sitios etiquetados.

Por tanto la función de partición total será:

$$Q(N, M, T) = \frac{M!}{N!(M-N)!} q(T)^N \quad 1-24$$

y usando la aproximación de Sterling para factoriales

$$\ln Q = M \ln M - N \ln N - (M-N) \ln (M-N) + N \ln q(T) \quad 1-25$$

La energía libre de la capa adsorbida está dada por

$$G_{ad} = -k_B T \ln Q/N$$

$$G_{ad} = -k_B T \left[ M \ln M - N \ln N - (M-N) \ln (M-N) + N \ln q_{(T)}^{-\ln N} \right] \quad 1-26$$

$$G_{ad} = k_B T \left[ -M \ln M + N \ln N + (M-N) \ln (M-N) - N \ln q_i + \ln N \right]$$

El potencial químico de la fase adsorbida es:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G_{ad}}{\partial N} \right)_{P, T, N_j} = k_B T \left[ \ln \frac{N}{(M-N)} + \ln \frac{1}{q_T} + \frac{1}{N} \right] \quad 1-27$$

La energía libre de Gibbs de la fase gaseosa está dada por:

$$G_g = -k_B T \ln \left[ \frac{2\pi m k_B T}{h} \frac{3N}{2} V^N q_i^N \frac{1}{N!} \right] \frac{1}{N}$$

$$G_g = -k_B T \left[ N \ln \frac{2\pi m k_B T}{h} \frac{3}{2} + N \ln V + N \ln q - N \ln N + N (-\ln N) \right]$$

Si  $P V = N k_B T$   $V = \frac{N k_B T}{P}$

$$G_g = -k_B T \left[ N \ln \frac{2\pi m k_B T}{h} \frac{3}{2} + N \ln N + N \ln \frac{k_B T}{P} + N \ln q_i - N \ln N + N (-\ln N) \right]$$

$$\mu_g = \left( \frac{\partial G_g}{\partial N} \right)_{P, T, N_j} = -k_B T \left[ \ln \frac{2\pi m k_B T}{h} \frac{3}{2} + \ln \frac{k_B T}{P} + \ln q_i + 1 - \frac{1}{N} \right] \quad 1-28$$

$$\mu_g = -k_B T \left[ \ln \frac{2\pi m k_B T}{h} \frac{3}{2} + \ln q_i + \frac{k_B T}{P} + \frac{1}{N} \right]$$

En el equilibrio debe tenerse  $\mu_{gas} = \mu_{ad}$ , por lo que:

$$-k_B T \ln \frac{2 \pi m k_B T}{h}^{3/2} q_i e^{\frac{k_B T}{P}} - \frac{1}{N} = k_B T \ln \frac{N}{M-N} + \ln q_T + \frac{1}{N}$$

$$-\ln \frac{2 \pi m k_B T}{h}^{3/2} q_i e^{\frac{k_B T}{P}} = \ln \frac{N}{M-N} q_T$$

$$\ln \frac{h}{2 \pi m k_B T}^{3/2} \frac{1}{q_i e^{\frac{k_B T}{P}}} = \ln \frac{N}{M-N} q_T$$

$$\text{Si } \frac{h}{2 \pi m k_B T} \frac{1}{q_i e^{\frac{k_B T}{P}}} = b \quad 1-29$$

entonces

$$b p = \frac{N}{M-N} \quad 1-30$$

$$b p = \frac{\frac{N}{M}}{\frac{M}{M} - \frac{N}{M}}$$

Si  $\frac{N}{M} = \theta$ , ó fracción de superficie cubierta entonces

$$b p = \frac{\theta}{1-\theta} \quad 1-31$$

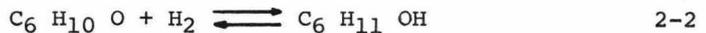
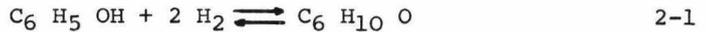
que es la isoterma de adsorción de Langmuir.

Estudio termodinámico de la hidrogenación de fenol en fase líquida:

La hidrogenación de fenol es un proceso complicado que se lleva a cabo a través de varias etapas sucesivas reversibles, --

formándose ciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano, ciclohexeno y benceno.

Filippenko(6) hizo el análisis termodinámico de sólo las -- siguientes reacciones:



De las reacciones anteriores surge la posibilidad de que se efectúe la siguiente reacción  $C_6H_5OH+2C_6H_{11}OH \rightleftharpoons 3C_6H_{10}O$  2-3 que recibe el nombre de "desproporción".

Si llamamos  $N_{\phi}$ ,  $N_A$ ,  $N_C$ , al número de moles del fenol, ciclohexanol y ciclohexanona en el equilibrio en fase gaseosa se puede obtener una expresión para calcular el rendimiento de ciclohexanona en la fase gaseosa en función de la presión y temperatura del sistema.

$$Y_C = \frac{1}{1 + P_{H_2} K_{P_2} + P_{H_2}^{-2} K_{P_1}^{-1}} \quad 2-4$$

donde  $K_{P_1}$ ,  $K_{P_2}$  son las constantes de equilibrio de las reacciones (1) y (2).

Si se quiere calcular la fracción molar de ciclohexanona en la fase líquida se puede utilizar la ley de Raoult se tiene:

$$P_{\phi} = P_{\phi}^{\circ} x_{\phi} \quad P_C = P_C^{\circ} x_C \quad P_A = P_A^{\circ} x_A$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación de la fracción molar de ciclohexanona.

$$x_c = \frac{1}{1 + P_{H_2} \frac{P_c^\circ K_{P2}}{P_A^\circ} + \frac{1}{P_{H_2} \frac{P_c^\circ}{P_c^\circ} K_{P1}}} \quad 2-5$$

Para el cálculo de  $y_c$  y  $x_c$  se debe tener  $K_{P1} = f(T)$  y  $K_{P2} = g(T)$

Existen datos de  $\Delta G^\circ$  como función de la temperatura para las reacciones (1), (2) y (3).

T A B L A 1		$\Delta G^\circ$ cal/mol			$T_c^\circ$	
Reaccion		25	125	225	325	425
$C_6H_5OH + 2H_2$	$C_6H_{10}O$	-16150	-9889	-3753	2518	8845
$C_6H_{10}O + H_2$	$C_6H_{11}OH$	-6850	-3933	-970	2019	5054
$C_6H_5OH + 2C_6H_{11}OH$	$3C_6H_{10}O$	-2450	-2123	-1813	-1520	-1263

Con los datos anteriores se pueden calcular las constantes de equilibrio mediante la ecuación.

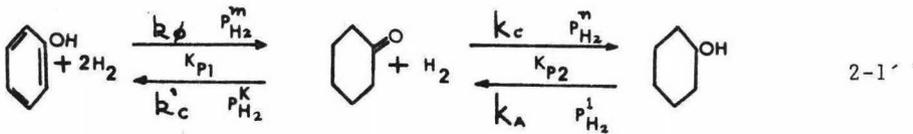
$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad 2-6$$

Con los datos y ecuaciones obtenidas se pueden calcular los rendimientos en el equilibrio de fenol, ciclohexanol y ciclohexanona como función de la temperatura y de la presión de hidrógeno en el sistema.

#### ESTUDIO CINETICO.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, Filippenko (5) hizo-

un estudio de la cinética de la reacción,



Del mecanismo propuesto se deduce que para obtener ciclohexanona, se tendría que concluir la reacción en el momento en que hubiera una concentración máxima de ciclohexanona o mediante una hidrogenación de fenol a ciclohexanol y una posterior deshidrogenación de este a ciclohexanona.

Para estimar la producción de ciclohexanona en la reacción (2-1') se debe tener un sistema de ecuaciones diferenciales del comportamiento de la reacción.

Se sabe que las velocidades de reacción del proceso siguen ecuaciones del tipo de Langmuir, por tanto el modelo matemático será el siguiente:

$$\text{a) } \frac{dc_\phi}{dt} = \frac{-k_c b' c C_c}{R} P_{\text{H}_2}^k - \frac{k_\phi b_\phi C_\phi}{R} P_{\text{H}_2}^m \quad 2-2'$$

$$\text{b) } \frac{dC_c}{dt} = \frac{k_\phi b' c C_\phi}{R} P_{\text{H}_2}^m - \frac{(k_c + k_c') b' c C_c}{R} (P_{\text{H}_2}^k + P_{\text{H}_2}^m) + \frac{k_A C_A}{R} P_{\text{H}_2}^1$$

$$\text{c) } \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_c b' c C_c}{R} P_{\text{H}_2}^n - \frac{k_A C_A}{R} P_{\text{H}_2}^1$$

R es el término de resistencia debido a los procesos de adsorción de los reactivos y productos sobre el Ni Raney.

$$R = Ca + bc Cc + b'\phi C\phi ; b'c = bc/ba \quad b'\phi = b\phi/ba$$

Mediante la solución del sistema de ecuaciones se puede obtener la expresión para la concentración máxima de ciclohexanona en los procesos de hidrogenación de fenol y deshidrogenación de ciclohexanol. La solución de las ecuaciones diferenciales no depende de R, de las ecuaciones (2a,b) se tiene:

$$\frac{dCc}{dc\phi} = \psi (Cc, C\phi) \quad 2-3'$$

$$\text{integrando: } Cc = f (C\phi, c) \quad 2-4'$$

derivando la ecuación anterior

$$\frac{dCc}{dt} = f'(C\phi) \frac{dc\phi}{dt} \quad 2-5'$$

En el punto de concentración máxima de ciclohexanona.

$$\frac{dCc}{dt} = f'(C\phi) \left[ \frac{kc b'c Cc}{R} P_{H_2}^k - \frac{k\phi b'\phi C\phi}{R} P_{H_2}^m \right] = 0 \quad 2-6'$$

$$\text{Esto solo se cumple si } f'(C\phi) = 0 \quad 2-7'$$

La expresión de la concentración máxima de ciclohexanona en la etapa de hidrogenación de fenol es la siguiente:

$$C_{Cmax.} = \bar{C}_c - \frac{k\phi b'\phi P_{H_2}^m}{\delta_1 \delta_2} (k_A P_{H_2}^1 - \delta_1)^{\delta_2/\delta_2 - \delta_1} (k_A P_{H_2}^1 - \delta_2)^{\delta_2/\delta_1 - \delta_2} \quad 2-8'$$

y para la etapa de deshidrogenación del ciclohexanol es:

$$C_{Cmax.} = \bar{C}_c - \frac{k_A P_{H_2}^1}{\delta_1 \delta_2} (k\phi b'\phi P_{H_2}^m - \delta_1)^{\delta_2/\delta_2 - \delta_1} (k\phi b'\phi P_{H_2}^m - \delta_2)^{\delta_2/\delta_1 - \delta_2} \quad 2-9'$$

Filippenko reporta los siguientes valores de las constantes cinéticas y de adsorción para diferentes temperaturas:

T°C	40	55	70	85	125	140	150
b'ø	1.6	1.8	2.2	20	-	1.8	2.0
b ø	11.0	30.	54	138	580	1000	1400
b'k	13.0	11.	14.5	10.5	10.	8.0	-
kc	78.0	154	375	500.	1300	1800	2200

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

## PREPARACION DEL CATALIZADOR

Se preparó una solución con 160 g de NaOH en 600 ml de agua destilada, la cual se colocó en un matraz equipado con agitador, y se enfrió la solución a 50°C en un baño de hielo.

A la solución anterior se le agregan 125 g de aleación de Ni Al, la adición de ésta se controló de manera tal que la temperatura de la mezcla no excediera de 52°C. La agitación de la mezcla se efectuó con un agitador mecánico, y fué vigorosa en ese período.

Cuando se terminó de agregar la aleación de Ni Al, se retiró el matraz del baño de hielo y se colocó sobre un calentador eléctrico para mantener la temperatura en 50°C durante 50 minutos y agitando lentamente.

Posteriormente el catalizador fue lavado 3 veces, con porciones de 1L de agua destilada, por decantación.

La operación anterior se repitió nuevamente con porciones de 250 ml de etanol al 95% y finalmente con etanol absoluto.

El catalizador fué colocado en un frasco con etanol absoluto perfectamente cerrado y guardado en un refrigerador.

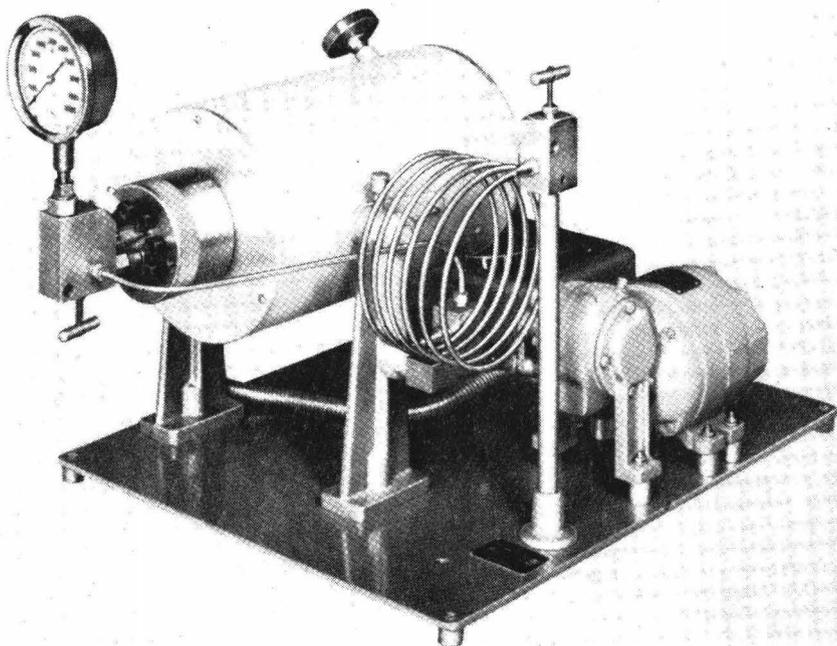
El catalizador preparado por la técnica descrita anteriormente recibe el nombre de Ni Raney W-7.

El Ni Raney es un catalizador excesivamente piróforico cuan

do se seca y se expone al aire, por lo cual se debe tener la precaución de mantenerlo húmedo con solvente cuando se esté trabajando con él.

#### DESCRIPCION DEL PROCESO.

La reacción se efectuó en un reactor para alta presión de la marca Parr, del cual se muestra una figura.



No. 4011 Pressure Reaction Apparatus

El procedimiento para efectuar la reacción es muy simple y - consiste en pesar la cantidad deseada de catalizador y reactivos, - medir el volumen de solvente y colocarlos en el frasco de reacción. Este se coloca dentro del cilindro de acero inoxidable y se cierra perfectamente.

Posteriormente el cilindro se coloca dentro del horno del -- reactor, se le pone el manómetro y se le conectan los tubos que -- van a los tanques de Hidrógeno.

Para evitar que haya aire dentro del reactor se permite la - entrada de hidrógeno hasta una presión de 640 lb/pul<sup>2</sup> man. y des-- pués se vacía, la operación anterior se repite 3 veces.

Luego se introduce hidrógeno al reactor hasta la presión ini cial deseada y se empieza a calentar.

La agitación se inicia hasta que el reactor está a la tempe- ratura deseada.

Cuando se quiere concluir la reacción se apaga el calentador y el motor del reactor.

#### METODO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se estudiaron los efectos de la temperatura, el tiempo y la cantidad de NaOH agregada a la mezcla de reacción, sobre los rendimientos de los productos de la reacción.

El trabajo experimental se realizó de la siguiente manera:

En todos los experimentos se utilizaron 20g de fenol inicia

les, 1.3g de catalizador, 4 ml. de etanol absoluto como solvente y una presión inicial de 320 lb/pulg<sup>2</sup> manométricas.

Se hicieron unas series de reacciones a una determinada temperatura y con una determinada cantidad de NaOH, variando el tiempo de reacción; y se determinaron las fracciones molares de cada producto en la mezcla de reacción.

El análisis de las mezclas de reacción se hizo por cromatografía gas líquido.

Las características de la columna cromatográfica son las siguientes: Columna de cobre de 6 m de largo, 3.17 mm de diámetro; empacada con Carbowax 20,000 al 20% en cromosorbw malla 60-80.

El flujo de gas acarreador (N<sub>2</sub>) fué de 30 ml/min, la temperatura del inyector 210°C y la temperatura en la columna 150°C, con una temperatura programada de 230°C después de que el pico correspondiente al ciclohexanol era graficado.

La identificación de cada compuesto se hizo mediante la comparación con cromatogramas tipo, éstos se hicieron inyectando las sustancias puras y midiendo su tiempo de retención.

Luego se compara el cromatograma de la mezcla de reacciones con los cromatogramas tipo y así se identifica el pico correspondiente a cada compuesto.

El análisis cuantitativo se hizo midiendo el área bajo la curva de cada pico multiplicada por su respectiva atenuación, y

dividiéndola entre el área total.

El cálculo efectuado de la manera anterior da los porcentos en masa de cada producto.

Como se conocen cuales son los productos y sus pesos moleculares se pueden calcular las fracciones molares de esos productos en la mezcla de reacción.

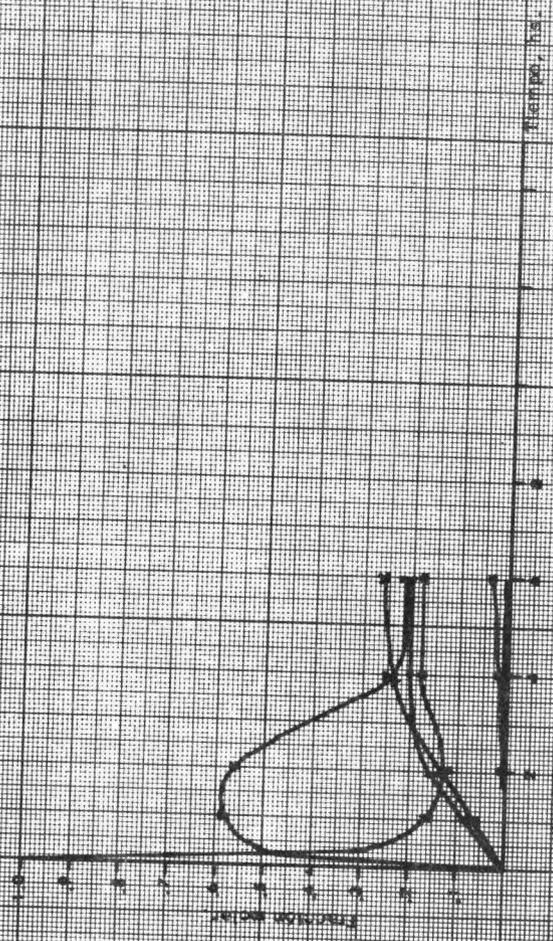


Fig. 1.- Microanálisis de la red sobre N. - Rapley a 25°C.  
en NACE.

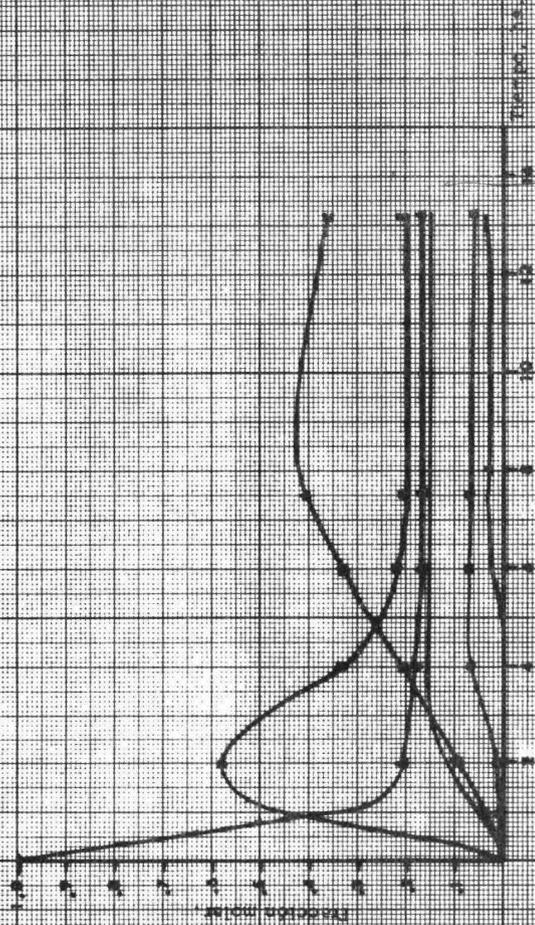


Fig. 7. Hidrogenación de Ni sobre Ni, NaOH a 25.0°C con 0.03% gr. de NaOH.

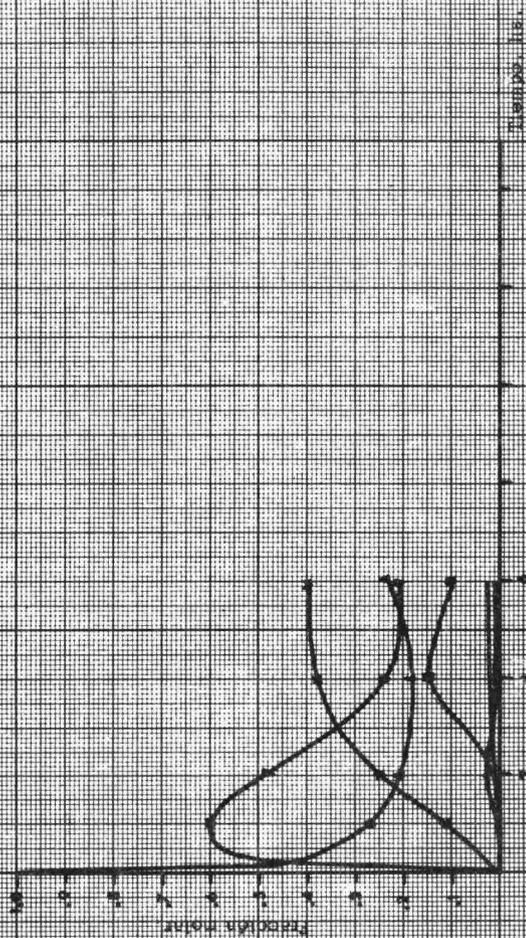


Fig. 1. - Hidrogenación de Benceno sobre Ni. Peróxido a 700° y con 0.1375 gr de NiO<sub>2</sub>

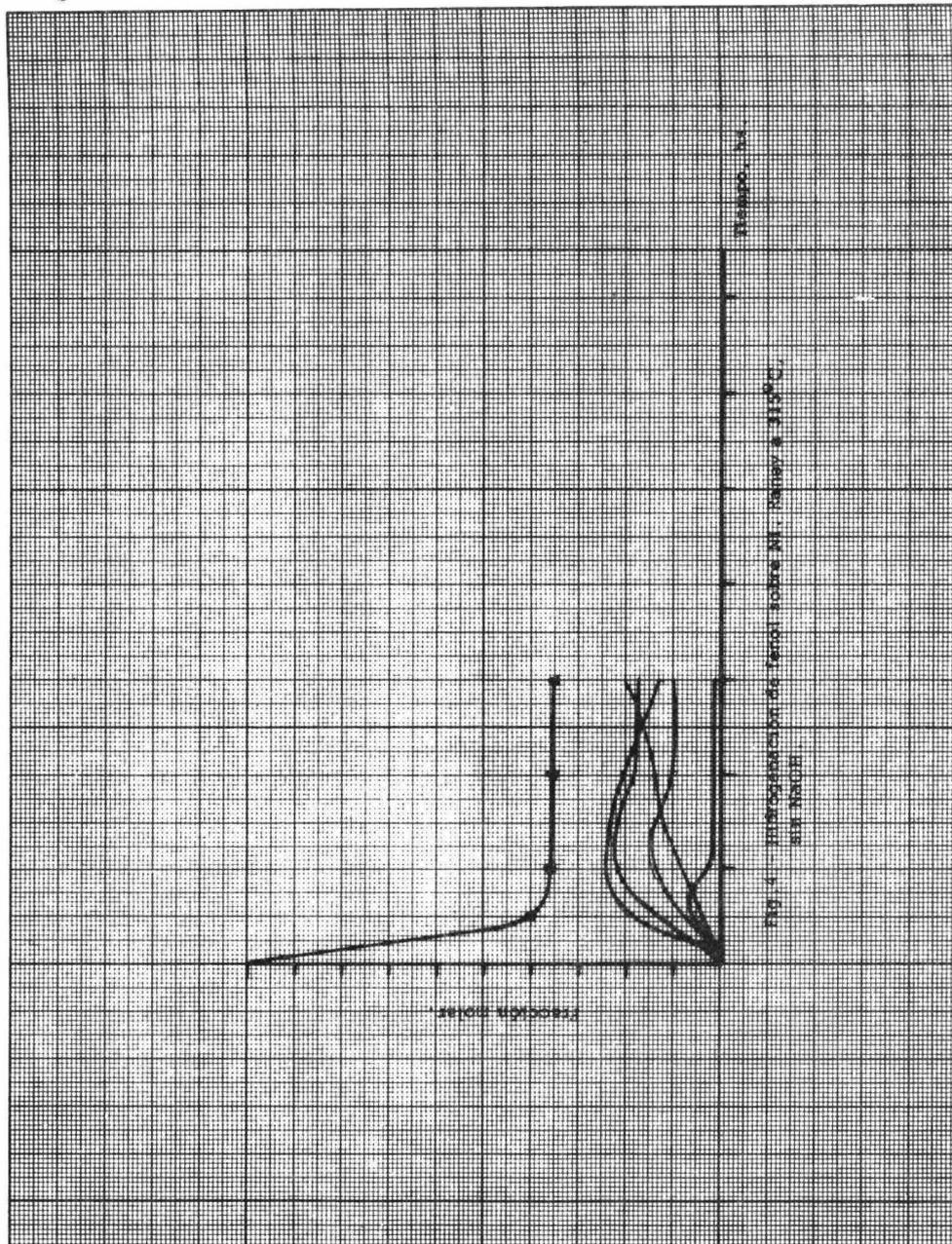


Fig. 4. Hidrogenación de Ferroceno sobre Ni, Raney a 410°C.  
 800 N2O/2H

Wiley, N.Y.

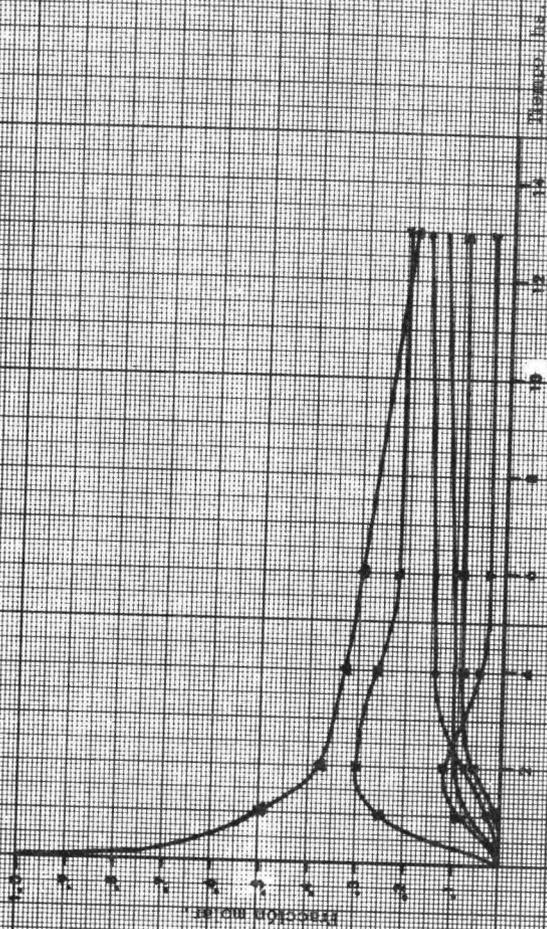


Fig. 5. Fotoreducción de ferrioxalato (VI) en una solución de NaOH 0.016 M.

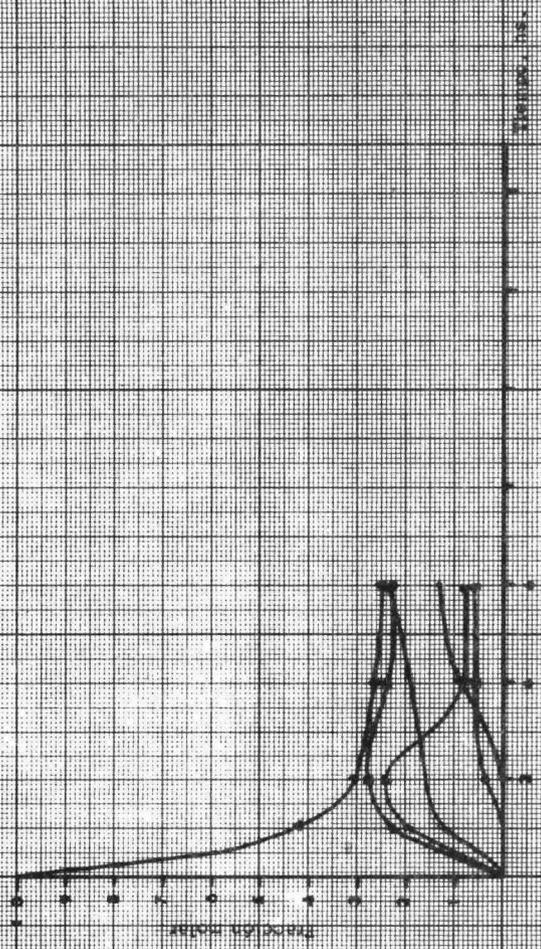


Fig. 6. Hidrogenación de Tensol sobre Ni. Raney b 1150 con 0.1371 gr. de NaOH.

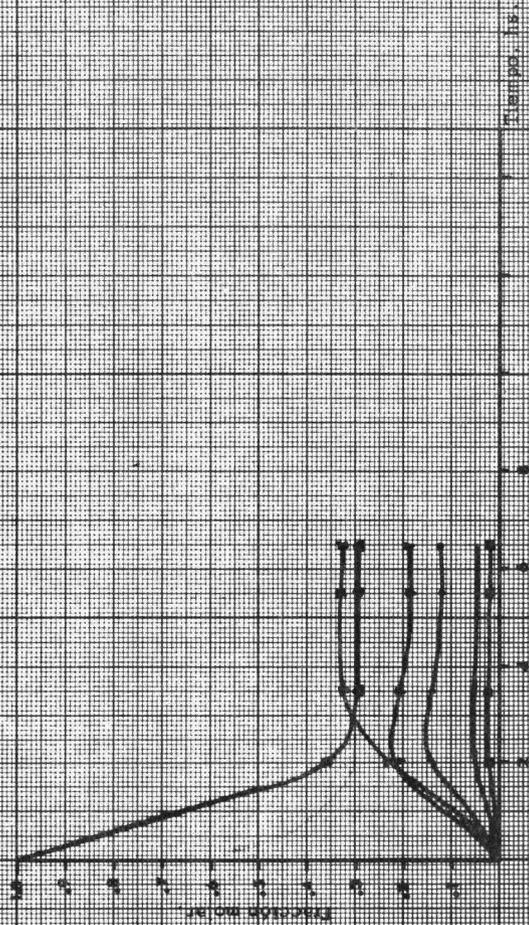


Fig. 7 - Hidrogenación de Ni(II) sobre Ni, Raney a 750°, con 0,001 g. de NaOH.

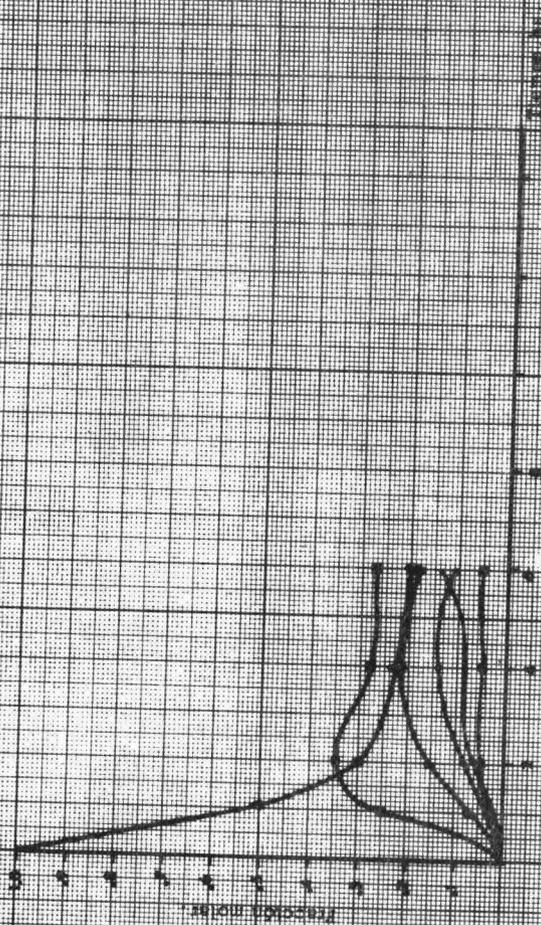


Fig. 8. — Relationship of Peak to the  $\log$  of  $\frac{1}{1-x}$  for  $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ .

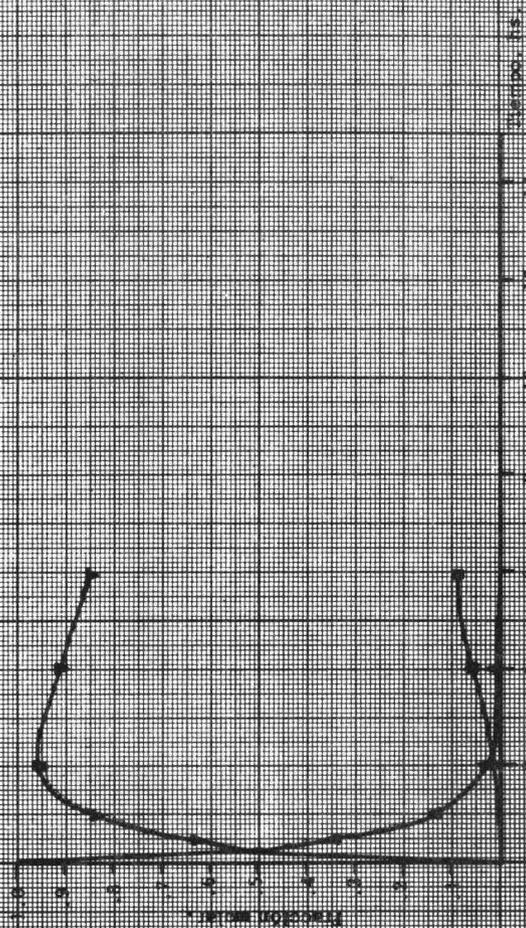


Fig. 3. Elongación de la Fero) sobre Ni, Kevlar A 110 con P. 5% y 1.50 N/cm<sup>2</sup>.

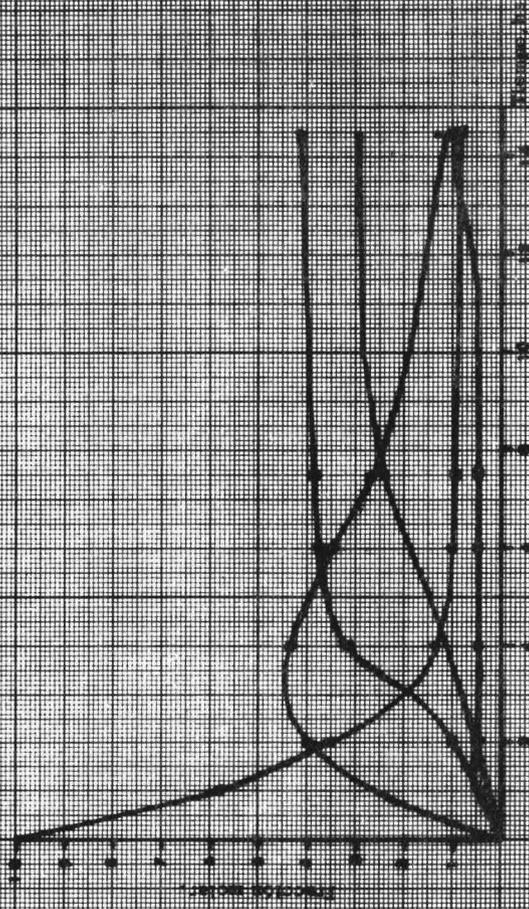


Fig. 10. Dependence of the mean number of particles  $\bar{N}$  on the number of particles  $N$  for different values of the parameter  $\alpha$ . The curves correspond to the values  $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ .



Fig. 11. Estado de la solución de NaOH sobre la cantidad de productos de hidrogenolisis.

## V. RESULTADOS

Las series de experimentos, en los cuales se varió el tiempo, son los siguientes:

1- A 266 °C

- |                         |        |
|-------------------------|--------|
| a) Sin NaOH             | Fig. 1 |
| b) Con 0.036 g de NaOH  | Fig. 2 |
| c) Con 0.1371 g de NaOH | Fig. 3 |

2- A 315 °C

- |                         |        |
|-------------------------|--------|
| a) Sin NaOH             | Fig. 4 |
| b) Con 0.036 g de NaOH  | Fig. 5 |
| c) Con 0.1371 g de NaOH | fig. 6 |

3- A 290 °C con 0.036 g de NaOH      fig. 7

4- A 330 °C con 0.036 g de NaOH      fig. 8

5- A 215 °C con 0.036 g NaOH      fig. 9

Habiendo realizado los experimentos anteriores se trató de ver si la radiación " $\gamma$ " pudiera tener un efecto visible sobre la actividad catalítica del Ni Raney en la hidrogenación de fenol.

El estudio se realizó de la manera siguiente:

Se tomó una muestra de 12g. de Ni Raney y se expuso durante 183 hrs. a la radiación  $\gamma$  de una fuente de  $Co_{60}$  de .222 Mrad/hr.

El Ni Raney irradiado se utilizó para la reacción de hidrogenación del fenol. Se hizo una serie de reacciones a 266 °C con 0.036 g de NaOH a diferentes tiempos y se calcularon las fraccio--

nes molares, los resultados están en la fig. 10.

Se hizo modificaciones consistentes en variar tiempos de irradiación, en ausencia y presencia de hidrógeno, en presencia y ausencia del fenol y en presencia simultáneas de fenol e hidrógeno con el objeto de saber si la residencia de los reactivos durante la radiación modificaba el efecto de la radiación y si por otra parte, el decaimiento rápido de la excitación del catalizador podría menguarse con aquellos reactivos.

Los experimentos y resultados se muestran en los cuadros siguientes:

Tiempo de Exposición	Rendimientos % mol					
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	B	C	A	F
a la Radiación del cat.						
0 hs	4.498	4.032	13.019	30.074	37.97	10.4011
61 h 37 min.	5.162	2.299	15.349	23.0	43.46	10.0316
205 h 18 min.	5.00	2.257	12.2769	25.347	41.148	13.9696

También se irradiaron muestras de catalizador en presencia de mezcla de etanol y agua, durante 105 hs. Los resultados son los siguientes:

	Rendimientos					
Cat. con ETOH 90%	1.59 9	2.2916	16.8639	26.365	34.2384	18.6413
Cat. con ETOH 60%	4.36	1.163123	12.1665	22.773	45.23	14.306

Luego se irradió una muestra de catalizador en atmósfera de hidrógeno durante 176 hs. y se efectuó después con esa muestra la hidrogenación, los rendimientos fueron:

$C_6H_{12}$	$C_6H_{10}$	B	C	A	F
3.385	1.158	13.639	29.077	30.205	22.533

Los rendimientos obtenidos con una mezcla de fenol, etanol - absoluto y catalizador, en atmósfera de hidrógeno e irradiada durante 46 hs. son las siguientes:

$C_6H_{12}$	$C_6H_{10}$	B	C	A	F
·5714	1.207	19.54	19.8	49.78	9.107

En todos los experimentos con catalizadores irradiados las - cantidades de reactivos fueron los siguientes: 20 g de fenol; - - 0.036 g NaOH 1.3 g de catalizador y 4 ml de etanol absoluto como - disolvente; el tiempo de reacción fue mantenido constante en 5.5 - hs.

## VI. CONCLUSIONES

De los datos obtenidos se penso hacer un estudio cinético de la reacción pero las mediciones no fueron muy precisas debido a -- que el reactor utilizado no es adecuado para realizar estudios cinéticos. Sin embargo, de los datos obtenidos se pueden sacar conclusiones cualitativas importantes.

A 215° los productos obtenidos de la hidrogenación del fenol sólo fué, al iniciarse la reacción, ciclohexanol y a tiempos mayores ciclohexano; no habiéndose encontrado ciclohexanona.

La ciclohexanona se encuentra en todos los demás experimentos que se efectuaron a 266°C y temperaturas mayores, de donde se concluye que a la presión de trabajo (540 lb/pulg<sup>2</sup> man) la ciclohexanona sólo aparece como producto a temperaturas más altas que -- 215°.

De los datos obtenidos se observa que la hidrogenólisis es -- importante y que aumenta cuando es mayor el tiempo de reacción.

También se ve que a temperaturas mayores, la cantidad relativa de ciclohexanona con respecto al ciclohexanol aumenta, lo que -- hace pensar que las temperaturas más altas favorecen más a la deshidratación del ciclohexanol a ciclohexeno que la hidrogenación de -- ciclohexanona a ciclohexanol y que el equilibrio se desplaza hacia el fenol.

Además a temperaturas mayores los productos de hidrogenolí--

sis aumentan.

Con respecto al efecto de la NaOH, es evidente que ésta hace que disminuyan los productos de hidrogenólisis, sobre todo de benceno. Lo anterior puede atribuirse a la formación del fenolato de Na, y que éste sea más estable a la hidrogenólisis que el fenol.

El efecto de la NaOH sobre la cantidad de productos de hidrogenólisis a 266°C y 315°C se presenta en la fig. 11

De la comparación de los experimentos con Ni Raney irradiado y el no irradiado se observa que con el Ni Raney irradiado hubo un cambio en las concentraciones de los productos comparados con los del Ni Raney no irradiado a un mismo tiempo. Esto hace pensar que sí hubo un cambio en la actividad catalítica del Ni Raney debido al efecto de la radiación .

La radiación  $\gamma$  no puede producir defectos atómicos puntuales ni dislocaciones en la superficie del Ni Raney pues no tiene la energía suficiente(15). Los defectos electrónicos no son duraderos en los metales. Por tanto el cambio de la actividad catalítica en el Ni Raney se explica debido a los productos de radiólisis del etanol que tenía la muestra irradiada y que se adsorbieron en la superficie catalítica.

De los resultados de los demás experimentos con catalizador irradiado se observa que si hubo un ligero cambio en los rendimientos de los productos, lo que hace pensar que la radiación si-

afectó la actividad del catalizador, aunque no se pudo encontrar - una relación entre la dosis de radiación y el efecto en los rendimientos. El cambio en los rendimientos de los productos se debe se guramente a los productos de radiólisis del solvente que tenía el Ni Raney a la hora de ser irradiado.

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

- 1.- Ando, G.J., J. Soc.Chem. Ind., Japan, 34, Suppl. binding, 320 (1931).
- 2.- Ando, G.J., J. Soc.Chem. Ind., Japan, 35, Suppl. binding, 455 (1932).
- 3.- Billica, H.R., Adkins, H., Technique of Organic Chemistry. Vol. II. 2a. Ed. Interscience Publishers, Inc. N.G. 1956. pág. 94-96
- 4.- Coussemont, F., Jungers, J.C., "Kinetics of the Catalytic Hydrogenation of Phenols". Bull. Soc. Chim. Belges. 59, 295-326 (1950).
- 5.- Filippenko, L.K. Belonogov, K.N., "Liquid Phase Production of cylohexanone from Phenol and Cyclohexanol on Ni. Raney", Izv. Vyssh Ucheb Zaned., Khim. Khim. Tekhnol. 14(4) 541-545 (1971).
- 6.- Filippenko, L.K. Belonogov, K.N., "Catalytic Hydrogenation of Phenol", Katal. Vosstanov. Gidrirov. Zhidk. Faze 1970, 132-135.
- 7.- Glasstone, S., Laidler, K; Eyring H., The theory of Rate Processes, 1a. Ed. Mc. Graw Hill Book Co., Inc. N.Y. 1941, 347-356.
- 8.- Hill, T., An Introduction to Statistical Thermodynamics, 1a. Ed., Addison Wesley. Readin, Mass., 1962. Cap. III.
- 9.- Levenspiele, O., Chemical Reaction Engineering, 2a. Ed. John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1972. Cap. I.

- 10.- Smith, J.M. "Chemical Engineering Kinetics" 2a. Ed. Mc. Graw Hill Book Co. 1970. Cap. VIII.
- 11.- Taylor, Ellison H., "The Effects of Ionizing Radiation on. Solid catalysts". Advances in Catalysis. 18, 110-143 (1968).
- 12.- Ungnade, H.E., Mc Laren, D.A. "The preparation of cyclohexanols by Catalytic Reduction of Phenols". J. Am. Chem. Soc. 66, 118-122 (1944).
- 13.- Walas, S.M. "Reaction Kinetics for Chem. Engineers." 1a. Ed. Mc Graw Hill Book Co, Inc. 1959. Cap. VII.
- 14.- Whitaker, A.C. "Controlled Hydrogenation of Polyalkylphenols" J. Am. Chem. Soc. 69, 2414-2415. (1950).
- 15.- Zil'berman, E.N. "Thermodynamics of Cyclohexanol and cyclohexanone production of Phenol". Khim. Prom. - 152-154 (1954).
- 16.- Smith, H.A. "The Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds". Catalysis. vol V, 198-204. (1957).