

156
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"PRODUCCION DEL 2-ETILHEXANOL A PARTIR DE ACETALDEHIDO A NIVEL LABORATORIO".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
TAPIA TREJO NORMA GICELA



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
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 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.

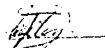
JURADO ASIGNADO.

Presidente.	Prof. GARCÍA SAIZ JOSE MARÍA
Vocal.	Profra. CORNEJO ROJAS ROSA LUZ
Secretario.	Prof. CRUZ GÓMEZ M. JAVIER
1er. Suplente.	Prof. MARAMBIO DENNETT EDUARDO
2do. Suplente.	Prof. GÓMEZ DUEÑAS JUAN

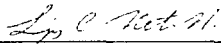
Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio E-212
Edificio E, Facultad de Química, UNAM.


Asesor


Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Supervisor Técnico.


M. en C. Néstor Noé López Castillo.

Sustentante


Tapia Trejo Norma Gicela

AGRADECIMIENTOS:

A DIOS

Por darme vida y salud hasta el día de hoy

A MIS PADRES: Leopoldo y Mercedes.

Por haberme brindado su amor, apoyo y paciencia en todo momento, porque de ustedes tengo el mejor ejemplo que el camino del trabajo y esfuerzo es el único digno de ser tomado, este trabajo es el fruto del esfuerzo conjunto de los tres. Gracias.

A MIS HERMANAS: Gaby y Karla.

Por estar siempre conmigo y darme su cariño.

A MIS TÍOS: José Antonio y Martha.

Por la confianza y ayuda que recibí de ustedes, a lo largo de mi carrera.

A MIS TÍOS: Juan Manuel, José Luis, Alfredo, Gelacio.

Porque su esfuerzo a servido para mí, como ejemplo a seguir para mi superación personal.

Al Dr. Javier Cruz Gómez.

Por su confianza y apoyo en la realización de este trabajo.

A Claudia:

Por el excelente equipo de trabajo que hicimos juntas, y por la amistad que surgió entre nosotras.

A mis compañeros del laboratorio: Nestor, Ana, Claudia, Felipe, Ramón, Misael.

Por el agradable ambiente de trabajo, porque sin ustedes todo habría sido más difícil.

A MI PRIMA: Claudia

Porque juntas iniciamos y concluimos una etapa más de nuestra vida.

A MIS ABUELOS: Gerónimo, Clarita y Tinita.

Por ser la base de esta gran familia.

A MIS AMIGOS: Carmen, Ana, Sandra y Miguel.

Por brindarme su amistad incondicional, y por todas las experiencias y los buenos momentos compartidos.

A LA FACULTAD DE QUÍMICA:

Porque en ella, se siembra el esfuerzo y dedicación que son los valores que nos hacen profesionistas capaces. Y también a todas las personas que conocí en ella.

DEDICATORIAS:

A MIS PADRES: Leopoldo y Mercedes.

Porque gracias a ellos existo y porque con su inmenso cariño, apoyo y confianza me han ayudado a alcanzar una meta más en mi vida, ser profesionista. Este es un regalo más por sus veinticinco años de estar juntos, y darnos ejemplo de unidad, amor y amistad.

A MI HERMANA Karla:

Para que este trabajo sea una motivación que te impulse a seguir siempre adelante.

A MI SOBRINA Galy:

Porque una sonrisa tuya es suficiente para alegrar mi vida.

ÍNDICE

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	4
1. GENERALIDADES	4
1.1. Mecanismo general de las reacciones de condensación de grupos carbonilo	4
1.2. Condensación aldólica	5
1.3. Deshidratación de productos aldólicos	9
1.4. Identificación de productos aldólicos	11
1.5. Empleo de la condensación aldólica en síntesis	12
1.6. Reacciones relacionadas con la condensación aldólica	14
2. ACETALDEHÍDO	15
2.1. Propiedades físicas	16
2.2. Propiedades químicas	17
2.2.1. Descomposición	17
2.2.2. Oxidación	17
2.2.3. Reducción	17
2.3. Producción	17
2.4. Toxicología	18
2.5. Aspectos económicos	18
3. CROTONALDEHÍDO	21
3.1. Propiedades físicas	21
3.2. Producción	22
3.2.1. Proceso batch a baja temperatura para el acetadol	23
3.2.2. Proceso continuo a altas temperaturas	24
3.3. Toxicología	26
4. BUTIRALDEHÍDO	27
4.1. Propiedades físicas	27
4.2. Producción	29
4.2.1. Hidroformilación del propileno	31
4.2.2. Hidrogenación del crotonaldehído	32
4.3. Toxicología	32
5. 2-ETILHEXANOL (2-EH)	34
5.1. Propiedades físicas	34
5.2. Síntesis del 2-EH	38
5.3. Impurezas presentes en el <i>n</i> -butiraldehído	42

5.4. Formación de subproductos durante la aldolización	43
5.5. Formación de subproductos durante la hidrogenación	44
5.6. Producción industrial	47
5.7. Aspectos Económicos	52
6. PLASTIFICANTES	56
6.1. Producción de plastificantes	57
6.2. Polímeros	58
CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	60
1. PRODUCCIÓN DEL CROTONALDEHÍDO	61
1.1. Condensación aldólica del acetaldehído	61
1.2. Deshidratación del aldol obtenido	63
2. PRODUCCIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO	64
2.1. Hidrogenación del crotonaldehído	64
2.1.1. Características del reactor	64
2.1.2. Guía de operación	67
3. PRODUCCIÓN DEL 2-ETIL-2-HEXENAL	69
3.1. Condensación aldólica del butiraldehído	69
3.2. Deshidratación del aldol obtenido	70
4. HIDROGENACIÓN DEL 2-ETIL-2-HEXENAL	71
4.1. Guía de operación	71
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	72
5.1. Aldolización del acetaldehído	72
5.1.1. Efecto del sistema de enfriamiento	72
5.1.2. Efecto de la concentración de la NaOH en la reacción	74
5.1.3. Efecto de la temperatura de reacción	78
5.2. Hidrogenación del crotonaldehído	82
5.2.1. Efecto del catalizador en la reacción de hidrogenación	82
5.3. Aldolización del butiraldehído	88
5.3.1. Efecto de la temperatura en la reacción de aldolización del butiraldehído	88
5.3.2. Separación de los productos de reacción de aldolización del butiraldehído	92
5.4. Hidrogenación del 2-etil-2-hexenal	92
CAPÍTULO IV CONCLUSIONES	98

ÁPENDICE I: Análisis Cromatográfico.

i

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Propiedades físicas del acetaldehído	16
2.2. Productores de acetaldehído en los Estados Unidos en 1989	19
2.3 Plantas petroquímicas en operación de acetaldehído en México	19
2.4 Datos de mercado de México del acetaldehído	20
2.5 Propiedades físicas del crotonaldehído	22
2.6 Proceso a baja temperatura para la producción del acetodol	24
2.7 Proceso continuo a altas temperaturas para la producción de acetodol	25
2.8 Solubilidad de los butiraldehídos en agua y del agua en los butiraldehídos	28
2.9 Propiedades físicas de los butiraldehídos	28
2.10 Mezclas azeotrópicas con butiraldehídos	29
2.11 Irritación en los animales a causa de los butanales	32
2.12 Propiedades físicas y especificaciones de los alcoholes en C ₄	35
2.13 Propiedades físicas del 2-etilhexanol	37
2.14 Balance de materia de varias rutas del 2-etilhexanol	53
2.15 Importación del 2-etilhexanol de 1990 a 1995	54
2.16 Datos de mercado del 2-etilhexanol en México	54
3.1. Aldolización del acetaldehído en baño de hielo	73
3.2. Aldolización del acetaldehído en un baño de una mezcla metanol-agua	73
3.3. Aldolización del acetaldehído con sosa al 5%	75
3.4. Aldolización del acetaldehído con sosa al 10%	75
3.5. Aldolización del acetaldehído con sosa al 15%	76
3.6. Aldolización del acetaldehído con sosa al 20%	76
3.7. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 5°C	78
3.8. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 15°C	79
3.9. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 21 °C	80
3.10. Composición de los catalizadores empleados	82
3.11. Hidrogenaciones con los catalizadores Cu-1152 T y Cu-1890 P	83
3.12. Hidrogenaciones con los catalizadores Cu-1160 P y Cu-1950 P	83
3.13. Resumen de los resultados de las hidrogenaciones	84
3.14. Hidrogenación con un catalizador de Pd/C al 0.5%	84
3.15. Hidrogenación con Pd/C al 5%	85
3.16. Segunda parte de la hidrogenación	86
3.17. Resultados de la hidrogenación con catalizador de Pd/C al 5%	86
3.18. Aldolización del butiraldehído a una temperatura menor de 50°C	89
3.19. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 50°C	89

3.20. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 80°C	90
3.21. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 95°C	90
3.22. Resultados de las variaciones de temperatura en la aldolización del butiraldehído	91
3.23. Resultados de la separación del producto de la aldolización del butiraldehído	92
3.24. Hidrogenación del 2-etil-2-hexenal con Cu-1890 P	93
3.25. Hidrogenación con Pd/C al 5%	93
3.26. Continuación a la hidrogenación anterior	94
3.27. Hidrogenación del 2-etilhexanal con Pt/C al 5% (ESC/AT 21)	95
3.28. Hidrogenación del 2-etilhexanal con Ru/C al 5% (ESC/AT 40)	96
3.29. Continuación de la hidrogenación del 2-etilhexanal con Ru/C al 5%	97

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Condensación catalizada	8
2.2 Proceso a alta temperatura para la producción de acetaldol y crotonaldehído	26
2.3 Rutas de síntesis del 2-etilhexanol	36
2.4 Producción del 2-etilhexanol: representación esquemática de las rutas más usuales	39
2.5 Producción del 2-etilhexanol por la ruta oxo (Ruhchemie/Rhone-Poulenc)	47
2.6 Hidrogenación durante la síntesis del 2-etilhexanol	49
2.7 Producción del 2-etilhexanol vía acetaldol (Gmbll/Rhone-Poulenc/KyowaHakko)	51
2.8 Conversión del 2-etilhexanol por varias rutas	52
3.1 Sistema de reacción de la condensación aldólica del acetaldol	62
3.2 Sistema de destilación	63
3.3 Sistema de reacción para las hidrogenaciones del crotonaldehído y del 2-etil-2-hexenal	66
3.4 Sistema de reacción de la hidrogenación	68
3.5 Sistema de reacción de la condensación aldólica del butiraldehído	70

ÍNDICE DE GRÁFICAS

2.1. Análisis de mercado en México del acetaldol	20
2.2. Análisis de mercado del 2-etilhexanol en México	55
3.1 Efecto de la concentración de NaOH	77
3.2 Efecto de la temperatura de reacción	81
3.3 Resultados de los catalizadores empleados para llevar a cabo las hidrogenaciones	85
3.4. Efecto de la temperatura de reacción para la aldolización del butiraldehído	91

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El reciente auge de la industria del poli-(cloruro de vinilo), PCV, se debe en parte a la disponibilidad de plastificantes de alta calidad a precios relativamente bajos. En la manufactura de estos plastificantes se emplean alcoholes primarios de cadenas largas que están disponibles a precios relativamente bajos

Hoy, el 2-etilhexanol (2-EH) se ha vuelto el principal alcohol para la manufactura de plastificantes aunque otros alcoholes también se utilizan en cantidades significativas

Los plastificantes se emplean principalmente en la industria del PCV, aunque también son importantes para la producción de pinturas, lacas de nitrocelulosa, resinas de dispersión sintética y pigmentos

El ftalato de dibutilo, una de las primeras sustancias en ser utilizadas como plastificante, tiene una volatilidad tan alta que provoca que los productos de PCV se deterioren con el tiempo; por lo que se realizó una investigación para realizar nuevos plastificantes de mejor calidad, no solamente disminuyendo la volatilidad sino también mejorando otras propiedades como son el efecto gel, su estabilidad y la resistencia a la temperatura.

Un nuevo rango de alcoholes se volvió disponible y con eso, sus plastificantes correspondientes, el ftalato de dioctilo (FDO), ftalato de diisooctilo (FDIO) y el ftalato de diisooxnilo (FDIN).

La industria del PCV tiene una capacidad de producción mundial superior a 12 MM ton/año lo que ha provocado una demanda muy grande de plastificantes. La industria de PCV se ha ido incrementando desde los años 60's a una tasa del 10 al 15%.

La versatilidad del PCV y de sus propiedades ha permitido reemplazar metales, vidrio y otras sustancias similares; además se ha vuelto un material clave en la producción de textiles, automóviles e industrias químicas.

El 2-EH es el alcohol utilizado para la producción del FDO (ftalato de diglicilo), por lo que se han diseñado varios métodos para producirlo como son el método de síntesis aldólica via acetaldehído y síntesis oxo.

En este trabajo de investigación se pretende evaluar el método de síntesis aldólica de acetaldehído ya que las materias primas que se utilizan son fácilmente adquiribles y de bajo costo.

En lo que respecta a la producción de alcoholes grado plastificante, que comprende aquellos cuya cadena de carbón contienen de 6 a 11 átomos de este compuesto, como es el del 2-etilhexanol, en México se ha visto limitada, debido al cierre de una empresa líder en el ramo de los alcoholes, por lo que la producción de plastificantes a base de dicho alcohol también ha disminuido.

El objetivo principal de este proyecto es determinar los parámetros y condiciones de operación óptimos (temperatura, presión, catalizadores, etc), en las cuales puede llevarse a cabo la transformación del acetaldehído en productos intermedios y así completar la síntesis del 2-etilhexanol, que actualmente no se produce en México.

El proyecto abarca principalmente 4 etapas de reacción:

1. La producción del crotonaldehído obtenida de la deshidratación de la condensación aldólica del acetaldehído.
2. La producción del butiraldehído por la hidrogenación del crotonaldehído.
3. La producción del 2-etil-2-hexenal obtenida de la deshidratación de la condensación aldólica del butiraldehído.
4. La producción del 2-etilhexanol obtenida de la doble hidrogenación del 2-etil-2-hexenal.

En el presente trabajo se van a discutir los rendimientos y conversiones de cada una de las 4 reacciones involucradas en la síntesis del 2-EH para analizar la posibilidad de que este proceso pueda ser escalado a nivel piloto.

Los resultados que se logren mediante estos procedimientos constituirán una alternativa económica que puede beneficiar a la industria de los plastificantes en México.

El presente trabajo consta de 3 capítulos importantes:

Capítulo II. Marco Teórico. En este capítulo se presenta el resultado de una revisión bibliográfica exhaustiva donde se examinaron las posibles rutas de producción del 2-EH, así como de sus intermediarios.

Capítulo III. Desarrollo Experimental y Resultados. En este capítulo se explica la metodología que se llevó a cabo para realizar las reacciones de aldolización y de hidrogenación, se muestran así mismo las tablas de resultados que se obtuvieron a lo largo de la experimentación.

Capítulo IV. Conclusiones. En este capítulo se indican cuales fueron las mejores condiciones de reacción así como los mejores catalizadores empleados.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

I. GENERALIDADES.

1.1. MECANISMO GENERAL DE LAS REACCIONES DE CONDENSACIÓN DE GRUPOS CARBONILO.¹

Las reacciones de condensación carbonílica o aldólica, ocurren entre dos compuestos que contienen grupos carbonílicos, y en ellas participan una combinación de pasos de adición nucleofílica y de sustitución alfa. Un componente actúa como donador de electrones (nucleófilo) experimentando una adición nucleofílica, mientras que el otro componente actúa como aceptor de electrones (electrófilo), experimentando una sustitución alfa.

Vista del lado del componente donador, una reacción de condensación de carbonilos es simplemente un proceso de sustitución alfa, vista del lado del componente aceptor, es un proceso de adición nucleofílica.

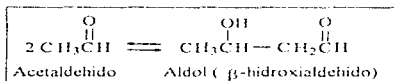
Sin embargo, independientemente de como se vea a la reacción, las condensaciones de carbonilos están entre las reacciones más útiles en química orgánica.

Todas las formas de compuestos carbonílicos intervienen en reacciones de condensación, incluyendo aldehídos, cetonas, ésteres, amidas, anhídridos de ácido, y nitritos.

La naturaleza emplea las reacciones de condensación carbonílica como pasos clave en la biosíntesis de muchos compuestos naturales; los químicos usan las mismas reacciones en el laboratorio.

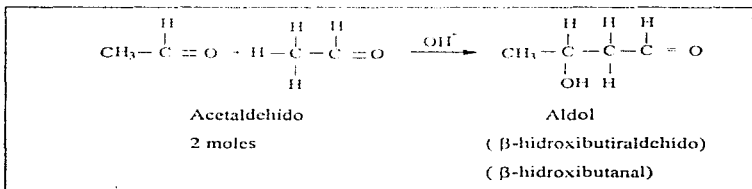
1.2. CONDENSACIÓN ALDÓLICA.^{1,2}

Cuando el acetaldehído se trata con un disolvente hidroxílico y un catalizador básico, como hidróxido de sodio, ocurre una reacción de condensación rápida y reversible. El producto es el β -hidroxialdehído llamado comúnmente aldol (aldehído + alcohol).

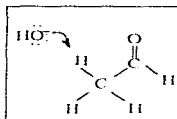


Conocida como reacción aldólica, la dimerización catalizada por una base es una reacción general de todos los aldehídos y cetonas con átomos de hidrógeno α .

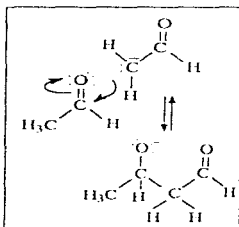
En todos los casos, el producto resulta de una adición de una molécula de aldehído (o cetona) a una segunda, de manera tal que el carbón α de la primera queda unido al carbono carbonílico de la segunda. Por ejemplo:



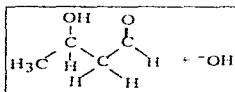
La base sustrae un hidrógeno alfa ácido de una molécula de aldehído, formando un ion enolato estabilizado por resonancia.



El ion enolato siguiente ataca a una segunda molécula de aldehído en una reacción de adición nucleofílica para formar un ion alcóxido como intermediario tetraédrico.



La protonación del alcóxido intermediario forma el aldol como producto neutro y regenera el catalizador básico.



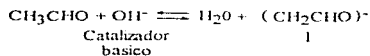
Las reacciones aldólicas son condensaciones carbonílicas típicas. Ocurren por la adición nucleofílica del ion enolato de la molécula donadora al grupo carbonilo de la molécula aceptora, produciendo un intermediario tetraédrico que se protona para formar el alcohol como producto final.

Si el aldehído o la cetona no contienen un hidrógeno α , no puede realizarse una condensación aldólica simple.

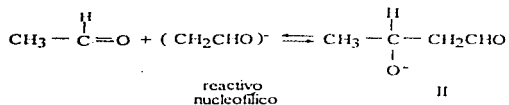
Por ejemplo: sin átomos de hidrógeno α los siguientes compuestos: ArCHO , HCHO , $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, ArCOAr , y ArCOCR_3 en presencia de una sosa diluida no presentan ninguna reacción.

El mecanismo generalmente aceptado para la condensación catalizada por bases comprende los siguientes pasos que se ilustran con el ejemplo del acetaldehído y se observa en la fig. 2.1. El ion hidróxido le arranca un ion hidrógeno (paso 1) al carbono α del aldehído para generar el carbanión (I) que ataca al carbono carbonílico (paso 2), para formar el ion (II), el cual arranca un ion hidrógeno del agua (paso 3) para dar origen al β -hidroxialdehído (III), y se regenera el ion hidróxido.

(1)



(2)



(3)

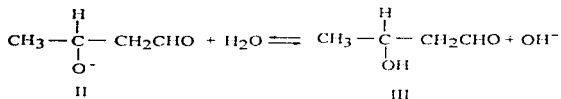


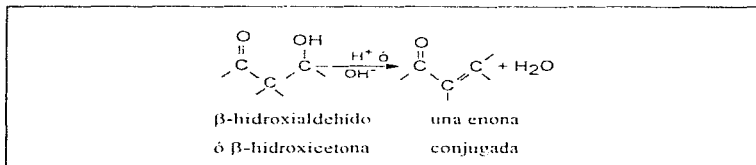
Fig.2.1 Condensación catalizada

En consecuencia, el propósito de este último es la producción del carbanión (I), el cual es el verdadero nucleófilo.

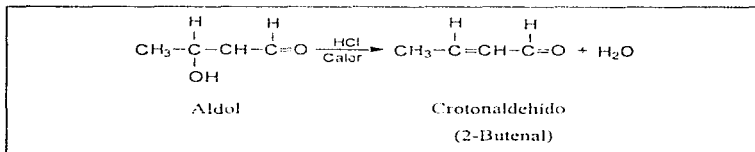
En la condensación aldólica, el grupo carbonilo cumple 2 funciones: proporcionar el enlace no saturado donde se lleva a cabo la adición (paso 2) y dar la acidez suficiente a los hidrógenos α para posibilitar la formación del carbanión (paso 1).

1.3. DESHIDRATACIÓN DE PRODUCTOS ALDÓLICOS.^{1,2}

Las β -hidroxicetonas y los β -hidroxialdehídos que se forman en las reacciones aldólicas pueden deshidratarse fácilmente para producir enonas conjugadas. De hecho, es esta pérdida de agua la que da su nombre a la condensación aldólica, ya que el agua se condensa y sale del seno de la reacción cuando se forma la enona como producto.



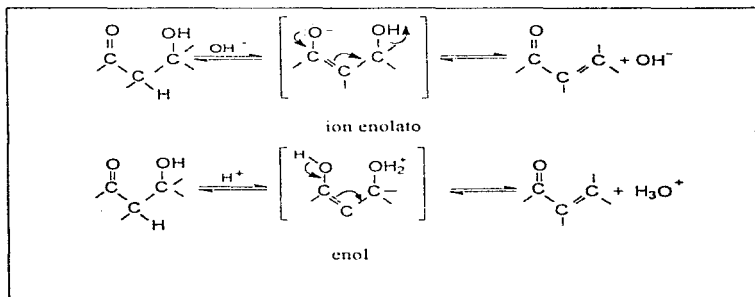
Los productos principales de las condensaciones aldólicas se pueden deshidratar con gran facilidad, tienen el doble enlace carbono-carbono entre los átomos de carbono α y β ejemplos:



La mayoría de los alcoholes son resistentes a la deshidratación por ácidos o bases diluidos, de modo que deben emplearse reactivos potentes como el POCl_3 . Sin embargo, debido a la cercanía del grupo carbonilo, los grupos hidroxilo beta respecto a un grupo carbonilo son especiales. En condiciones básicas se sustrae un

hidrógeno alfa ácido, lo que produce un ion enolato del cual expulsa el ion hidróxido como grupo saliente.

En condiciones ácidas se forma un enol, se protona el grupo hidroxilo y se expulsa el agua.

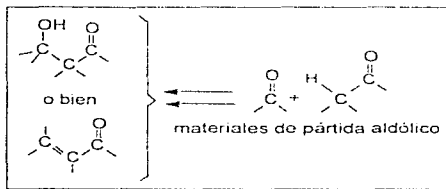


Las condiciones requeridas para efectuar reacciones de deshidratación aldólica, a menudo son sólo un poco más vigorosas, por ejemplo: temperatura un poco más elevada que las necesarias para la dimerización aldólica misma. Como resultado, con frecuencia se obtienen enonas conjugadas directamente de las reacciones aldólicas, y no suelen aislarse los intermediarios β -hidroxicarbonílicos.

1.4. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS ALDÓLICOS.¹

Dependiendo del caso específico y de las condiciones de reacción, las reacciones de condensación aldólica producen β -hidroxicetonas / aldehídos o cetonas / aldehídos α, β insaturados.

Cuando se aprende a pensar a la inversa, es posible predecir cuando puede usarse una reacción aldólica en una síntesis. Siempre que una molécula deseada contenga β -hidroxicetona / aldehído o un grupo funcional enona conjugada, puede provenir de una reacción aldólica:



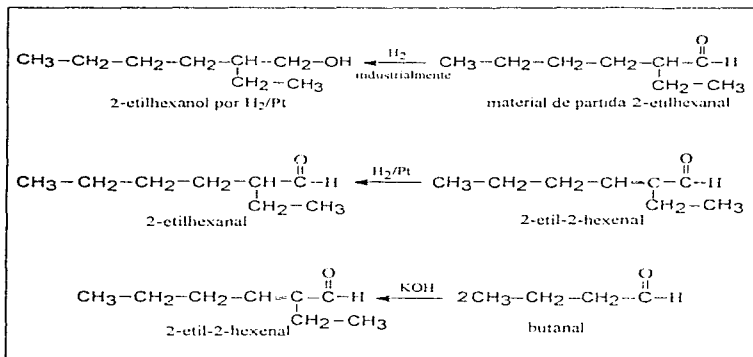
Es posible extender aún más este tipo de razonamiento considerando que pueden ocurrir transformaciones subsecuentes en los productos aldólicos. Así, una cetona saturada puede producirse por la hidrogenación catalítica de una enona.

Un buen ejemplo se encuentra en la producción industrial del 2-etilhexanol, un alcohol que se utiliza en la síntesis de plastificantes.

Aunque a primera vista el 2-etilhexanol tiene poco parecido con un producto aldólico, de hecho se elabora comercialmente a partir del butanal por una reacción aldólica. Trabajando a la inversa, es posible razonar que el 2-etilhexanol puede provenir de la reducción del 2-etilhexanal.

A su vez, el 2-etilhexanal pudo ser elaborado por la hidrogenación catalítica de 2-etil-2-hexenal, que es el producto aldólico de la auto condensación del butanal.

Las reacciones que se muestran a continuación ilustran la secuencia en orden inverso.



1.5. EMPLEO DE LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA EN SÍNTESIS.²

La hidrogenación catalítica de aldehídos y cetonas α, β -no saturados, se lleva a cabo cuando el hidrógeno se adiciona al doble enlace carbono-carbono y al doble enlace carbono-oxígeno. A menudo se efectúa la condensación aldólica con el propósito de preparar alcoholes saturados. Así se prepara, por ejemplo, el alcohol *n*-butílico y el 2-etilhexanol en escala industrial.

Para preparar un alcohol no saturado a partir de un aldehído α, β -no saturado o de una cetona similar, necesitamos un reactivo regioselectivo, o sea, uno que sólo

1.6. REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA.²

Hay un gran número de condensaciones que guardan estrecha relación con la aldólica. Cada una de ellas tiene su nombre propio: *Perkin*, *Knoevenagel*, *Doebner*, *Claisen*, *Dieckmann* y cada una de ellas parece ser distinta de las otras, al menos a primera vista. Sin embargo, un examen más detenido demuestra que, al igual que en la condensación aldólica, cada una de ellas supone un ataque de un carbanión a un grupo carbonílico. En cada caso, este carbanión es generado mucho en la misma forma: la separación de un hidrógeno por una base en posición *alfa* con respecto al carbonilo.

Pueden utilizarse diferentes bases: hidróxido de sodio, etóxido de sodio, acetato de sodio, aminas, y también el grupo carbonilo puede variar con respecto al hidrógeno alfa, como aldehidos, cetonas, anhídridos, ésteres, pero la química es esencialmente igual a la de la condensación aldólica.

2. ACETALDEHÍDO.⁴

El acetaldehído se descubrió en 1774 por Scheele mediante la adición de dióxido de manganeso y ácido sulfúrico en etanol. La estructura del acetaldehído se estableció en 1835 por Liebig gracias a una simple muestra preparada con alcohol etílico oxidado con ácido crómico. La formación del acetaldehído por adición de agua al acetileno fue estudiada por Kutscherow en 1881.

El primer uso del acetaldehído fue durante la primera guerra mundial como materia prima para producir acetona a partir del ácido acético. Éste es un intermediario muy importante en la producción del ácido acético, anhídrido acético, acetato de etilo, ácido peracético, glioxal, alquilaminas y piridinas. Los procesos comerciales para la producción de acetaldehído incluyen a la oxidación o la deshidrogenación del etanol, la adición de agua al acetileno, la oxidación parcial de los hidrocarburos y la oxidación directa del etileno. En 1989, se estimó que 28 compañías que tienen más del 98 % de la producción mundial por año utilizan el proceso Wacker-Hoechst, que es la oxidación directa del etileno.

El acetaldehído es un producto intermedio en la fermentación, que se reduce inmediatamente a etanol. Puede llegar a formar bebidas alcohólicas después de ser expuesto al aire.

El acetaldehído se usará como materia prima para producción del crotonaldehído el cual es un intermediario dentro de la síntesis total para la producción del 2-etilhexanol.

2.1. PROPIEDADES FÍSICAS.^{4,5}

El acetaldehído es incoloro, de olor sofocante y parecido a frutas cuando se encuentra en concentraciones diluidas. Sus propiedades físicas se dan en la tabla 2.1. El acetaldehído es miscible en todas sus proporciones con agua y más comúnmente con solventes orgánicos como son: acetona, benceno, alcohol etílico, gasolina, tolueno, xileno y ácido acético.

Tabla 2.1. Propiedades físicas del acetaldehído.

Propiedades	Valores
Peso Molecular	44.053
Punto de Fusión, °C	-123.5
Punto de Ebullición a 1 atm °C	20.16
Densidad, g/ml d ₄ ²⁰	0.8045
Coefficiente de Expansión por °C (0-30°C)	0.00169
Índice de Refracción, n _D ²⁰	1.33113
Densidad del vapor (aire=1)	1.52
Tensión Superficial a 20°C(dina/cm)	21.2
Viscosidad absoluta a 20°C (cP)	0.02456
Calor específico a 15°C, (J/gK)	2.18
$\alpha = C_p/C_v$ a 30°C y 1 atm.	1.145
Calor Latente de Fusión, kJ/mol	3.24
Calor Latente de Vaporización kJ/mol	25.71
Calor de Solución en Agua a 0°C (kJ/mol)	-8.20
Calor de Combustión del liq. a P=cte, kJ/mol	12867.9
Calor de Formación a 273 K (kJ/mol)	-165.48
Energía Libre de Formación a 273 K (kJ/mol)	-136.40
Temperatura Crítica, °C	181.5
Presión Crítica, MPa.	6.40
Momento Dipolar, Cm	$8.97 \cdot 10^{-30}$
Constante de disociación a 0°C, K _a	$0.7 \cdot 10^{-14}$
Punto de ignición °C	-38
Temperatura de Ignición en Aire °C	165
Limites Explosivos de mezclas con aire, %vol. de acetaldehído	4.5-60.5

2.2. PROPIEDADES QUÍMICAS.⁴

El acetaldehído es un compuesto reactivo que exhibe la reactividad en general de los aldehídos. El acetaldehído puede llevar a cabo numerosas reacciones de condensación, polimerización y adición; bajo condiciones específicas, el oxígeno o alguno de los otros hidrógenos pueden ser reemplazados.

2.2.1. DESCOMPOSICIÓN.⁴

El acetaldehído se descompone a una temperaturas en los alrededores de 400°C, formando principalmente metano y monóxido de carbono. La energía de activación de la reacción de pirólisis es 97.7 kJ/mol.

2.2.2. OXIDACIÓN.⁴

El acetaldehído es generalmente oxidado con oxígeno, o con aire para formar ácido acético, anhídrido acético y ácido peracético. Los productos principales dependen de las condiciones de reacción. El ácido acético puede ser producido comercialmente por oxidación en fase líquida del acetaldehído a 65°C utilizando acetato de cobalto disuelto en ácido acético como catalizador.

2.2.3. REDUCCIÓN.⁴

El acetaldehído comúnmente se reduce a etanol. Los catalizadores utilizados durante la hidrogenación del acetaldehído en fase vapor son óxido de cobre y óxido de níquel. La cinética de la hidrogenación del acetaldehído ha sido muy estudiada.

2.3. PRODUCCIÓN.^{4,5}

Desde 1960, la oxidación en fase líquida del etileno ha sido el proceso elegido para la producción del acetaldehído. Aunque, aún se utilizan algunas producciones comerciales utilizando la oxidación parcial del alcohol etílico y la

hidratación del acetileno. Los precios de los procesos dependen del precio de la materia prima. El acetileno también puede formarse como subproducto de la oxidación de butano a altas temperaturas. Más recientemente se ha desarrollado un catalizador de rodio que se utiliza en el proceso del acetaldehído a partir de gas de síntesis con alcohol etílico y ácido acético.

2.4. TOXICOLOGÍA.⁵

El acetaldehído puede llegar a paralizar los músculos respiratorios, causando pánico. Tiene una acción narcótica que impide toser, causa irritación en los ojos y en las membranas mucosas y acelera el ritmo cardíaco. Cuando se respira en altas concentraciones, causa dolor de cabeza y malestar en la garganta. Las soluciones de dióxido de carbono en acetaldehído son particularmente perjudiciales ya que el olor del acetaldehído se incrementa debido a el dióxido de carbono. La exposición larga puede causar un decremento en los glóbulos rojos y blancos. En las operaciones industriales no existe peligro en manejar el acetaldehído tomando ciertas precauciones. Las mezclas de los vapores del acetaldehído y del aire son inflamables. Existe la posibilidad de explotar si las concentraciones de aldehído y del oxígeno alcanzan el 4 y 9 % respectivamente

2.5. ASPECTOS ECONÓMICOS.^{5,20}

La producción del acetaldehído ha ido evolucionando desde su primera producción industrial. En un principio el aumento de los costos del etileno hicieron que la materia prima fuera poco atractiva económicamente. Posteriormente los dos procesos Wacker-Hoechst GmbH para la oxidación del etileno empezaron a ser operaciones comerciales. Alrededor de 1968 la mayor parte del acetaldehído fue producido por la oxidación directa del etileno utilizando el proceso Wacker. La Unión Carbide discontinuó su producción anual de 90,700 toneladas de

acetaldehído a partir de etanol en 1977. El porcentaje de etanol consumido para la producción de acetaldehído fue del 20 % en 1971 y de 0 % en 1984. La producción de acetaldehído va unido a la demanda del ácido acético, anhídrido acético, acetato de celulosa, resinas de acetato vinílico, piridina sintética, ácido tereftálico y ácido peracético. En 1976 la demanda del ácido acético representó el 60 % de la producción de acetaldehído. Esa demanda ha disminuido ya que los precios de la materia prima han aumentado por lo que se ha utilizado la carbonilación del metanol para su producción. Las capacidades de la producción de acetaldehído en los Estados Unidos se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Productores de acetaldehído en los Estados Unidos en 1989.

Productores, lugar	Capacidad, 10 ⁶ t/año
Hoechst-Celanese, Bay City, Tex	217
Texas Eastman Co., Longview, Tex.	226

A continuación se resumen en las tablas 2.3 y 2.4 las plantas petroquímicas de acetaldehído en operación en México y su capacidad, así como los datos de mercado en el país de dicho producto. Como podemos observar en la gráfica 2.1 a partir de 1993, la producción del acetaldehído ha sido mayor que el consumo aparente, lo que nos indica que hay materia prima disponible para desarrollar cualquier proyecto o proceso en el cual intervenga dicho producto.

Tabla 2.3. Plantas Petroquímicas en operación de acetaldehído en México:

Producto	Capacidad Nominal Ton/año	Ubicación	Año de inicio de operación
Acetaldehído	150,000	Morelos, Ver.	1990
Acetaldehído	100,400	La Cangrejera, Ver.	1980
Acetaldehído	44,000	Pajaritos, Ver.	1968

Tabla 2.4. Datos de mercado en México del acetaldehído.

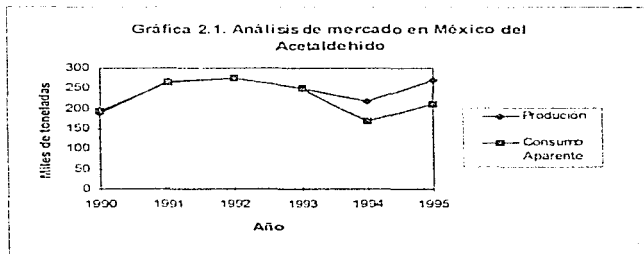
Toneladas/año	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Producción	190,482	267,689	274,936	252,000	219,000	270,822
Importación	3,460	181	21	32	51	48
Exportación	0	3,460	2	0	48,844	60,272
C. Aparente	193,942	264,410	274,955	252,032	170,207	210,598
Incto. C.A. %	7.7	36.3	4.0	-8.3	-32.5	23.7
Cap. Instalada	294,000	294,000	294,000	294,000	294,000	294,000

1) Productor: PEMEX

2) En diciembre de 1990, arrancó la planta de acetaldehído del complejo Morelos, Ver. de 150,000.

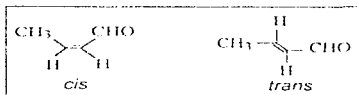
3) Los datos están en toneladas/año.

4) Incto. C.A. %: Incremento de la capacidad instalada.



3. CROTONALDEHÍDO.⁵

El crotonaldehído, 2-butenal, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, tiene un peso molecular de 70.09, es un líquido incoloro con propiedades muy irritantes, por lo que se detecta muy fácilmente. Sus vapores lacrimógenos lo hacen un producto peligroso. El crotonaldehído existe de dos formas isoméricas, *cis*-crotonaldehído y *trans*-crotonaldehído. El crotonaldehído comercial esta formado por los dos isómeros pero contiene menos del 5% del isómero *cis*.



El crotonaldehído fue descubierto por A. Lieben y su estructura fue sugerida por A. Kekulé.

3.1. PROPIEDADES FÍSICAS.³

La tabla 2.5 proporciona algunas propiedades físicas del crotonaldehído. Debido a su doble enlace y a su grupo aldehído, el crotonaldehído es muy reactivo. La contaminación con ácidos fuertes o con productos alcalinos pueden inducir reacciones de condensación muy exotérmicas.

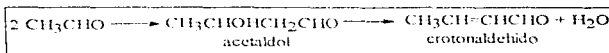
El agua y la hidroquinona inhiben la oxidación y la formación de resina. Cuando el crotonaldehído se expone a ácidos fuertes, éste forma un dímero llamado dicrotonaldehído (5,6-dihidro-2,6 dimetil-2H-piran-3-carboxaldehído).

Tabla 2.5. Propiedades físicas del crotonaldehído.

Punto de ebullición	102.2°C
Punto de fusión	-69.0 °C
Densidad d_4^{20}	0.852
Índice de refracción n_D^{20}	1.4384
Capacidad de combustión	2268 KJ/mol
Calor de vaporización	515 J/g
Azeótropos crotonaldehído-agua	24.8 %W de agua
<i>p. eb.</i>	84 °C
Capacidad de vaporización	515 J/g
Calor específico	13 J/g
Solubilidad en agua (20°C)	18.1 g/100g
(5°C)	19.2 g/100g
Solubilidad del agua en el crotonaldehído (20°C)	9.5g/100g
(5°C)	8.0 g/100g
Limites explosivos en aire	
el más bajo	2.1 % vol.
el más alto	15.5 % vol.

3.2. PRODUCCIÓN.⁵

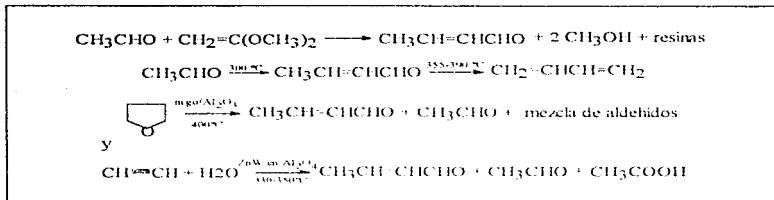
El método más utilizado para la síntesis del crotonaldehído es la condensación aldólica del acetaldehído, seguida por una deshidratación.



La constante de equilibrio para esta reacción es:

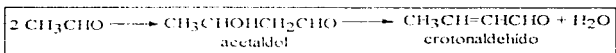
$K = \text{crotonaldehído/acetaldehído}$, es superior o igual a 0.61 a 40-50 °C.

Otras reacciones para producir crotonaldehído son:



Estudios previos se concentraron en utilizar diferentes tipos de catalizadores y condiciones específicas para la reacción

La síntesis del crotonaldehído partiendo del proceso de aldolización del acetaldehído fue descubierto desde 1872



Clásicamente, el crotonaldehído se ha producido a bajas temperaturas (de 10 a 25 °C) en presencia de un catalizador alcalino. Este proceso es generalmente un proceso batch, por lo que si la demanda del crotonaldehído aumenta entonces este se produce a altas temperaturas (20 a 50 °C) en un proceso continuo que puede ser operado utilizando agua de enfriamiento ya que no es necesario un sistema de refrigeración.

3.2.1. PROCESO BATCH A BAJA TEMPERATURA PARA EL ACETALDOL.³

El proceso a baja temperatura descrito en la tabla 2.6 debe operarse por una alimentación moderada del acetaldehído, que es previamente neutralizada con hidróxido de sodio diluido, en un reactor batch. Simultáneamente, el hidróxido de

sodio diluido se alimenta continuamente al reactor de modo de mantener una concentración de hidróxido de sodio a no más de 0.1 % en peso de la mezcla.

La reacción se debe mantener, preferentemente entre 10 y 12 °C, utilizando, bombas para la recirculación de agua de enfriamiento. El tiempo de contacto varía entre 2 y 4 horas que son suficientes para que se lleve a cabo la reacción. Aunque en algunos sistemas se deja reposar la mezcla en un tanque para obtener una conversión adicional. Después de la reacción, el catalizador de hidróxido de sodio se neutraliza utilizando un ácido débil como el ácido acético, y el producto aldol crudo se vuelve a hacer reaccionar para obtener el crotonaldehído (el siguiente paso se describe posteriormente). La conversión del acetaldehído en acetaldol es de 60% con una eficiencia de 96% basada en la cantidad de acetaldehído alimentado.

Tabla 2.6. Proceso a baja temperatura para la producción de acetaldol.

Reactor	Por cangas, de acero inoxidable con recirculación
Catalizador %	0.1-0.3 NaOH
Temperatura, °C	10-25
Tiempo de contacto, h	2-4
Presión	atmosférica
Neutralización	ácido débil (ácido acético) etc.

3.2.2. PROCESO CONTINUO A ALTAS TEMPERATURAS.³

El proceso a alta temperatura descrito en la tabla 2.7 es esencialmente producido por Farbwerke Hoeschst y por Les Usines de Melle, y se representa en la fig. 2.2.

El acetaldehído que está presente y que ha sido neutralizado con ácido acético, es alimentado continuamente a un intercambiador de calor. El catalizador es hidróxido de sodio acuoso muy diluido se alimenta la línea de recirculación para poder mantener

la concentración de hidróxido de sodio en la reacción entre 0.02 y 0.10 % en peso. El reactor se enfría utilizando una circulación de agua de enfriamiento para mantener la temperatura entre 20 y 50 °C. Dependiendo del tamaño y del diseño del reactor, se tiene un tiempo de contacto desde 6 a 30 minutos.

Tabla 2.7. Proceso continuo a altas temperaturas para la producción de acetaldol.

Reactor	Tubular en acero inoxidable continuo y con intercambiador de calor y recirculación
Catalizador %	0.02 - 0.10 NaOH
Temperatura °C	20 - 50
Tiempo de contacto, min	6 - 30
Presión	atmosférica
Neutralización	ácido débil diluido (ác. acético)
Conversión de acetaldehído alimentado %	35 - 50
Eficiencia basada en acetaldehído %	93 - 96

El producto crudo (el acetaldol), se separa continuamente del acetaldehído y del agua que es tratada con ácido acético diluido para neutralizar al catalizador alcalino y el producto neutralizado se utiliza subsecuentemente en la producción continua o semi batch del crotonaldehído. La conversión del acetaldehído al acetaldol es de 35 a 50 % y la eficiencia es de 93 a 96 % basada en la alimentación de acetaldehído.

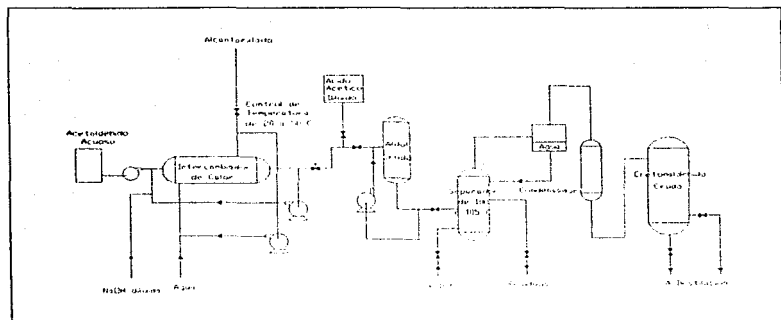


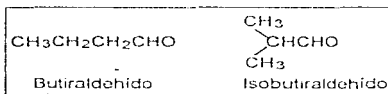
Fig. 2.2. Proceso a alta temperatura para la producción del acetol y crotonaldehído.

3.3. TOXICOLOGÍA.⁵

El crotonaldehído es un líquido altamente tóxico, que provoca irritación de la nariz, de la faringe y de la laringe. Las propiedades bioquímicas del crotonaldehído y sus derivados han sido objeto de varios estudios. Por ejemplo, el crotonaldehído ha sido utilizado para eliminar algunos virus en las plantas. El crotonaldehído no es manejable debido a sus propiedades lacrimógenas. En caso de contacto con la piel y los ojos estos se deben lavar inmediatamente con mucha agua al menos durante 15 minutos, y en el caso de que el contacto haya sido con los ojos se requiere también de atención médica.

4. BUTIRALDEHÍDO.⁵

Los butanales son aldehídos alifáticos con fórmula molecular, C_4H_8O . Existen dos isómeros: el de cadena lineal butiraldehído (butanal) y el de cadena ramificada isobutiraldehído (también denominado como 2-metilpropanal o dimetilacetaldehído).



Ambos aldehídos han sido encontrados en pequeñas cantidades en varios aceites esenciales, en las plantas, así como en la destilación de varios productos naturales. Ambos, el butiraldehído y el isobutiraldehído son productos intermedios en un gran número de síntesis químicas, casi todas llevan a la formación de compuestos de 4 a 8 átomos de carbono

La producción anual mundial del butiraldehído es de varios millones de toneladas; la producción a escala industrial se realiza exclusivamente por hidroformilación (síntesis oxo).

4.1. PROPIEDADES FÍSICAS.⁵

El *n*-butiraldehído y el isobutiraldehído son incoloros, y flamables con un olor penetrante. Sus vapores tienen un efecto narcótico e irritan las membranas mucosas. Ambos isómeros son miscibles con solventes orgánicos, como los alcoholes, ésteres y el benceno. Las solubilidades de los butiraldehídos en agua están dadas en la tabla 2.8.

Las propiedades físicas más importantes de los butiraldehídos están reunidas en la tabla 2.9 y la tabla 2.10 da la composición de algunos azeótropos binarios y terciarios.

Tabla 2.8. Solubilidad de los butiraldehídos en agua y del agua en los butiraldehídos.

Temperatura (°C)	Aldehído en agua		Agua en aldehído	
	Butiraldehído	Isobutiraldehído	Butiraldehído	Isobutiraldehído
0	9.8	9.3	3.2	2.1
10	8.6	7.8	2.8	2.0
20	7.6	6.7	2.6	1.9
30	6.8	5.8	2.4	1.9
40	6.1	5.0	2.4	2.0
50			2.4	2.1

NOTA: fracción en masa (%)

Tabla 2.9 Propiedades físicas de los butiraldehídos.

	Butiraldehído	Isobutiraldehído
Punto de fusión, °C	-97	-66
Punto de ebullición, °C	74.8	64
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.803	0.788
Índice de refracción, n_D	1.3805	1.3730
Viscosidad a 20°C, mPa s	0.45	0.45
Capacidad calorífica a 25-30°C, Jg ⁻¹ K ⁻¹	2.123	2.544
Calor de vaporización en el punto de ebullición, J/g	436	409
Calor de combustión, KJ/mol	-2478.7	-2510
Presión crítica, MPa	4.06	ca.4.3.
Densidad crítica, g/cm ³	0.259	
Temperatura crítica, °C	248	ca.267
Tensión superficial a 20°C, mN/m	24.6	24
Constante dieléctrica a 20°C	14.9	13.5
Presión de vapor a 20°C, KPa	12	17
Momento dipolar (vapor)	2.72	
Coefficiente de expansión a 20-30°C, K ⁻¹	0.0013	0.0014

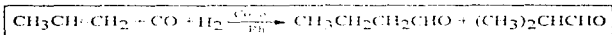
Tabla 2.10. Mezclas azeotrópicas con butiraldehdos.

Compuesto A	Compuesto B	Compuesto C	Punto de ebullición del azeótropo, °C	Concentración de B (C) en el azeótropo, W%
Butiraldehido	etanol		70.7	60.6
Butiraldehido	agua		68	8.8
Butiraldehido	hexano		60	7.4
Butiraldehido	etanol	agua	67.2	11(9)
Isobutiraldehido	agua		60.5	6.0

4.2. PRODUCCIÓN.^{4,5}

La primera ruta comercial para la producción del *n*-butiraldehido fue un proceso multietapas tomando como materia prima el etanol, que fue consecutivamente hidrogenado en acetaldehido y posteriormente condensado en crotonaldehido y reducido a butiraldehido.

En 1960 la producción del *n*-butiraldehido (e isobutiraldehido) en Europa y en Estados Unidos cambió su ruta de obtención de condensación aldólica de acetaldehido al de la reacción oxo con propileno.



En la primera modificación del proceso oxo se empleó cobalto hidrocarbonilado, $\text{HC}_6(\text{CO})_4$, como catalizador. La reacción se llevó a cabo en fase líquida a una temperatura de 130-160°C y una presión de 10-20 Mpa (1450-2900 Psi) para dar una conversión de *n*- e isobutiraldehido de 2:1 a 4:1. El derivado más importante es el 2-etilhexanol por lo que es muy importante tener una mayor conversión a *n*-butiraldehido.

A mediados de los 70's, un proceso que utilizó un catalizador complejo de rodio, fue comercializado por la Unión Carbide. Esa tecnología, subsecuentemente patentada en todo el mundo por Unión Carbide y Davy McKee, opera a bajas temperaturas, 80-120 °C y a bajas presiones, 0.7-3 Mpa (100-450 Psi) y da una relación de isómeros *n*/iso de 8:1 a 12:1. Las ventajas del proceso con rodio para producir butanales a bajas temperaturas y presiones operables, es la alta eficiencia del isómero normal y la baja formación de subproductos. El producto butanal se separa continuamente por evaporación del catalizador no volátil, un procedimiento ventajoso distinto sobre la reacción oxo con cobalto a alta presión. Ésta última necesita de una separación continua y da una regeneración del catalizador volátil de cobalto hidrocarbonilado, que redestila con el producto butanal. El catalizador de rodio, que es aproximadamente 1000 veces más eficiente que el catalizador de cobalto hidrocarbonilado, requiere relativamente pequeñas cantidades de rodio para tener conversiones en la reacción a nivel comercial.

A mediados de los 80's, la empresa Ruhchemie (hoy Hoechst) convirtió su capacidad oxo con el empleo de un proceso catalizado por rodio soluble en agua. La tecnología fue desarrollada junto con Rhone-Poulenc. La separación del producto en este proceso es por decantación. Las relaciones obtenidas del isómero de *n* a isobutiraldehído es de 20:1.

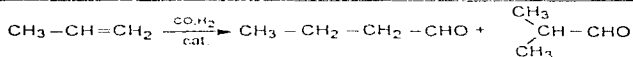
La industria Mitsubishi Chemical utiliza un catalizador de rodio a presión intermedia en el proceso en algunas plantas que operan a 90-120 °C y 5-10 Mpa (725-1450 Psi) y da una relación de isómeros de 4:1.

El proceso para la manufactura de los butiraldehídos es la hidroformilación (síntesis oxo) del propileno. La hidrogenación del crotonaldehído preparado por la aldolización del acetaldehído o la deshidrogenación de butanoles juegan solo un papel subordinado.

4.2.1. HIDROFORMILACIÓN DEL PROPILENO.⁵

En el proceso de hidroformilación descubierto por OTTO ROELLEN en Ruhrchemie en 1938, las olefinas reaccionan en fase gas (una mezcla equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno) en presencia de catalizadores para formar aldehídos con un átomo más de carbono. Los metales de transición que tienen como fórmula $\text{HM}(\text{CO})_4$ (M Co, Rh, Ru) se utilizan como catalizadores y son normalmente utilizados en fase homogénea. En una escala industrial, la hidroformilación se lleva a cabo en un rango de temperatura de 90-180 °C y de presión de 2.5 - 35 Mpa (25-350 bar).

Básicamente todas las olefinas, diolefinas etc, pueden ser utilizadas como materia prima. En una escala industrial las olefinas de C_2 (etileno) a C_{18} son más utilizadas. El propileno ha ganado una importancia muy particular, ya que es convertido en una mezcla de *n*- e isobutiraldehído en un primer paso en una reacción.

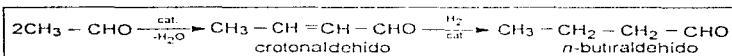


Dependiendo del catalizador de la síntesis oxo, de las condiciones de reacción y de las variables del proceso, la proporción en las mezclas de la reacción obtenidas son de 1:1 de *n*- a isobutiraldehído hasta de 20:1. La determinación de las variables en la síntesis oxo dependen esencialmente del uso que se les dé a los butiraldehídos. Además de la formación de los aldehídos, que constituye aproximadamente un 90 a 98%, también hay formación de subproductos y productos secundarios como son: butanoles, dímeros de aldehídos, trimeros, y productos de condensación. Es por eso que la producción mundial de *n*- e isobutiraldehído ($4 \cdot 10^6$ ton/año) se obtiene por hidroformilación de propileno. Aproximadamente $3,2 \cdot 10^7$ ton/año son *n*-

butiraldehído y $0.8 \cdot 10^6$ ton/año son isobutiraldehído. En las plantas de gran escala como son BASF, CWH, Ruhrchemie, o UCC tiene una producción anual de 200-300 mil ton.

4.2.2. HIDROGENACIÓN DEL CROTONALDEHÍDO.⁵

Antes de que se conociera y se explotara comercialmente la síntesis oxo, la reacción llevaba la siguiente secuencia: crotonaldehído-hidrogenación-*n*-butiraldehído. Esta era la mejor manera de obtener *n*-butiraldehído.



4.3. TOXICOLOGÍA.⁵

Las pruebas hechas al *n*-butiraldehído dieron como resultado ciertos aspectos fisiológicos adversos ya que no existe peligro para la salud en las plantas que lo producen. Ambos aldehídos poseen un olor picante y penetrante. Sus vapores así como los líquidos pueden provocar irritación en la piel, los ojos y órganos respiratorios a causa de la rápida oxidación de los ácidos en contacto con el aire. La toxicología reportada para animales y los valores de irritaciones de los butanatos se demuestran en la tabla 2.11.

Tabla 2.11. Irritación en los animales a causa de los butanatos.

	<i>n</i> -Butiraldehído	isobutiraldehído
LD ₅₀ , oral, Ratas	5.9 mL/Kg	1.6-3.7 mL/Kg
LD ₅₀ , dermal, conejos	1.26 mL/Kg	7.13 mL/Kg
Inhalación, ratas	4h LC ₅₀ =16-400 ppm	8000 ppm
Irritación primaria, conejos	grado 2	grado 1
Daño en los ojos, conejos	grado 5	grado 5

La demanda biológica de oxígeno (DBO) para ambos butanales es 1.63 peso de O₂/peso de muestra por 5 días. La clasificación en cuanto a riesgo para ambos aldehídos son 1. salud (azul) 2. inflamabilidad (rojo) y 3. reactividad (amarillo) 0. De acuerdo con esta clasificación, estos aldehídos son peligrosos a la salud, estables e inflamables.

5. 2-ETIL-1-HEXANOL.³

El 2-etil-1-hexanol (2-EH) se encuentra en un rango ubicado después de los alcoholes más ligeros (del metanol al butanol) y es considerado como el alcohol sintético cuantitativamente más importante. Más de 2 millones de toneladas/año de 2-EH son producidas en el mundo entero, lo cual corresponde al 40% del total de la producción a la síntesis oxo

5.1. PROPIEDADES FÍSICAS.³

El 2-EH se utiliza como componente de alcohol en la producción de ésteres plastificantes. En la tabla 2.12 se resumen las propiedades físicas de varios alcoholes e indica porque el 2-EH (alcohol C₈), es superior a otros alcoholes del mismo rango.

Las especificaciones publicadas por varios productores relacionadas a sus alcoholes C₈ varían mucho comparadas con las del 2-EH. Esto también se aplica particularmente a propiedades importantes (para la aplicación tecnológica) como la viscosidad (esta variación se incrementa drásticamente en la esterificación con ácidos carboxílicos), la presión de vapor, la evaporación, etc.

En suma, el 2-EH es el alcohol plastificante más importante que ha sido producido a partir de 1930 y que ha experimentado cambios en las formas de producción. Esta alteración permite al 2-EH volverse aún más importante. Casualmente, ambas materias primas, la inicial (acetileno) y la petroquímica (propileno) que disminuye el número de pasos en el proceso dan lugar a los mismos subproductos, ver la figura 2.3.

Tabla 2.12. Propiedades físicas y especificaciones de los alcoholes en C₈.

Propiedad	2-Etilhexanol		Isooctanol	Alcoholes	
	Prop. Físicas	Esp.	Esp.	C ₇ -C ₉	Esp.
Contenido % wt	-	>99	>99	>99	
Intervalo de ebullición (°C) a 760 torr	184.8	183.5-185	184-190	165-190	
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	0.8323	0.832-0.835	0.830-0.836	0.829-0.834	
Índice de refracción n _D ²⁰	1.4317	1.431-1.433	1.429-1.433	1.428-1.431	
Color Hazen (APHA)	-	<10	<10	<10	
Contenido de agua (% wt)	-	<0.1	<0.15	<0.2	
Número de ácido (mg KOH/g)	-	<0.1	<0.1	<0.1	
Número de carboxilo (mg KOH/g)	-	<0.2	<0.2	<0.2	
Punto de derrame (°C)	-	-72	<-60		
Viscosidad a 20°C (mPa*s) (cP)	≈10 9.8	9.5-11	10-11.5		
Presión de vapor a 20°C (mbar)	<0.5				
Evaporación (% wt)	18		≈14		
Solubilidad en agua a 20°C (% wt)	0.07		<0.1		
Absorción de agua (% wt)	2.7		3.5		
Tensión superficial a 20°C (mN/m)	25				
Constante dieléctrica a 20°C	7.7		10.1		
Punto de flama (°C)	74-80		75		
Temperatura de ignición (°C)	250		290		

Consecuentemente, aproximadamente más del 95 % de la producción del 2-EH se basa en el propileno. Esta situación podría cambiar si el acetaldehído (proveniente del etanol) mediante un proceso de fermentación o de homología del metanol fuese rentable.

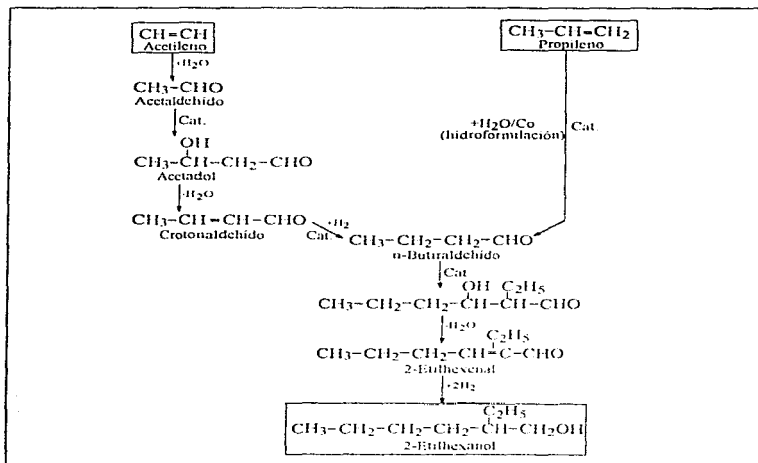


Fig. 2.3. Rutas de síntesis del 2-Etilhexanol.

El 2-EH es un líquido incoloro que posee un olor característico. Este alcohol forma una mezcla incolora con otros alcoholes y varios líquidos orgánicos. Mientras la solubilidad del agua es de 0.07 % en peso a 20 °C, el 2-EH puede disolverse más del 2.7 % en peso en el agua. En la tabla 2.13 se resumen otras propiedades físicas del 2-EH incluyendo datos de seguridad.

Tabla 2.13. Propiedades físicas del 2-Etilhexanol.

Propiedad	Unidad y especificación	Valor
Presión de vapor	mmHg 10	a 78.7°C
	mmHg 20	a 90.8
	mmHg 40	a 104.6
	mmHg 60	a 113.5
	mmHg 100	a 125.5
	mmHg 200	a 143.5
	mmHg 400	a 164.2
	mmHg 760	a 184.8
Peso molecular	g/mol	130.22
Calor de vaporización	kcal/mol	12.1
Densidad relativa d 20/4	a 10°C	0.8396
	a 15°C	0.8359
	a 20°C	0.8323
	a 25°C	0.8286
	a 30°C	0.8247
	a 50°C	0.8100
Índice de refracción n_D	a 10°C	1.4356
	a 15°C	1.4337
	a 20°C	1.4317
	a 25°C	1.4298
	a 30°C	1.4278
	a 50 °C	1.4199
Capacidad calorífica Cp	cal/g*grad	
	a 0°C	0.53
	a 20°C	0.56
	a 50°C	0.60
	a 80°C	0.64
Límite de explosión en Aire (760 torr/150°C)	Límite bajo	1.048 % vol.
	Límite alto	8.53 % vol.

Aunque el 2-EH ha sido comercialmente producido durante un largo periodo, nunca se ha presentado algún problema con el proceso. Los siguientes datos de toxicología fueron recabados de la literatura:

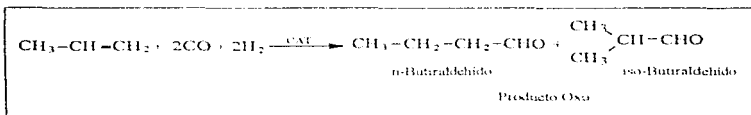
LD ₅₀	Musculo oral	3200 mg/Kg.
LD ₅₀	Musculo oral	3200 mg/Kg.
LD ₅₀	Piel de conejo	2380 mg/Kg.

La inhalación tiene toxicidad baja (no existe muerte hasta después de una exposición de 235 ppm de 6 horas en el aire para ratas). El ATR (Grado de toxicidad acuático) LC₅₀ es 200 mg/Kg después de 5 horas. Medidas especiales no son necesarias con el 2-EH, sólo se recomienda utilizar lentes y guantes protectores. La aplicación de éste en la industria cosmética no es recomendable.

5.2. SÍNTESIS DEL 2-ETIL-1-HEXANOL.^{3,7}

Los caminos industriales más importantes para la síntesis del 2-EH se muestran en la fig. 2.4 y son: A→F→N Ruta acetaldehído, B→C→G→N Ruta oxo, B→M Proceso Aldox, y finalmente la variante Shell B→I.

La ruta sintética más importante, que representa el 95 % de la producción del 2-EH se basa en el propileno (ruta B→C→G) convirtiéndose en un producto oxo.



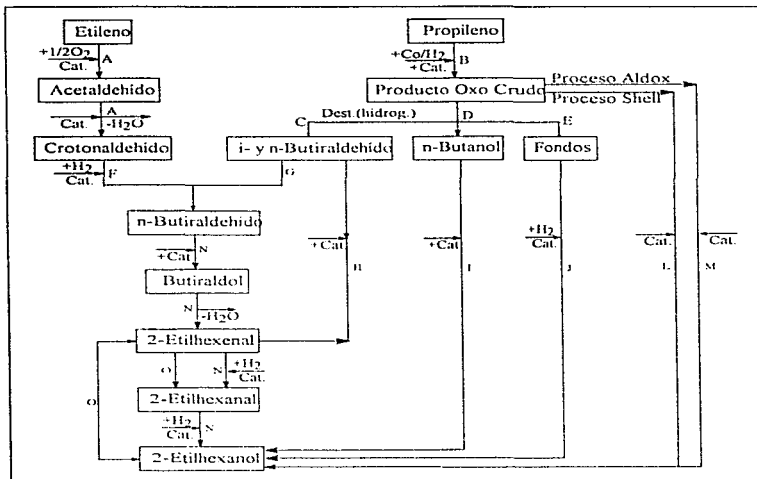
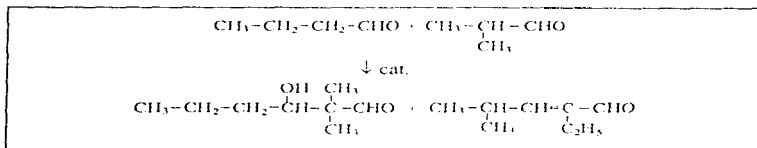


Figura 2.4. Producción del 2-EH: representación esquemática de las rutas más usuales.

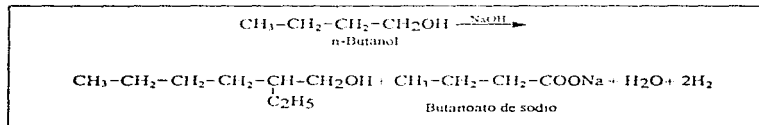
El producto oxo es una mezcla de hidroformilación del propileno (*n*- e iso-butiraldehído) con sus subproductos (*n*- e iso-butanol). El componente individual de la mezcla puede ser obtenido posteriormente por destilación. El *n*-butiraldehído que se obtiene de la aldolización/erotonización del acetaldehído (producto secundario del etileno) es el compuesto de unión de ambas rutas y a partir de éste el seguimiento para producir el 2-etilhexanol es el mismo, ver ruta A→F.

El componente *n*- de la mezcla del *n*- e iso-butiraldehído puede ser convertido selectivamente en 2-etilhexenal y posteriormente procesado para formar 2-EH, ver ruta H. Dada la presencia del iso-butiraldehído y la indeseada formación del isómero *n*/iso e iso/iso aldeos la calidad del 2-EH obtenido es inferior que la del producto obtenido directamente del *n*-butiraldehído puro.



Esto también se aplica a rutas sintéticas alternativas. El proceso de aldolización de ESSO, es un caso en donde se adicionan los co-catalizadores al catalizador oxo actual, permitiendo que la aldolización se lleve a cabo en la misma fase. Consecuentemente, después de la hidrogenación la mezcla resultante del 2-EH también contiene alcoholes isoméricos C₈ e iso-butanol, ver ruta M, si en la hidroformilación el catalizador HCo(CO)₃(PR₃)₃ se emplea en el lugar del catalizador oxo clásico HCo(CO)₃, la presencia del KOH como catalizador puede ayudar a una mayor formación de 2-EH como en el proceso Shell, ver ruta L.

Por otro lado, la reacción Guerbet con *n*-butanol no lleva a la producción selecta del 2-EH, ver ruta I.

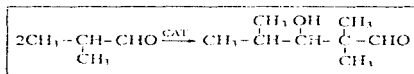


Un defecto del proceso es que solamente $\frac{2}{3}$ del butanol alimentado se convierten en 2-EH y el tercio restante se convierte en butanoato de sodio.

Todas las rutas sintéticas para producir 2-EH están acompañadas por varias reacciones paralelas y por subproductos. Estos subproductos pueden ser separados utilizando purificaciones intermedias o durante una fina destilación para obtener 2-EH puro. La ruta oxo, B \rightarrow C \rightarrow G \rightarrow N, es un ejemplo típico. El producto crudo oxo obtenido de la hidroformilación del propileno se separa generalmente por destilación. La cantidad de subproductos formados se determina parcialmente por la efectividad de la separación *n* e iso-butiraldehído. El iso-butiraldehído residual contenido en el *n*-butiraldehído afronta otras reacciones como la de aldolización. Además, la formación de subproductos se determina según la eficiencia de la crotonización que resulta de la primera aldolización. También se encuentran subproductos en las hidrogenaciones.

5.3. IMPUREZAS PRESENTES EN EL *n*-BUTIRALDEHÍDO.^{4,7}

Las cantidades residuales de iso-butiraldehído que no fueron separadas durante la separación de los aldehídos *n*/iso es uno de los contaminantes presentes, siendo la cantidad menor de 0.3 % en el *n*-butiraldehído comercial. En concordancia con la reacción, los aldeos pueden resultar del *n*- e iso-butiraldehído como el 2,2,4-trimetil-3-hidroxipentanal.



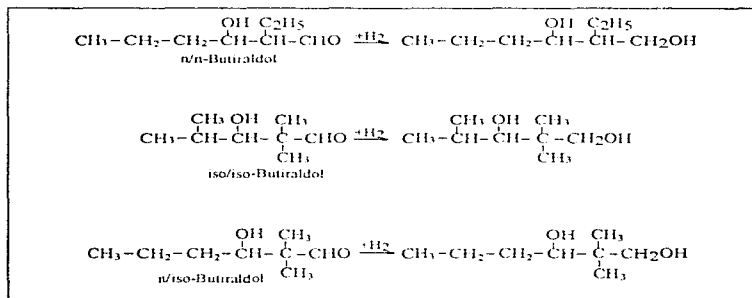
El iso-butiraldehído, el iso-butanol, (subproducto de hidrogenación), al igual que los aldeos y la mezcla de aldeos del iso-butiraldehído pueden servir como material de base para otras reacciones consecutivas

El metiltetrahidrofurano y el tetrahidropirano, son derivados que pueden también encontrarse como impurezas presentes en el *n*-butiraldehído. Estos compuestos resultan durante el procesado de los fondos de la destilación del 2-EH.

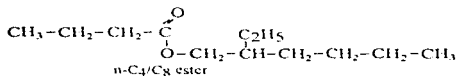
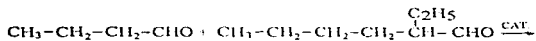
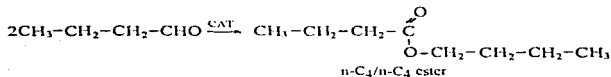
Los alcoholes C₃ son producidos a partir de estos compuestos heterocíclicos mediante una hidrogenación subsecuente. Estos son obtenidos al principio de la destilación final del 2-EH.

5.4. FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DURANTE LA ALDOLIZACIÓN.^{3,7}

Los dioles se forman por la crotonización incompleta de los butiraldoles como son: el (2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, el 2-etilhexano-1,3-diol y el 2,2-dimetilhexano-1,3-diol).

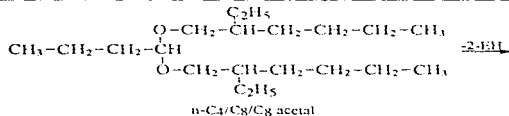


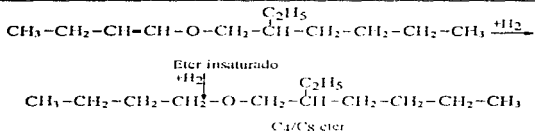
Las reacciones simples o entrecruzadas de Cannizzaro o de Tishchenko son ejemplos de reacciones catalizadas con KOH o NaOH en donde se originan ésteres o metales carbonilados.



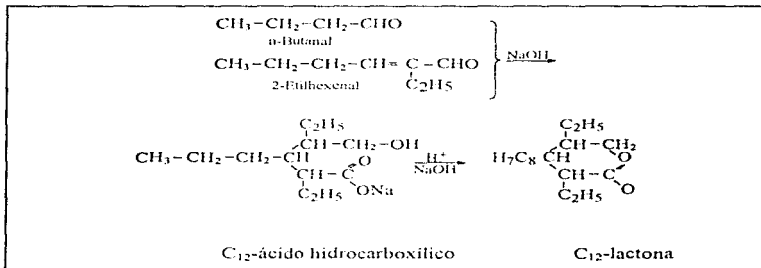
5.5. FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS DURANTE LA HIDROGENACIÓN.^{1,7}

La formación de acetales es un ejemplo de la reacción paralela que se lleva a cabo durante la hidrogenación. Los precursores pueden abarcar al otro aldehído y a su alcohol correspondiente, los monómeros *n*- e iso-butiraldehído o sus butanales correspondientes así como los dímeros 2-etil-2-hexenal, 2-etilhexanal, 2-etilhexanol (y sus iso/iso o *n*/iso análogos). Los éteres insaturados son formados inmediatamente de los acetales en la hidrogenación. Los éteres insaturados son hidrogenados parcialmente en derivados saturados. La reacción ocurre como se describe a continuación utilizando el acetal de *n*-butiraldehído y el 2-EH como ejemplo.



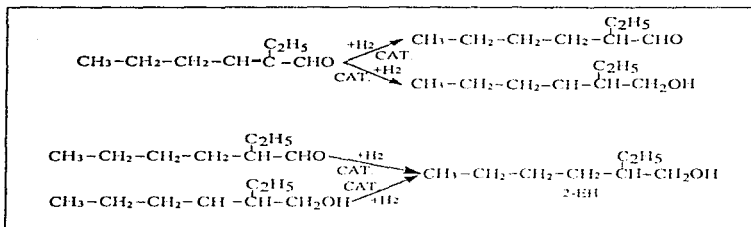


Aún los condensados pesados como el C₁₂-ácido hidroxicarboxílico y el C₁₂-lactona y otros componentes pueden ser obtenidos, por ejemplo:



Los éteres cíclicos C₁₂ resultan de pasos intermedios durante la hidrogenación.

La hidrogenación parcial del 2-etil-2-hexenal produce otros 2-etilhexil intermediarios, como el 2-etilhexanal, y el 2-etilhexenol.



Los butiraldoles, C_8 -alcoholes o C_8 -aldehidos tienden a llevar a cabo reacciones de deshidratación o de descarbonilación durante la hidrogenación. Inicialmente los hidrocarburos insaturados se obtienen cuando son hidrogenadas las parafinas correspondientes.

El 2-metilhexano o 4-heptanol se forman de la misma manera. En concordancia con su número de carbonos, todos los subproductos con menos de 7 átomos de carbono se obtienen de la primera corrida de la destilación del 2-EH, aunque el C_4/C_8 y el C_8/C_8 éteres se obtienen en los fondos. Un producto típico comercial del 2-EH contiene alrededor del 99.8 % de 2-EH1, 0.03 % de 4-heptanol, 0.01 % de C_8 aldehidos, 0.11 % de 2-etil-4-metilpentanol, 0.03 % de *n*- C_4 /iso- C_8 /iso- C_8 -éteres y 0.02 % de éteres y ésteres pesados.

5.6. PRODUCCIÓN INDUSTRIAL.³

La figura 2.5 representa un diagrama de flujo de la producción del 2-EH por la ruta oxo.

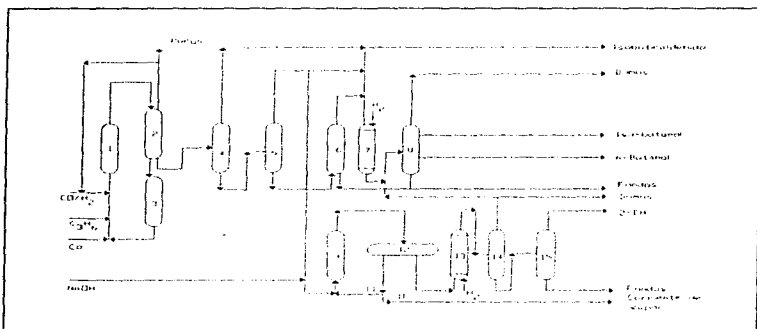


Fig. 2.5. Producción de 2-EH por la Ruta Oxo (Ruhchemie/Rhone-Poulenc).

El reactor oxo se carga con propileno, gas sintético y el catalizador oxo (en este caso compuesto de Co).

En el eliminador de cobalto (2) se disuelve el catalizador oxo $\text{HCo}(\text{CO})_2$ y se recicla al reactor oxo (3). El proceso de destilación del producto oxo crudo se representa por las columnas de destilación (4) y (5), y el fondo resultante se reagrupa en el reactor (6). Dependiendo de la demanda, los productos *n*- e isobutiraldehído de la reacción pueden ser hidrogenados juntos, en (7) y destilados fraccionalmente en (8) para obtener butanoles puros.

Quando el 2-EH se produce por la ruta oxo clásica (Ruhrechemie, Kulmann y procesos Basf, etc), con $\text{HCo}(\text{CO})_4$ como catalizador oxo, los butanoles siempre se obtienen como subproductos.

El *n*-butiraldehído proveniente de la destilación del aldehído, reactor (5), es aldolizado en el reactor (9), introduciendo un producto alcalino, generalmente el NaOH que es el catalizador utilizado industrialmente. La mezcla aldolizada puede ser recirculada por la línea (10). Las sales metálicas del ácido butírico formadas por las reacciones paralelas (Cannizzaro, Tischenko) o de neutralización se separan por la línea (11). Estos efluentes deben de ser sometidos a un tratamiento especial. Las condiciones que se utilizan en la aldolización (80-150 °C, y a una presión inferior de 5 bares) por lo general garantizan una conversión del 99%, en donde el aldol crudo solamente contiene trazas de hidroxialdehídos

La fase orgánica (aldol crudo) se separa en el separador (12) y se somete a una hidrogenación simple o múltiple (13) sin haber sido previamente purificada. Posteriormente el producto hidrogenado se procesa para obtener 2-EH puro mediante las columnas de destilación (14) y (15). El butanol obtenido de las corridas intermedias se regresa a la columna (8)

Dependiendo del proceso, el reactor (9) de la aldolización también puede ser una bomba de mezclador, una columna empacada. Aunque la hidrogenación puede llevarse a cabo en un solo paso, las plantas modernas utilizan dos pasos para así obtener un alto grado de pureza del 2-EH.

Los catalizadores de Ni o Cu así como los catalizadores hechos a base de Mo o de metales nobles son los catalizadores más utilizados en la hidrogenación heterogénea. La hidrogenación se puede llevar a cabo en fase gaseosa o líquida.

La destilación fraccionada se recomienda particularmente para la purificación fina del 2-EH. El sistema de destilación que se demuestra en la figura 2.6 es el que se emplea generalmente.

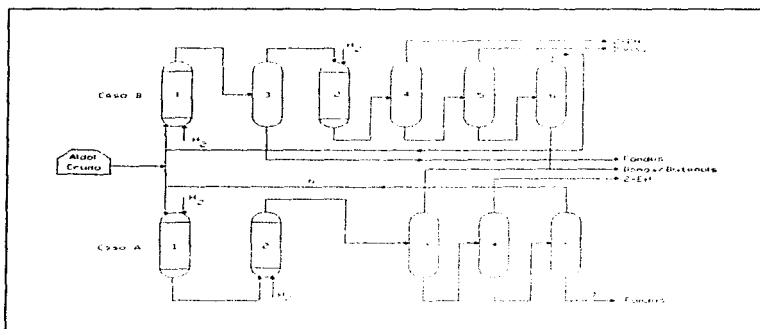


Fig. 2.6. Hidrogenación durante la síntesis del 2-EH.

En el caso A, las primeras corridas se separan en la columna (3), después de la hidrogenación en (1) y (2). El producto de los domos de estas columnas se utiliza en la producción del butanol.

Entonces la purificación final del 2-EH ocurre en la columna (4). Los fondos de la columna de 2-EH se separan en la columna (5). Los productos del fondo (7) contienen compuestos pesados.

En el caso B, la columna (3) de destilación se localiza entre el primero y el segundo paso de hidrogenación (1) y (2), una combinación de fases líquida y gaseosa. En el paso (3), los compuestos ligeros se separan de los compuestos

pesados. La destilación del 2-EH se lleva a cabo después de la segunda hidrogenación (2) como en el caso A. El caso B necesita una columna de destilación adicional (3). El 2-EH obtenido es de una calidad superior siempre y cuando los compuestos pesados se separen antes de la segunda hidrogenación.

Los productos de fondo de las últimas corridas de la obtención del 2-EH columna (5), (caso A) o columna (6), (caso B) pueden ser tratados térmicamente antes de ser recirculados al reactor de hidrogenación.

El proceso Esso Aldox es uno de las variantes de la ruta oxo convencional. El proceso Aldox es un ejemplo en donde los catalizadores oxo se utilizan para estimular o reprimir reacciones secundarias o paralelas. Introduciendo aditivos adecuados al catalizador oxo, la aldolización de los aldehídos se lleva a cabo instantáneamente y después de hidrogenar completamente al producto oxo, se obtienen alcoholes diméricos.

Mientras los procesos Esso Aldox y las variantes Shell son operados industrialmente, estos son inferiores a los procesos que separan al *n*-butiraldehído para ser aldolizado. Las razones son, por un lado, los límites de flexibilidad del proceso, solamente se obtienen alcoholes, y que los aldehídos intermedios no se pueden separar.

En suma, la aldolización ocurre por la presencia de aldehídos isoméricos en el producto oxo crudo.

Comentarios similares se aplican en la calidad del 2-EH en las rutas $H \rightarrow N$ o en la ruta $B \rightarrow C \rightarrow G \rightarrow N \rightarrow O$. Se obtienen productos de primera clase por la ruta Guerbet reacción 9. Aunque la reacción no ha provocado ningún impacto industrial.

La aldolización al acetaldehído ocurre en el reactor (5) y es seguido de una crotonización en el reactor (6), de ser necesario se le añade ácido. Las condiciones de la aldolización generalmente son 1 bar y 20 °C. El crotonaldehído resultante se purifica en las columnas (7) y (8) y se hidrogena parcialmente en el reactor (9). Se utilizan generalmente catalizadores de Ni y Cu. El producto hidrogenado se destila fraccionadamente en la columna (10). Los fondos ligeros se purifican en la torre (11). Los fondos (*n*-butiraldehído puro) se transfieren a la planta de 2-EH y los fondos de la columna (10) se hidrogenan en (12)

5.7. ASPECTOS ECONÓMICOS.^{3,29}

Las conversiones de las diversas rutas para la producción de 2-EH se resumen en la tabla 2.14. La síntesis del acetaldehído a partir del etileno o del acetileno se incluye también en esta tabla. Como subproductos de la producción del 2-EH por la ruta del acetaldehído 70 Kg de *n*-butanol por tonelada métrica, mientras que por la ruta oxo se obtienen 130 Kg del *n*- y 350 Kg del iso-butanol. La conversión de 85.5 Kg de 2-EH a partir de 100 Kg de *n*-butiraldehído se muestran en la figura 2.8 por la ruta oxo.

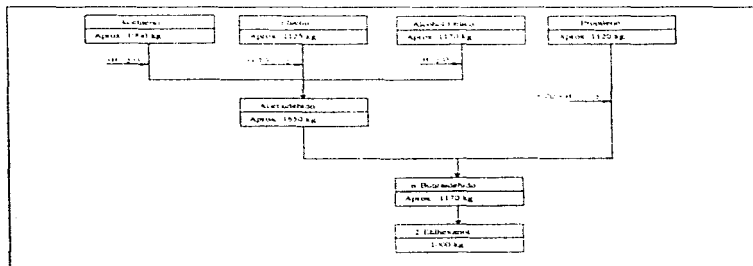


Fig. 2.8. Conversión del 2-EH por varias rutas.

La economía de la ruta oxo es superior a aquella que se basa en el etileno, esto se debe a una mayor conversión de los productos y al precio bajo del propileno comparado con el del etileno y el bajo costo del *n*-butiraldehído obtenidos de las plantas modernas oxo. En un futuro la ruta del acetaldehído solamente será atractiva en el caso en donde el etanol o el acetileno sean disponibles. Existen varios tipos de producción del 2-EH reportados.

Tabla 2.14. Balance de Materia de varias rutas del 2-EH

Proceso/Cía.	Capacidades (1000 toneladas métricas/año)		Total
	Existentes	Planeación de construcción	
BASF (todos los países)	462	50	512
Ruhrchemie-Rhone-Poulenc/Melle-Bezons (todos los países)	265	56	321
Mitsubishi	163	28	191
Chemische Werke Hüls	183	-	183
Unión Carbide	89	40	129
Shell Chemicals	62	20	82
Kuhlmann S.A.	80	-	80
Kyowa Yuka Corp.	70	-	70
Texas Eastman	50	-	50
Berexo AB (Suecia)	-	35	35
Chisso Corp.	33	-	33
Exxon	15	-	15
Desconocidas	144	551	695
Total	1616	-780	2396

En la tabla 2.15 se resumen las importaciones del 2-etilhexanol de 1990 a 1995 y en la tabla 2.16 se resumen los datos de mercado de 1990 a 1995.

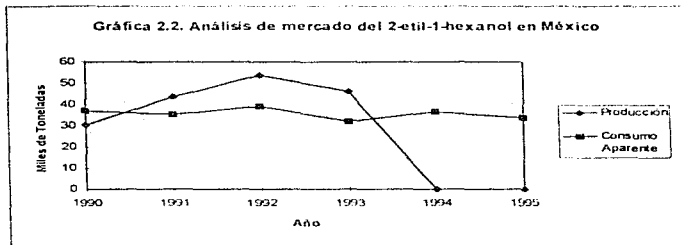
Tabla 2.15. Importación del 2-Etilhexanol de 1990 a 1995.

Año	País	Unidad de medida	Cantidad Total	Valor en miles de N\$
1995	Alemania		24 202 179	187 356
	Estados Unidos		9 089 409	68 433
	Polonia	Kg.	628 290	2 715
	Suiza		65	6
Total			33 919 943	258 510
1994	Alemania		30 645 741	65 342
	Estados Unidos		6 232 081	14 790
	Países Bajos (Hol.)	Kg.	979 521	1 437
	Polonia		100 136	237
Total			37 957 534	81 809
1993	Estados Unidos		2 116 797	3 485
	Países Bajos	Kg.	524 939	958
	U.R.S.S.		999 931	1 450
Total			3 641 667	5 893
1992	Estados Unidos		2 879 198	5 584
	Japón	Kg.	12	1
Total			2 879 210	5 586
1990	Estados Unidos	Kg.	7 170 923	13 331
Total			7 170 923	13 331

Tabla 2.16. Datos de mercado del 2-etilhexanol en México.

Toneladas	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Producción	30,331	43,698	53,643	46,291	0	0
Importación	7,171	3,501	2,880	1,526	37,957	33,926
Exportación	566	11,578	17,544	15,562	1,292	8
C. Aparente	36,936	35,621	38,979	32,255	36,665	33,918
Incto.	-2.9	-3.6	9.4	-17.3	13.7	-7.5
C.A.%						
Cap.	70,000	70,000	60,000	60,000	0	0
Instalada						

NOTA: Datos obtenidos del Anuario Estadístico (ANIQ).



A continuación se mencionan las empresas que distribuyen el 2-etilhexanol en México:

- * (D) Atlanta Química, S.A. de C.V.
- * (D) BASF Mexicana S.A. de C.V.
- * (D) Celanese Mexicana, S.A. de C.V.
- * (D) Egon Meyer, S.A. de C.V.
- * (D) Especialidades Ind. y Quím., S.A. de C.V.
- * (D) Grupo Ici México, S.A. de C.V.
- (D) Negociación Alvi, S.A. de C.V.
- (D) Petroval Prod. Quím. Org. e Inor., S.A. de C.V.
- (D) Quimivan, S.A. de C.V.
- (D) Unión Carbide Quím. y Plast., S.A. de C.V.

6. PLASTIFICANTES

Generalmente muchos polímeros de uso comercial contienen aditivos, con la finalidad, de: 1) modificar las propiedades y características del polímero y 2) aumentar su procesabilidad. Hay algunos que tienen el propósito de adicionar color u olor a un material por razones estéticas, pero son los plastificantes los que se adicionan para cambiar sus propiedades mecánicas. Algunas veces los aditivos reducen el costo del material. En la actualidad los aditivos son ya una industria muy grande e importante. Los plastificantes incrementan la flexibilidad pero también reducen la viscosidad del material al fundirse, lo que facilita el moldeo o la extrusión. Los plastificantes más ampliamente usados son: ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-i-octilo, ftalato de di-i-decilo, ftalato de di-n-undecilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo, adipato de di-2-etilhexilo, ésteres fosfatados, parafinas cloradas, etc.

Cerca del 80% del consumo de plastificantes se utilizan dentro de un polímero muy común, el policloruro de vinilo.

El poli-(cloruro de vinilo), (PCV), es un material muy duro y rígido, con un amplio rango de aplicaciones. Su rango de utilización es expandido significativamente por su plastificación, el cual convierte al PCV rígido en PCV flexible. La plastificación implica mezclar el PCV con un plastificante, por ejemplo, ftalato de di-i-octilo, aceites epoxidados, tereftalato de di-octilo, etc. El plastificante da la flexibilidad para su acción efectiva como un "lubricante interno" entre las cadenas de PCV.

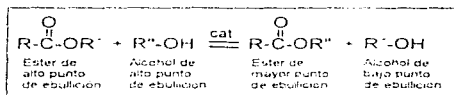
Como ya hemos dicho, la plastificación realizada para el PCV cambia un material rígido en uno flexible. La ruta de plastificación no se usa en poliestireno ya que éste no es compatible con los plastificantes.

Para algunas aplicaciones, el plastificante comprende el 50% de la formulación, en el caso del PCV, la temperatura de transición vítrea puede ser reducida de 80°C de un polímero sin plastificar hasta abajo de los 0°C. Por razones de compatibilidad, los plastificantes no son usados dentro de polímeros altamente cristalinos

Un número de criterios son considerados para seleccionar un plastificante, incluyendo costos, compatibilidad, estabilidad y funcionamiento. El funcionamiento se refiere a como el plastificante permanece dentro del polímero, ya que puede ser vaporizado al calentarse o puede ser extraído si el plástico se pone en contacto con un solvente o lubricante, etc

6.1. PRODUCCIÓN DEL PLASTIFICANTE.

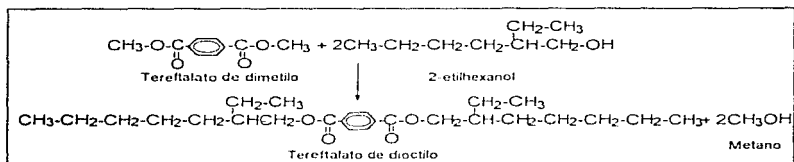
Una manera de sintetizar a los ésteres es por medio de una reacción de transesterificación, o sea.



En este procedimiento el equilibrio se desplaza a la derecha permitiendo que el alcohol de bajo punto de ebullición destile de la mezcla reaccionante.

El tereftalato de dimetilo, TDM, es una materia prima para producir poli-(tereftalato de etileno) PTE o plastificantes mediante una técnica de transesterificación ya establecida en la industria. En este caso, el TDM y el 2-etilhexanol son la materia prima para la producción de plastificantes.

Para la producción del tereftalato de dioctilo, la reacción de transesterificación que se lleva a cabo es la siguiente:



La técnica de transesterificación la utiliza la empresa Resinas y Materiales, S.A. de C.V. (RYMSA), empresa que produce plastificantes entre otras cosas.

6.2. POLÍMEROS

Los polímeros son grandes moléculas constituidas por unidades simples repetitivas. El nombre es derivado del griego (poli que significa "muchos" y mer que significa "parte") "muchas partes". Otra definición es que los polímeros son macromoléculas constituidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas. Estas moléculas pequeñas combinadas con otras para formar moléculas poliméricas son llamados monómeros, y la reacción mediante la cual se combinan se le llama polimerización. Las pequeñas moléculas pueden ser cientos, miles, cientos de miles dentro de una molécula de un polímero. Cuando uno habla de polímeros, uno se está involucrando con materiales que tienen pesos moleculares que llegan a alcanzar los millones.

Los polímeros naturales incluyen proteínas (tales como la seda, las fibras de los músculos y las enzimas), polisacáridos (almidón y celulosa), hule o caucho y ácidos nucleicos. Usamos ropas de poliéster, nos sentamos en sillas de vinilo y escribimos sobre mesas de formica. Nuestras alfombras pueden hacerse de poliéster,

fibra poliacrílica o polipropileno. Los aviadores usan paracaídas de nylon. Pintamos las paredes con pinturas de látex y protegemos los pisos de madera con poliuretano. Los automóviles pueden tener los neumáticos de hule sintético y las tapicerías de vinilo. Las vajillas pueden ser de melamina. Otros productos poliméricos comunes incluyen envolturas de los alimentos, revestimientos de teflón para sartenes, cepillos de pelo, cepillos de dientes, pegamentos, aislantes eléctricos, jarros de plástico, válvulas para el corazón, parabrisas para aviones, etc. La tecnología de macromoléculas se ha convertido en un gigante en el mundo de la industria.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se explicarán las técnicas experimentales que se llevaron a cabo para obtener el 2-EH. Se mencionarán los sistemas de reacción utilizados, las condiciones de reacción óptimas, así como aquellas en que las reacciones se ven afectadas, los catalizadores empleados, además de los análisis que se realizaron para determinar el grado de avance de la reacción y de los productos obtenidos.

Por otro lado, se muestran las tablas de resultados y el criterio para establecer las mejores condiciones de reacción para la obtención del 2-EH, así como la discusión de sus resultados.

Se realizaron 4 etapas de reacción en el desarrollo experimental de esta tesis que son:

1. La producción del crotonaldehído obtenido de la deshidratación de la condensación aldólica del acetaldehído.
2. La producción del butiraldehído por la hidrogenación del crotonaldehído.
3. La producción del 2-etilhexenal obtenida de la deshidratación de la condensación aldólica del butiraldehído.
4. La producción del 2-etilhexanol obtenida de la doble hidrogenación del 2-etil-2-hexenal.

Las reacciones de aldolización se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de tres bocas de 500 ml.

En la aldolización a baja temperatura (temperatura menor a 25 °C), el enfriamiento es indispensable, debido a que la reacción es altamente exotérmica, lo proporcionó una solución de metanol-agua a -20°C. La temperatura se midió con un termómetro de -35°C a 50 °C. En las aldolizaciones a altas temperaturas el calentamiento se proporcionó por la misma reacción, ya que esta es exotérmica y en ciertos casos de ser necesario (para las pruebas que se hicieron a 80 °C) se suministró calor mediante una mantilla de calentamiento conectada a un reóstato; la temperatura se controló con la cantidad de sosa que se le fue añadiendo. En ambos casos se utilizó una columna de rosario para evitar la evaporación de la solución y se utilizó agitación magnética.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable con un serpentín interno de enfriamiento y una capacidad de 500 ml. La temperatura se midió con un termómetro de -10 a 260 °C que se colocó en un termopozo, el calentamiento se proporcionó con una mantilla de calentamiento conectada a un reóstato y con una parrilla eléctrica con agitación magnética. La medición de presión se realizó con un manómetro de 0 a 600 lb/in² conectado al reactor, el cual indicaba la presión de suministro y consumo de hidrógeno al sistema de reacción.

1. PRODUCCIÓN DEL CROTONALDEHÍDO

1.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DEL ACETALDEHÍDO.

El equipo utilizado para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica del acetaldehído se muestra en la fig. 3.1 y las actividades que se realizaron son las siguientes:

1. Se colocaron 100 ml de acetaldehído en un matraz de vidrio de tres bocas de 500 ml.
2. Se gotearon 20 ml de sosa diluida al 10 % durante aproximadamente 1 hora.
3. Se impidió que la temperatura subiera a más de 25 °C mediante la solución de enfriamiento.
4. Se midió la temperatura y el volumen de sosa que se le añadió.
5. Se verificó que el pH de la solución fuera de 12.

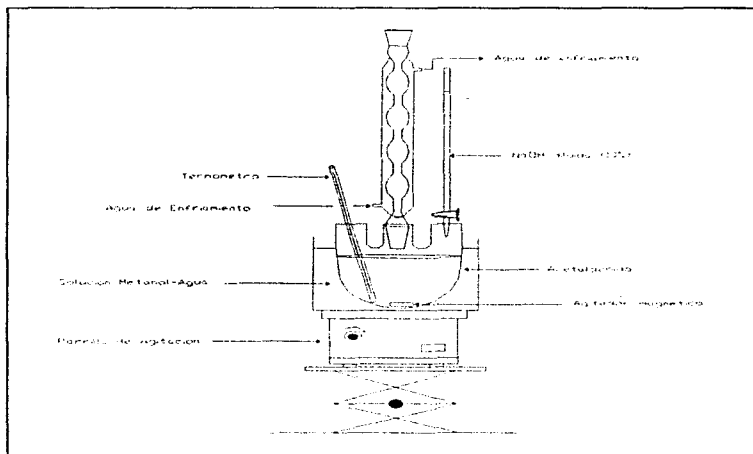


Fig. 3.1. Sistema de reacción de la condensación aldólica del acetaldehído.

1.2. DESHIDRATACIÓN DEL ALDOL OBTENIDO.

Los pasos que se siguieron para realizar la deshidratación del aldol son:

1. Se le añadió ácido acético al 20 % de modo que la solución tuviera un pH de 5.
2. Se destiló la solución como se muestra en la figura 3.2.
3. En el primer corte de la destilación se colecta el acetaldehído que no reaccionó para así volverlo a utilizar.
4. Posteriormente se obtiene el crotonaldehído que se arrastra con agua.
5. Se separa el crotonaldehído por decantación del agua mediante un embudo de separación.

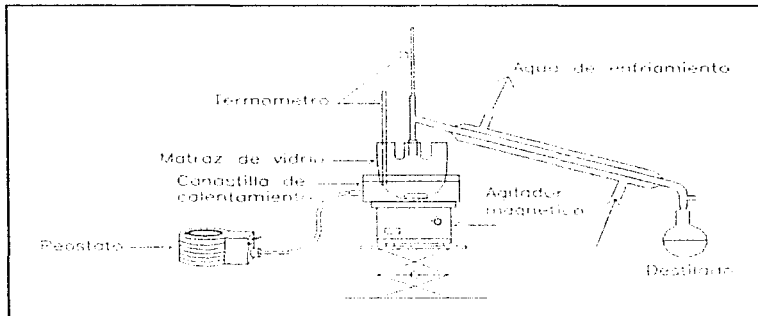


Fig. 3.2. Sistema de destilación.

NOTA: La destilación se lleva a cabo en la campana ya que los vapores que se generan durante el calentamiento son altamente tóxicos. Por razones de seguridad cuando se lava el material es necesario utilizar guantes, lentes de protección y en ciertos casos mascarilla.

2. PRODUCCIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO.

2.1. HIDROGENACIÓN DEL CROTONALDEHÍDO.

La reacción se lleva a cabo en un sistema como se muestra en la fig. 3.3 y consta de:

1. Reactor de acero inoxidable con tapa rosca y capacidad de 500 ml.
2. Serpentin de enfriamiento interno.
3. Válvula de suministro de gases, como el nitrógeno y/o hidrógeno.
4. Tanques de suministro de gases, como el nitrógeno e hidrógeno.
5. Válvula de purga.
6. Manómetro de 0-600 lb/in².
7. Parrilla de calentamiento externo con agitación magnética.
8. Mantilla de calentamiento.
9. Reostato de suministro de energía a la parrilla.
10. Termopozo para introducir un termómetro y determinar la temperatura.

2.1.1. CARACTERÍSTICAS DEL REACTOR.

El reactor usado para las reacciones de hidrogenación (fig. 3.3) es un reactor cilíndrico de acero inoxidable 316 de 500 cm³ de capacidad. Este reactor tiene una altura de 7 plg, un espesor de ½ plg y un diámetro externo de 4 plg; consta de 2 partes principales: cuerpo y tapa, los cuales están provistos de cuerda externa e interna respectivamente, y por medio de la cual se acoplan. La tapa del reactor tiene integrados varios accesorios como son:

1. Una válvula general de purga en el centro de esta tapa (válvula de bola de ½ plg). De esta válvula sale una línea de purga de tubing de ½ plg de diámetro, la cual más adelante tiene una reducción a ¼ plg porque se continúa hacia la T-2 de

esta medida, que por un lado se dirige primero hacia la válvula D, después hacia la T-3 a la cual llega la alimentación de hidrógeno (pasando previamente por un manómetro independiente a los cilindros de hidrógeno).

2. Un serpentín de tubing de $\frac{1}{4}$ de plg provisto de sus conexiones externas y válvula para abastecimiento y control del flujo de agua fría.

3. Un termopozo de $\frac{1}{2}$ plg de diámetro.

4. Un empaque de teflón de $\frac{1}{8}$ de plg de espesor en forma de anillo (para el sello entre el cuerpo y la tapa del reactor).

5. Un tubo buzo de tubing de $\frac{1}{4}$ de plg continuando para afuera del reactor hacia la T-1 que por un lado descende hacia la válvula C y por otro lado continúa primero hacia la válvula A y después hacia la T-3.

Todos los tramos de tubing, así como las conexiones y válvulas son de acero inoxidable.

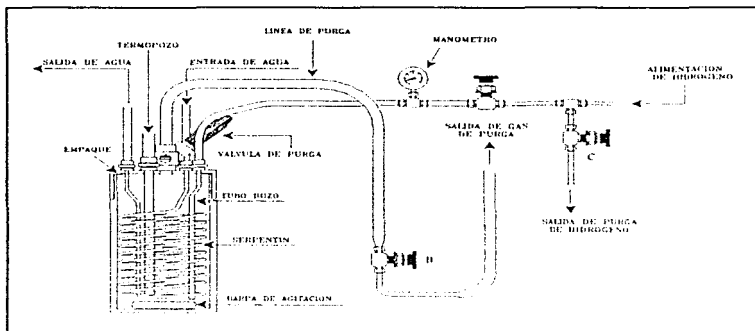


Fig. 3.3. Sistema de reacción para las hidrogenaciones del crotonaldehído y del 2-etil-2-hexenal.

NOTA: En la figura 3.4 se describe el sistema de reacción de la hidrogenación así como el de la mantilla de calentamiento, la parrilla de calentamiento externo con agitación magnética y el resto de suministro de energía.

2.1.2. GUÍA DE OPERACIÓN.

Los pasos que se siguieron para realizar las hidrogenaciones son:

1. Se lava el reactor con agua y jabón, y posteriormente con acetona; una vez seco el reactor se coloca en la tapa un sello de teflón.
2. Se verifica que el reactor esté completamente seco para no envenenar el catalizador.
3. Se coloca un agitador magnético.
4. Se carga el crotonaldehído y un catalizador de Pd/C.
5. Se cierra el reactor y se conecta a la alimentación de nitrógeno, alineándose las válvulas.
6. Se revisan posibles fugas con nitrógeno.
7. Se purga 2 veces con nitrógeno sin exceder una presión de 10 kg/cm².
8. Se alimenta hidrógeno hasta una presión de 30 kg/cm².
9. Se coloca el termómetro en el termopozo.
10. Se inicia la agitación y se empieza a calentar el sistema mediante una mantilla de calentamiento al 90 % de su capacidad. Una vez que la temperatura se encuentre en 90°C se reaprieta el reactor.
11. Se monitorea la reacción, anotando la temperatura y la presión del reactor.
12. Una vez que la temperatura deseada se alcanzó se disminuye la capacidad del reóstato, de manera que la temperatura permanezca estable.
13. Se deja reaccionar durante 2 horas y se disminuye la temperatura hasta 40°C. Una vez alcanzada la temperatura se realizan las mismas actividades a partir del punto 8
14. La actividad 13 se repite hasta que el hidrógeno no se consuma.

NOTA: Después de presionar se purga la línea hacia una cubeta de agua con el fin de que no se quede gas en la línea que va al tanque de suministro, la purga debe realizarse lentamente con la finalidad de no acumular gases en el ambiente.

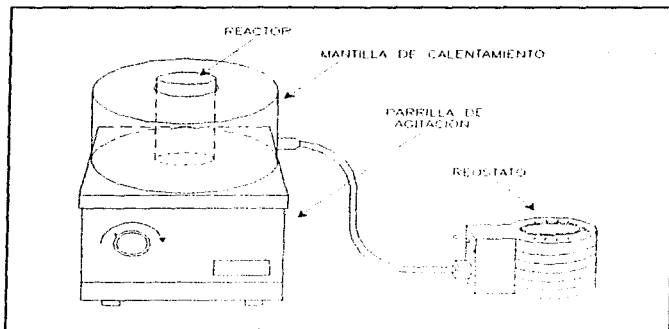


Fig. 3.4. Sistema de reacción de la hidrogenación.

En el caso de una sobrepresión se deben de realizar las siguientes actividades:

1. Se apagan las fuentes de calentamiento.
2. Se abre la válvula del agua de enfriamiento de modo que la presión disminuya.
3. Se purga la salida de muestreo al aire para reducir aún más la presión.

El producto obtenido de cada reacción se destila, separando así el butiraldehído obtenido.

3. PRODUCCIÓN DEL 2-ETIL-2-HEXENAL.

3.1. CONDENSACIÓN ALDÓLICA DEL BUTIRALDEHÍDO.

El equipo utilizado para llevar a cabo la reacción de condensación aldólica del butiraldehído se muestra en la fig. 3.5 y las actividades que se realizaron son las siguientes:

1. Se colocaron 100 ml de butiraldehído en un matraz de vidrio de tres bocas de 500 ml.
2. Se le añadieron 15 ml de sosa diluida al 5 % durante aproximadamente 30 minutos.
3. Se dejó subir la temperatura hasta 80°C sin la necesidad de suministrar calor ya que la reacción es exotérmica, como se muestra en la fig. 3.1. Para realizar las pruebas a mayor temperatura (90°C) se tuvo la necesidad de suministrar un poco de calor mediante una mantilla de calentamiento.
4. Se mide la temperatura y el volumen de sosa que se le añade.
5. Se verifica que el pH de la solución fuera de 12.

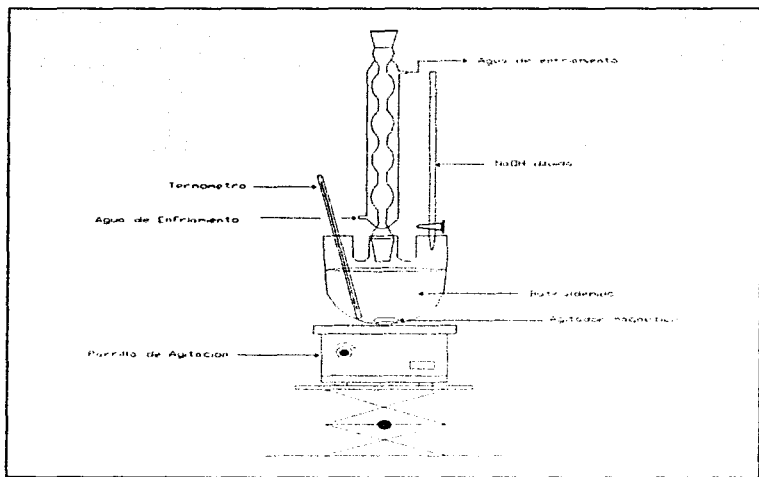


Fig. 3.5. Sistema de reacción de la condensación aldólica del butiraldehído

3.2. DESHIDRATACIÓN DEL ALDOL OBTENIDO.

1. Se le añade ácido fosfórico al 20 % hasta que la solución tenga un pH de 5.
2. Se destila la solución como se muestra en la fig. 3.2
3. En el primer corte de la destilación se colecta el butiraldehído que no reaccionó para así volverlo a utilizar.
4. Posteriormente se obtiene el azeótropo agua-2 etil-2-hexenal.
5. Se separa el 2-etil-2-hexenal del agua mediante un embudo de separación.

4. HIDROGENACIÓN DEL 2-ETIL-2-HEXENAL.

La reacción se lleva a cabo en un sistema como se muestra en la fig. 3.3, y el reactor ha sido descrito en el punto 2.1.1.

4.1. GUÍA DE OPERACIÓN.

Los pasos que se siguieron para realizar las hidrogenaciones son:

1. Se lava el reactor con agua y jabón, y posteriormente con acetona; una vez seco el reactor se coloca en la tapa un sello de teflón.
2. Se verifica que el reactor esté completamente seco para no envenenar el catalizador.
3. Se coloca un agitador magnético.
4. Se carga el 2-Etilhexenal y un catalizador de Pd/C.
5. Se cierra el reactor y se conecta a la alimentación de nitrógeno, alineándose las válvulas.
6. Se revisan posibles fugas con nitrógeno.
7. Se purga 2 veces con nitrógeno sin exceder una presión de 10 kg/cm².
8. Se alimenta hidrógeno hasta una presión de 30 kg/cm².
9. Se coloca el termómetro en el termopozo
10. Se inicia la agitación y se empieza a calentar el sistema mediante una mantilla de calentamiento al 90 % de su capacidad. Una vez que la temperatura se encuentre en 100°C se reaprieta el reactor.
11. Se miden la temperatura y la presión del reactor.
12. Una vez que la temperatura deseada se alcanzó (180°C), se disminuye la capacidad del reóstato, de manera que la temperatura permanezca estable.
13. Se deja reaccionar durante 2 horas y se disminuye la temperatura hasta 40 °C o cuando el hidrógeno se haya consumido; una vez alcanzada la temperatura

deseada se realizan las mismas actividades a partir del punto 8. Se repite hasta que el hidrógeno no se consume.

14. El producto obtenido de la hidrogenación se destila para obtener el 2-etilhexanal como se muestra en fig. 3.2
15. Se alimenta de nuevo el reactor con el 2-etilhexanal obtenido y se hidrogena nuevamente siguiendo el mismo procedimiento a partir del punto 1, únicamente elevando la temperatura de reacción hasta 200°C y utilizando en éste caso un catalizador de Ru para formar el alcohol.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

5.1. ALDOLIZACIÓN DEL ACETALDEHÍDO.

La estrategia que se llevo a cabo en el desarrollo experimental para obtener el crotonaldehído fue la siguiente:

5.1.1. EFECTO DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO.

Ya que la reacción es muy exotérmica es necesario un sistema de enfriamiento que nos permita tener un control de la temperatura de reacción.

Las primeras reacciones se realizaron en un baño de hielo pero se observó que no era suficiente ya que la temperatura no se podía controlar y esta se incrementaba rebasando los límites permisibles dando lugar a la formación de un polímero.

Posteriormente se realizaron las reacciones en un baño formado de una mezcla de metanol-agua a una temperatura de -25°C y se dejó reposar el acetaldehído durante 10 minutos. Una vez que el acetaldehído estuviera a una temperatura de -5°C se hizo reaccionar con sosa, en este caso se obtuvieron buenos resultados. A continuación se describen ambas reacciones en las tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. aldolización del acetaldehído en baño de hielos.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 3 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 15 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa(ml)
0	7	0
5	10	1
6	17	0.5
12	25	0
13	30	0
21	18	0
22	14	1.5
24	18	0
27	23	0
30	30	0
33	40	0
35	50	0
% Rendimiento: 30		

Tabla 3.2. Aldolización del acetaldehído en un baño de una mezcla metanol-agua.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 20 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa(ml)
0	-15	0
8	-5	2
12	0	2
15	6	2
17	10	1
19	15	1
26	19	0
30	18	2
34	18	2
37	15	3
37	10	5
% Rendimiento: 50		

De estos datos obtenidos, se observa que el mejor enfriamiento para la reacción que es tan exotérmica, es la mezcla de metanol-agua enfriada a -25°C, ya que proporciona un mayor rango de enfriamiento y nos permite tener un mejor

control de la temperatura de reacción, esto lo podemos observar en las tablas de resultados, ya que enfriando con el baño de hielo la temperatura aumenta hasta más de 30°C con un pequeño volumen de sosa agregado y se puede observar que con la mezcla se tiene un buen control de la temperatura adicionando un mayor volumen de sosa.

El compuesto que se obtuvo posteriormente se neutralizo con una solución de ácido acético a una concentración del 20 % y fue destilado en un equipo como en el que se mostró en la figura 3.2. Es muy importante neutralizar la solución hasta llegar a un pH de 5 ya que de lo contrario el acetaldehído se polimeriza.

5.1.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaOH EN LA REACCIÓN.

Una vez establecido el sistema de enfriamiento del sistema se hicieron 4 experimentos a diferentes concentraciones de sosa. Las concentraciones que se utilizaron fueron de 5, 10, 15 y 20%. Posteriormente se seleccionó la más adecuada. A continuación se presentan los resultados obtenidos en las tablas 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3.3. Aldolización del acetaldehído con sosa al 5 %.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (5%): 19 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-15	0
5	-10	2
8	-8	2
11	0	2
13	5	3
15	15	1
22	19	0
28	18	4
33	18	2
36	15	3
% Rendimiento: 23		

Tabla 3.4. Aldolización del acetaldehído con sosa al 10%.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 20 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-15	0
8	-5	2
12	0	2
15	6	2
17	10	1
19	15	1
26	19	0
30	18	2
34	18	2
37	15	3
47	10	5
% Rendimiento: 56		

Tabla 3.5. Aldolización del acetaldehído con sosa al 15 %.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (15%): 6 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-15	0
6	-5	0.5
10	1	1
13	6	1
14	10	1
17	16	1
22	23	0
24	19	1
28	24	0.5
43	10	0
% Rendimiento: 23		

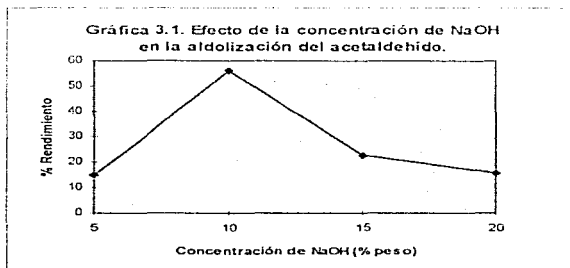
Tabla 3.6. Aldolización del acetaldehído con sosa al 20%.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (20%): 4 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-13	0
6	-10	0.5
12	-8	0.5
17	0	1
19	4	1
24	25	1
31	30	0
36	40	0
40	25	0
50	15	0
60	10	0
% Rendimiento: 16		

De estos resultados observamos que llevándose a cabo la reacción con sosa al 5% obtenemos un rendimiento muy bajo; cuando la sosa utilizada es al 15%, con un menor volumen, la temperatura aumenta más rápidamente y no nos permite tener un control de esta; con sosa al 20% se tiene un aumento de temperatura muy brusco

ocasionándose como resultado la polimerización del acetaldehído. Sin embargo, si la sosa se encuentra al 10% observamos que tenemos un buen control de la temperatura de reacción, además de obtener un buen rendimiento de crotonaldehído. Estos resultados los podemos observar en la gráfica 3.1.

Durante las experimentaciones, se dejó al principio que la sosa goteara, muy lentamente, evitando una reacción violenta que pudiese provocar un aumento muy grande en la temperatura. Por otra parte se observó que cuando no se puede controlar la temperatura, es decir, cuando ésta se eleva por encima de los 30 °C se le añaden de 10 a 20 ml de acetaldehído lo que hace que la temperatura disminuya rápidamente.



5.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.

Una vez establecida la concentración de sosa y el sistema de enfriamiento se procedió a determinar la mejor temperatura de reacción. Para esta prueba se hicieron 3 experimentos en donde se fijó una temperatura máxima a la que se debe mantener el experimento. Las temperaturas fueron de 5 °C, 15 °C y 21 °C. Las tablas 3.7, 3.8, y 3.9 describen las reacciones.

Tabla 3.7. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 5°C.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 4.5 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-12	0
6	-10	0.5
12	-8	0.5
17	0	1
19	4	1
24	4	0
32	2	0.5
35	5	0
37	4	0
47	3	1
52	5	0

% Rendimiento: 0

Tabla 3.8. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 15°C.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 4 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-12	0
6	-10	0.5
12	-8	0.5
17	0	1
19	4	1
24	2.5	1
31	30	0
36	40	0
40	25	0
50	15	0
60	10	0
% Rendimiento: 25		

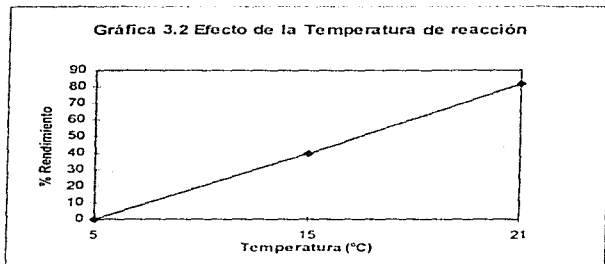
Se escogió realizar una de las experimentaciones a una temperatura un poco mayor al punto de ebullición del acetaldehído, para así llevar a cabo la reacción en fase gaseosa. Se verificó previamente que la columna de rosario estuviera bien sellada evitando la fuga del acetaldehído ya que éste es sumamente volátil.

Tabla 3.9. Aldolización del acetaldehído a una temperatura máxima de 21°C.

Vol. Acetaldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (10%): 11.5 ml		
Vol. total Ac. acético (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	-10	0
0	-10	0.5
2	-6	0.5
3	-5	0.5
4	-5	0.5
6	-5	0.5
9	-1	0.5
14	4	1.5
21	15	0.5
23	19	0
25	21	0.5
37	21	0
42	18	0
52	19	4
62	20	2
% Rendimiento: 70		

Al término de cada aldolización se le añadió ácido acético hasta llegar a un pH de 5 y posteriormente se destilaron cada uno de los aldeos obtenidos con el fin de verificar en que caso se obtuvo la mayor producción de crotonaldehído. En la tabla 3.10, se resumen los resultados.

No se realizaron experimentos a temperaturas más altas porque se observó la formación de un polímero muy viscoso de color rojo intenso, y por lo tanto no se llegó al resultado deseado.



Las aldolizaciones posteriores se realizaron a 21°C y al realizarlas se pudo observar que solamente reaccionan aproximadamente 15 ml de sosa al 10%, no es necesario añadir más sosa pues esta ya no reacciona, puesto que ya no hay un incremento en la temperatura.

Cada aldolización se lleva a cabo en aproximadamente 1 hora, pues después de una hora la sosa no hace efecto alguno sobre la solución.

La mejor conversión que se obtuvo fue del 82% siguiendo el método señalado.

El método que se utilizó para verificar la producción del crotonaldehído fue por medio de cromatografía de gases.

5.2. HIDROGENACIÓN DEL CROTONALDEHÍDO.

5.2.1. EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo con 4 diferentes catalizadores para ver cual era el mejor para llevar a cabo la hidrogenación. La composición de los catalizadores se puede ver en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Composición de los catalizadores empleados.

CLAVE	% COBRE	% CROMO	% BARIO	% MANGANESO
Cu-1152 T	29	26	0	0
Cu-1160 P	35	30	8	0
Cu-1890 P	-	-	-	-
Cu-1950 P	36	33	0	3

Para el catalizador Cu-1890 P no se dispuso de información técnica.

A continuación en las tablas 3.11 y 3.12 se dan los resultados de las hidrogenaciones utilizando los catalizadores antes mencionados. En cada caso se alimentó hidrógeno hasta una presión de 6 Kg/cm² y se agregó 1 a 3 g de catalizador y 100 ml de crotonaldehído.

Tabla 3.11. Hidrogenaciones con los catalizadores Cu-1152 T y Cu-1890 P.

Vol. Crotonaldehído: 60 ml Catalizador Cu-1152 T			Vol. Crotonaldehído: 100 ml Catalizador Cu-1890 P		
Cantidad de cat.: 3 gr			Cantidad de cat.: 2 gr		
Presión del sistema: 6 kg/cm ²			Presión del sistema: 6 kg/cm ²		
P(kg/cm ²)	Temp(°C)	Tiempo(min)	P(kg/cm ²)	Temp(°C)	Tiempo(min)
6	20	0	6	20	0
6	50	16	8	90	36
7.5	75	31	10	113	51
8	100	49	12	140	64
9	110	60	20	184	84
10	120	65	24	200	92
13	150	75	28	210	99
15	160	80	31	223	107
18	170	87	36	235	114
36	210	97	37	238	121
26	205	109	38	240	132
27	210	133	36.5	235	194

Tabla 3.12. Hidrogenaciones con los catalizadores Cu-1160 P y Cu-1950 P.

Vol. Crotonaldehído: 100 ml Catalizador Cu-1160 P			Vol. Crotonaldehído: 100 ml Catalizador Cu-1950 P		
Cantidad de cat.: 3 gr			Cantidad de cat.: 1 gr		
Presión de H ₂ alimentado: 6 kg/cm ²			Presión de H ₂ alimentado: 6 kg/cm ²		
P(kg/cm ²)	Temp(°C)	Tiempo(min)	P(kg/cm ²)	Temp(°C)	Tiempo(min)
6	40	0	6	20	0
9	90	20	7	30	9
11	120	41	8	70	117
12	135	48	9	85	121
15	155	60	13.5	154	132
21	180	70	17	180	138
28	200	81	24	215	148
29	205	106	36	240	151
38	230	109	41	245	158
41	236	114	37	250	163
48	240	117	35	240	168
48	245	128	37	242	213
42	235	135	37.5	240	238
40	232	138	35.5	230	248

Después de llevar a cabo las hidrogenaciones se destiló el producto obtenido en cada caso y de esta manera poder obtener el butiraldehído puro.

En la tabla 3.13 se resumen los resultados de las hidrogenaciones realizadas con los diferentes catalizadores.

Tabla 3.13. Resumen de resultados de las hidrogenaciones.

Catalizador	Cu-1152 T	Cu-1160 P	Cu-1890 P	Cu-1950 P
% Conversión	0	0	5	0

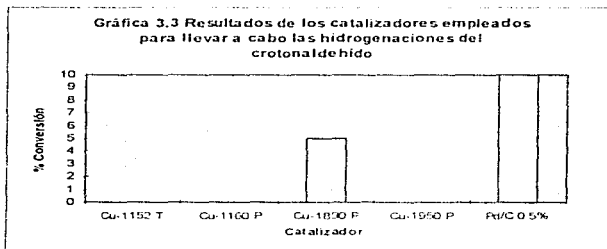
Al analizar los resultados tan negativos que se obtuvieron, se procedió a hacer hidrogenaciones con catalizadores de paladio soportado en carbón. Primero se hicieron varias reacciones con un catalizador de Pd/C al 0.5%. A continuación la tabla 3.14, se describen los resultados.

Tabla 3.14 Hidrogenación con un catalizador de Pd/C al 0.5%.

Vol. Crotonaldehído: 100 ml		
Catalizador de Pd al 0.5%		
Cantidad de cat.: 3 gr		
Presión de hidrógeno alimentado: 6 kg/cm ²		
Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
6	20	0
7	61	21
9	105	41
10	120	47
16	165	61
22	195	73
27	210	80
24	210	139
27	215	164
1	20	194
% Conversión: 10		

Quando se disminuyó la temperatura se observó que la mayoría del hidrógeno se había consumido, pero después de realizar la destilación se observó que tan solo se había obtenido 10% de conversión a butiraldehído por lo que se realizaron las siguientes hidrogenaciones con un catalizador de Pd/C pero al 5%. En la gráfica 3.3

se observan los resultados de la cantidad de butiraldehído obtenido utilizando los diferentes catalizadores.



En la tabla 3.15, se dan los resultados de una hidrogenación con Pd/C al 5%.

Tabla 3.15. Hidrogenación con Pd/C al 5%.

Vol. Crotonaldehído: 100 ml		
Catalizador de Pd al 5%		
Cantidad de cat.: 2.5 gr		
Presión de hidrógeno alimentado: 6 kg/cm ²		
Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
7	20	0
6.5	40	17
6	70	42
5	110	59
6	130	65
13	170	92
15	180	106
13	170	126
1	24	156
% Conversión: 15		

Se observó que el hidrógeno se consumió casi al 100 % por lo que se alimentó de nuevo la misma carga con 6 Kg/cm² de hidrógeno. En la tabla 3.16, se dan los resultados de la continuación de la hidrogenación

Tabla 3.16. Segunda parte de la hidrogenación.

Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
6	30	0
5	123	45
11	160	63
14	170	115
14	168	119
13	160	146
11	150	180
2	30	190

Los resultados obtenidos de butiraldehído aún no eran los esperados por lo que se alimentó más hidrógeno, así con las mismas cargas de crotonaldehído que fueron de 200 ml y se hizo reaccionar cuatro veces como se muestra en la tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resultados de la hidrogenación con catalizador de Pd/C al 5%.

Vol. crotonaldehído: 200 ml						
Catalizador de Pd/C al 5%						
Cantidad de catalizador: 3.5 gr						
Hidrogenación 1			Hidrogenación 2			
P.(Kg/cm ²)	Temp (°C)	Tiempo(min)	P.(Kg/cm ²)	Temp (°C)	Tiempo(min)	
33	15	0	33	50	0	
27	20	5	32	65	9	
27	50	29	32	72	13	
27	70	43	31.5	82	23	
25	94	59	31	95	32	
21	110	78	29	100	40	
18	118	88	25	120	47	
15	122	92	23	126	56	
11	130	100	22	128	60	
10	132	105	10	125	88	
4	50	113	3	40	98	

Hidrogenación 3			Hidrogenación 4		
P (kg/cm ²)	Temp (°C)	Tiempo (min)	P (kg/cm ²)	Temp (°C)	Tiempo (min)
31	15	0	30	55	0
32	31	17	31	62	3
33,5	52	58	28	68	5
33	71	40	26	78	11
26	98	51	25	92	24
18	104	69	18	100	35
11	125	82	15	108	47
10	130	102	14	113	52
5	40	112	3	40	64

Hidrogenación 5		
P (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
29	50	0
33,5	70	7
35	85	12
37	95	20
40	110	25

En esta experimentación el hidrógeno se consumió casi al 100% durante las primeras cuatro hidrogenaciones. Desarrollando nuevamente la experimentación se notó que el hidrógeno solamente se consumía durante las primeras cuatro alimentaciones, por lo que una quinta alimentación de hidrógeno no vale la pena.

El producto obtenido se destiló obteniendo 77 ml de butiraldehído, por lo que se aplicó esta misma técnica para las hidrogenaciones siguientes

Analizando los resultados obtenidos, observamos que el mejor catalizador fue el de Pd al 5% soportado en carbón, con este catalizador obtuvimos las mejores conversiones así como también observamos que éste es recuperable.

5.3. ALDOLIZACIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO.

En esta parte se verá la estrategia que se llevó a cabo en el desarrollo experimental para obtener el 2-etil-2-hexenal.

Se realizó una primera reacción en un equipo como el que se muestra en la figura 3.5. Se observó que la reacción era exotérmica y que alcanzaba una temperatura de 80 °C sin la necesidad de suministrar calor. Se realizaron tres experimentos a tres diferentes temperaturas para saber cual de ellas era la más adecuada en la reacción. Las temperaturas fueron de 50, 80 y 90 °C.

5.3.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO.

En el caso de la reacción a 50 °C se utilizó como medio de enfriamiento agua fría para evitar que la temperatura aumentara y en el caso de la reacción a 95 °C se suministró el calor mediante una mantilla conectada a un reostato. En la tablas 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 se resumen los resultados obtenidos.

Las reacciones se realizaron a la misma concentración de sosa, que es del 5%.

Tabla 3.18. Aldolización del butiraldehído a una temperatura menor de 50°C.

Vol. Butiraldehído: 60 ml		
Vol. total NaOH (5%): 9 ml		
Vol. total Ac. fosfórico (20%): 15 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa
0	7	0
1	8	1
2	8	1
8	3	1
9	6	1
15	10	0
16	10	1
17	15	1
18	28	0
20	40	0
% Rendimiento: 51		

Tabla 3.19. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 50°C.

Vol. Butiraldehído: 60 ml		
Vol. total NaOH (5%): 8 ml		
Vol. total Ac. fosfórico (20%): 15 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa
0	19	0
3	20	1
5	23	1
6	24	1
7	34	0
10	50	0
17	50	0.5
20	49	1
22	46	1
25	42	2
33	35	0.5
% Rendimiento: 36		

Tabla 3.20. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 80 °C.

Vol. Butiraldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (5%): 15 ml		
Vol. total Ac. fosfórico (20%): 25 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	20	0
1	20	1
3	23	1
7	26	1
11	35	1
13	40	1
15	50	1
16	65	1
17	80	1
18	85	1
19	83	1
20	80	1
22	78	1
24	75	2
26	72	1
% Rendimiento: 50		

Tabla 3.21. Aldolización del butiraldehído a una temperatura máxima de 95 °C.

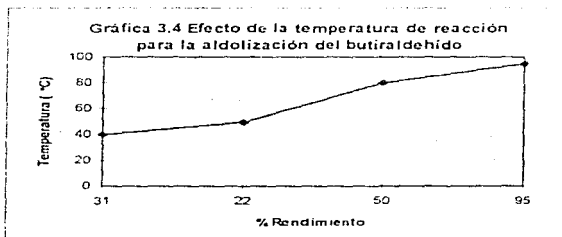
Vol. Butiraldehído: 100 ml		
Vol. total NaOH (5%): 18 ml		
Vol. total Ac. fosfórico (20%): 0 ml		
Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Volumen de sosa (ml)
0	20	0
2	22	3
4	26	4
5	30	1
10	50	5
11	55	0
12	65	0
13	70	2
14	72	2
15	76	1
15	80	0
20	90	0
32	95	0
% Rendimiento: 80		

Una vez terminada la reacción, se neutralizó con ácido fosfórico al 20%, formándose dos fases que se decantaron en un embudo de separación y se analizaron por el método de cromatografía de gases dando los resultados que se presentan en la tabla 3.22.

La temperatura de 80 °C fue la que se seleccionó ya que durante la reacción no se necesita ningún tipo de enfriamiento o de calentamiento lo que resulta más económico.

Tabla 3.22. Resultados de las variaciones de temperatura en la aldolización del butiraldehído.

	Aldolización a 40°C	Aldolización a 50°C	Aldolización a 85°C	Aldolización a 95°C
% Rendimiento	31	22	50	80



Al observar los resultados de la tabla, se tomó como la más adecuada, la reacción que se llevó a cabo son ningún tipo de enfriamiento o calentamiento.

5.3.2. SEPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE ALDOLIZACIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO.

Al finalizar la reacción, se hicieron dos pruebas, primero fue separar la fase orgánica de la fase acuosa después de haberse neutralizado la mezcla de reacción; esta actividad se lleva a cabo en un embudo de separación; y la segunda fue hacer la separación de las fases por medio de una destilación, pero esta separación no fue lo suficientemente eficiente para realizarse.

Tabla 3.23. Resultados de la separación del producto la aldolización del butiraldehído.

	Separación por embudo	Separación por destilación
Vol. de 2-etilhexenal (ml)	52	50

Como se obtuvieron casi los mismos resultados se optó por separar el 2-etil-2-hexenal mediante un embudo de separación ya que esa separación es más eficiente por que el producto obtenido es insoluble en agua.

5.4. HIDROGENACIÓN DEL 2-ETIL-2-HEXENAL.

La estrategia que se desarrolló para hidrogenar el 2-etil-2-hexenal fue la siguiente:

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo con dos diferentes tipos de catalizadores para así determinar cual era el mejor para la hidrogenación.

Los catalizadores utilizados fueron aquellos que se utilizaron en la hidrogenación del crotonaldehído como fueron el Cu-1890 P y Pd/C (ESCAT 12). Los resultados de estas reacciones se muestran en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Hidrogenación del 2-etil-2-hexenal con Cu-1890 P.

Vol. 2-etilhexenal: 100 ml		
Catalizador de Cu-1890 P		
Cantidad de cat.: 3 gr		
Presión del sistema: 30 kg/cm ²		
Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
30	20	0
34	40	17
36	70	42
36,5	110	59
38	130	61
40	170	90
42	180	100
% Conversión: 0		

En esta reacción no se obtuvo ningún consumo de hidrógeno, por lo tanto no hubo reacción. Posteriormente se procedió a hacer una reacción con el catalizador de Pd/C al 5%, los resultados se observan en la tabla 3.25.

Tabla 3.25. Hidrogenación con Pd/C al 5%.

Vol. 2-etilhexenal: 150 ml		
Catalizador de Pd/C al 5%		
Cantidad de cat.: 5 gr		
Presión del sistema: 30 kg/cm ²		
Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
32	20	0
30,5	20	10
30	20	20
31	26	30
33	50	40
34	70	50
35	90	60
35	96	73
34	123	80
31	150	90
27	173	100
25	180	105
23	183	110
19	183	120
16	180	130
12	170	140
5	50	150

Con el catalizador de Pd/C si hubo consumo de hidrógeno, por lo que se volvió a hacer reaccionar 2 veces el mismo producto que anteriormente se hidrogenó. Los resultados se presentan en la tabla 3.26.

Tabla 3.26. Continuación de la hidrogenación anterior.

Hidrogenación 2			Hidrogenación 3		
P (kg/cm ²)	T (°C)	Tiempo (min.)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Tiempo (min.)
32	30	0	32	45	0
33.5	65	10	34	70	5
34.5	95	20	35	97	15
35.5	112	30	36	115	25
34	147	40	36.5	138	35
30	170	50	35	160	45
27	180	70	34	185	55
25	186	75	32.5	198	65
23	195	85	32	205	75
21.5	200	95	31	210	85
19.5	205	105	28	208	95
15	200	125	25.5	205	105
6	50	150	19	185	125
4	20	160	6	20	140

Vol. 2-etilhexanal obtenido: 150 ml.

Se realizó una cuarta hidrogenación pero ya no existió consumo de hidrógeno.

El producto se filtró y se analizó mediante cromatografía de gases, obteniéndose un 40% de 2-etilhexanal. Como se puede observar, con este catalizador solo podemos hidrogenar la doble ligadura, por lo que se debe buscar un catalizador para hidrogenar el grupo carbonilo.

Se recurrió a la literatura para analizar posibles catalizadores empleados para transformar el 2-etilhexanal a 2-etilhexanol. Los catalizadores que se utilizan para este caso son: el platino, rutenio y osmio. Se realizaron reacciones solo con los catalizadores de platino y rutenio, ya que de osmio no se pudo adquirir. Los resultados obtenidos de cada reacción se muestran en las tablas 3.27 y 3.28.

Tabla 3.27. Hidrogenación del 2-etilhexanal con Pt/C al 5% (ESCAT 21).

Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
34	20	0
34	27	10
37	50	20
39	73	30
41	95	40
43	115	50
44	134	60
47	160	70
52	180	80
55	195	90
56	195	100
56	195	110

Vol. 2-etilhexanol obtenido: 0 ml.

En la reacción que se realizó con catalizador de platino, no hubo consumo de hidrógeno, por lo que se deduce que no hay producción de 2-etilhexanol y por consiguiente no hay reacción. Esto se comprobó al analizar el producto en el cromatógrafo de gases

Tabla 3.28. Hidrogenación del 2-etilhexanal con Ru/C al 5% (ESCAT 40).

Vol. 2-etilhexanal: 200 ml		
Catalizador de Ru/C al 5%		
Cantidad de cat.: 4 gr.		
Presión del sistema: 30 kg/cm ²		
Presión (Kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
35.5	20	0
34	20	10
36	37	20
38	57	30
41	90	40
43	105	50
46	128	60
50	156	70
55	170	80
55	175	90
52	173	100
50	171	110
48	170	120
48	168	130
50	172	140
50	180	150
45	185	160
42	190	170
45	195	180
40	185	190
40	209	200
40	210	210
39	210	220
37	205	230
36	204	240
32	200	250
32	196	260
30	192	270
29	190	280
28	186	290
26	180	300
25	180	310
25	180	320
7	30	330

Se hizo reaccionar el mismo producto con hidrógeno ya que este se consumió casi en su total.

Tabla 3.29. Continuación de la hidrogenación del 2-etilhexanal con Ru/C al 5%.

Hidrogenación 2		
Presión (kg/cm ²)	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
30	20	10
30	40	20
31	55	30
33	82	40
35	110	50
36	135	60
45	220	90
43	240	100
40	230	120
38	225	130
37	220	140
35	220	150
34	222	170
10	50	200

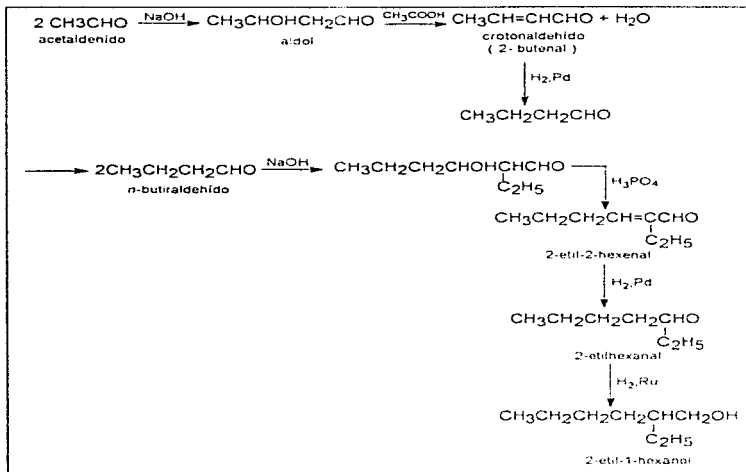
Como se puede observar, cuando se utiliza el catalizador de Ru, es cuando si hay reacción química y se hidrogena el carbonilo para obtener el alcohol correspondiente. Al analizar el producto de reacción se observa que tenemos un 16% de 2-etilhexanol, por lo que usar este catalizador fue el que mejor resultado nos dieron al realizar las hidrogenaciones del 2-etilhexanal.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Una vez que se terminó el trabajo de investigación para obtener el 2-etilhexanol a partir del acetaldehído, se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. La síntesis de reacción para la obtención del 2-etilhexanol se llevó a cabo en 4 etapas de reacción. La primera es la deshidratación del producto de la condensación aldólica del acetaldehído para obtener el crotonaldehído. Una vez obtenido el crotonaldehído se hidrogena para obtener el butiraldehído realizándose así la segunda reacción. La tercera reacción es la deshidratación del producto de la condensación aldólica del butiraldehído para la obtención del 2-etil-2-hexenal, el cual es doblemente hidrogenado para obtener el 2-etilhexanal y posteriormente el 2-etilhexanol completándose la cuarta reacción.



2. Para la primera reacción, que es la deshidratación del producto de la aldolización del acetaldehído para obtener el crotonaldehído las condiciones de reacción son: temperatura de 21°C, presión atmosférica, el catalizador es hidróxido de sodio al 10%, el tiempo de reacción es de 60 min, la conversión que se obtiene es de 55%. Para esta reacción se utilizó como sistema de enfriamiento una mezcla de metanol-agua a -25°C ya que la reacción es muy exotérmica. La neutralización del producto se lleva a cabo mediante una solución de ácido acético al 20%. Si la reacción se eleva por encima de 35°C es necesario añadir 20 ml más de acetaldehído por cada 100 ml de éste que ya estén reaccionando para evitar que la temperatura se

elevado dando lugar a un polímero no deseado. Se utiliza un máximo de 15 ml de sosa y 20 ml de ácido acético por cada 100 ml de acetaldehído.

3. Para la segunda reacción, que es la hidrogenación del crotonaldehído para obtener el butiraldehído, las condiciones de reacción son: catalizador de paladio sobre carbono al 5%, alimentándose hidrógeno hasta una presión en el sistema de 30 kg/cm² para cada una de las cuatro hidrogenaciones que se le aplican al crotonaldehído que se carga en el reactor. El tiempo total de reacción fue de aproximadamente 7 horas, la temperatura a la que se mantiene el reactor es de 180 °C y la conversión que se obtiene es del 70%.

4. Para la tercer reacción, que es la deshidratación del producto de la aldolización del butiraldehído para obtener el 2-etil-2-hexenal las condiciones de reacción son: temperatura de 82 °C, presión atmosférica y con un tiempo de reacción de aproximadamente 30 minutos. La separación del 2-etil-2-hexenal se realiza por decantación en lugar de la destilación ya que con la primera se obtienen mejores resultados. Además, se utiliza como catalizador hidróxido de sodio a una concentración del 5% y con un volumen de 17 ml por cada 100 ml de butiraldehído. Para esta aldolización la neutralización se lleva a cabo con ácido fosfórico al 20%. La conversión que se obtiene es del 80%.

5. Para la cuarta reacción, que es la hidrogenación del 2-etil-2-hexenal para obtener el 2-etilhexanal las condiciones de reacción son: catalizador de paladio soportado en carbón al 5%, con alimentación de hidrógeno hasta obtener una presión del sistema de 30 kg/cm² para cada una de las cuatro hidrogenaciones que se le realizan. El tiempo total de reacción fue de aproximadamente 8 horas, la temperatura a la que se llevó la reacción fue de 190°C y la conversión obtenida es del 40%. Para la última reacción, que es la hidrogenación del 2-etilhexanal para obtener el 2-etilhexanol las condiciones de reacción son: catalizador de rutenio al 5% soportado

en carbón, con una alimentación de 30 kg/cm² para cada una de las dos hidrogenaciones que se realizan. El tiempo total de reacción fue de aproximadamente 6 horas, la temperatura a la que se llevó la reacción fue 240 °C y la conversión obtenida es del 45%.

6. Las conclusiones anteriores nos permiten decir que a partir del acetaldehído se puede obtener el 2-etilhexanol mediante un proceso técnicamente viable y que a diferencia de los procesos ya existentes, este es más simple en cuanto al equipo que se utilizaría.

7. Al no existir en la actualidad un proceso en México para la producción de 2-etilhexanol, el proceso propuesto en esta investigación es un camino viable para obtener el producto antes mencionado, lo que permite que se pueda diseñar y construir una planta, ya que la demanda en el país de éste producto va en aumento. Por otro lado, esta investigación es una buena base para continuar con estudios posteriores, como sería el hacer una planta a nivel piloto.

8. Finalmente se puede decir que se cumplieron los objetivos planteados, ya que se logró obtener una secuencia de síntesis de reacción para la producción de 2-etilhexanol, así como las condiciones para llevarse a cabo.

IV BIBLIOGRAFÍA

1. J. McMurry, "Química Orgánica", 3ª, Iberoamericana, México, 1993, p. 860
2. Morrison & Boyd, "Química Orgánica", Fondo educativo interamericano, 1976, p. 722-734.
3. John J. Mc Ketta, Encyclopedia of Chemical Processing & Design, V.6 p.445-463 V.13 p. 231-238, V. 20 p. 367-385.
4. Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A10 p. 137-141, V. A8 p. 83-91, V A1 p. 31-43, V A4 p. 447-453.
5. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed. V 1 p. 94-108, V 4 p. 736-747, V 7 p. 207-219.
6. H. Weber, W. Dimmling, A.M. Desai, Make plasticizer alcohols this way, Alemania, 1976
7. Boy Cornils, Alexander Mullen, Petrochemical developments, Alemania, 1980
8. Ruhrchemie Ag, Hydrocarbon processing, 2-ethylhexanol, 1983
9. Petrochemical Handbook, Hydrocarbon processing, 2-ethylhexanol, 1987
10. Lucken et. al., Process for the preparation of 2-ethylhexanol by liquid phase catalytic hydrogenation of 2-ethylhexenal, and catalyst, 1975, Patente alemana No. 4968849.
11. Les Usines de Melle, Process for producing acetadol, 1946, Patente francesa No. 2489608.
12. Blase J. Arena, Des Plaines, Jennifer S. Holmgren, Direct conversion of butiraldehyde to 2-ethylhexanol, 1993, Patente americana No. 5258558.
13. Hugh Jr. Manufacture of unsaturated aldehydes, 1948, Patente americana No. 2639295.
14. Pietro Moggi y Giancarlo Albanesi, Gas phase aldol condensation of n-butiraldehyde to 2-ethylhexenal, 1990, Patente
15. Nissen et al., Aldol condensation and hydrogenation process using a catalyst of nickel and cobalt together with zinc oxide and another metal of groups VIII, IIB, IIIA, IVA and VA of the periodic table, 1980, Patente americana No. 4212825.
16. Les usines de Melles, Aldol and crotonaldehyde, 1945, Patente inglesa No. 63409043.
17. Alexander F., MacLean and Charles C. Hobbs, Jr., Catalytic hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones, 1955, Patente No. 2825743.
18. Ronald H. Wile, Aldol process, 1966, Patente americana No. 3432555
19. Gunther Kessen et al., Process for the production of 2-ethylhexanol, 1986, Patente alemana No. 4684750.
20. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Asociación Nacional de la Industria Química, (ANIQ), 1996.

ÂPENDICE I

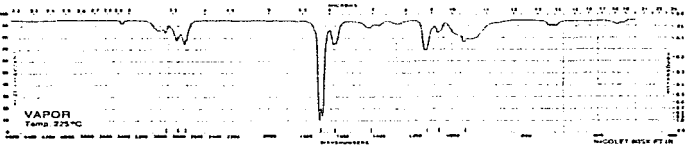
"ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO"

**"ESPECTROS DE INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS DE LA
SÍNTESIS"**

26268 CAS [12273-8]
Crotonaldehyde

FW 70.09 F0 454F
BP 50.0°C P2 1.4363

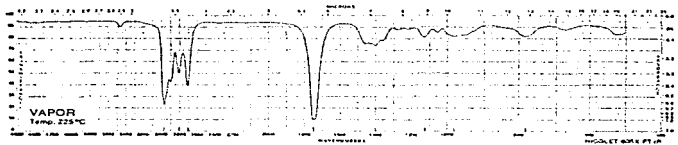
2077 1223.6 1142.9
2115.6 1645.9 1077.4
2324 1445.7 963.7



810338.4 CAS [12372-8]
Butyraldehyde

FW 72.11 G 2817
BP 48.0°C F0 127F
D0 75°C MS 1.2750

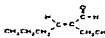
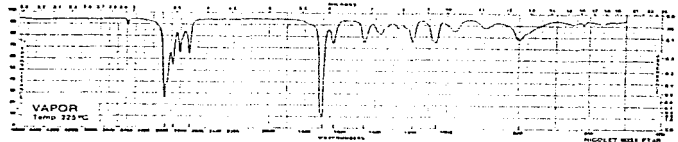
FTIR L 1.66A 2069.5 1761.1 952.1
IR 01 276D 2608.9 1437.1 742.6
NMR D 1.317D 2131.1 1176.3



29470.5 CAS [64344-5-2]
2-Ethyl-1-hexenal

FW 126.20 F0 4787F
BP 81.0°C P2 0.7130W
D 0.814 P2 1.4531

2272.3 1705.4 1156.2
2465.6 1642.8 1062.8
2706.8 1484.6 728.2

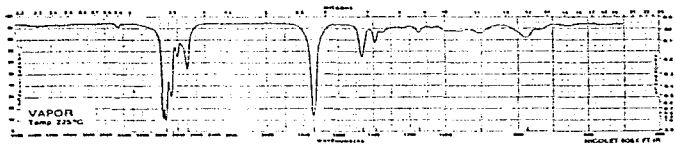


E79103 CAS [123-05-7]
2 Ethylhexanal

FW 126.32 PU 104.47
BP 53 °C/13 mmHg PS 1.8155
d 0.812

IR (L) 3777

2936.8 1741.2 1148.0
780.4 1484.4 802.7
2046.5 1388.5 716.7

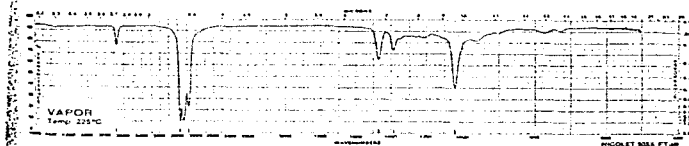


E7916 B CAS [104-75-7]
2 Ethyl 1 hexanol

FW 130.23 d 0.823
mp 78 °C PS 1.1177
bp 163.188 °C NS 1.4306

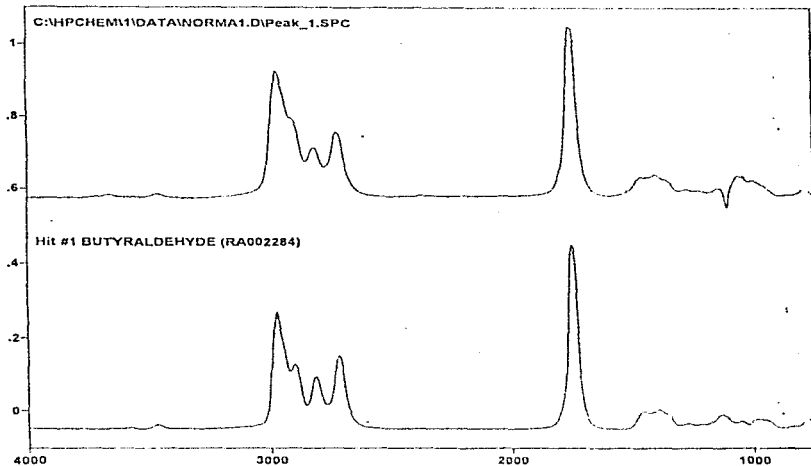
FT IR L 1.1178
MID. 8041
NAT. 0.11082

3649.8 1458.7
2968.8 1526.8
2891.4 1242.0



Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\NORMA1.D\Peak_1.IDS
Sample Name = Peak_1.SPC
Search Date = 2/04/97 23:56
Mask Used = None

Text Search = None
Peak Search = Forward
Full Spectrum Search = Euclidian Distance
Custom Search = None



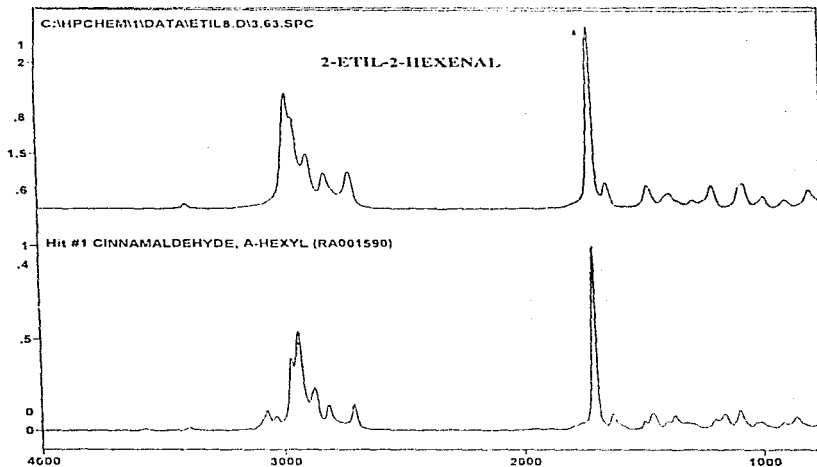
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#2284	.32217	1	BUTYRALDEHYDE
INDENQ_LIB#21	.34541	2	ISOVALERALDEHYDE
EPA_REVA_LIB#530	.34541	3	ISOVALERALDEHYDE
INDENQ_LIB#71	.34541	4	ISOVALERALDEHYDE
EPA_REVA_LIB#3027	.39649	5	VALERALDEHYDE, 3 METHYL

Search Method for C:\NIPCHEM\DATA\ETIL8.D\3.63.IDS
 Sample Name = 3.63.SPC
 Search Date = 12/03/97 22:24
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



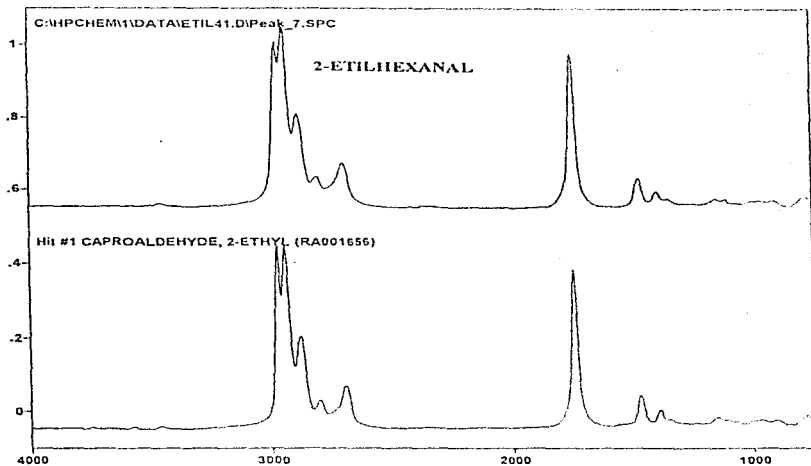
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Library Name
EPA_REVA.LIB#1590	.35721	1	CINNAMALDEHYDE, A-HEXYL
EPA_REVA.LIB#2542	.37525	2	SPIRO[4.5]DEC-6-EN-8-ONE
EPA_REVA.LIB#2543	.44096	3	SPIRO[2-CYCLOHEXENE-1,2'-[5,7]NORBORNE
EPA_REVA.LIB#714	.52235	4	3-HEPT-1,2-DIOL, 5-ETHYL
EPA_REVA.LIB#270	.53071	5	2-CYCLOHEXEN-1-ONE, 3,5-DIMETHYL

Search Method for C:\NPGCHEM\DATA\ETIL41.D\Peak_7.IDS
 Sample Name = Peak_7.SPC
 Search Date = 12/03/97 5:12
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



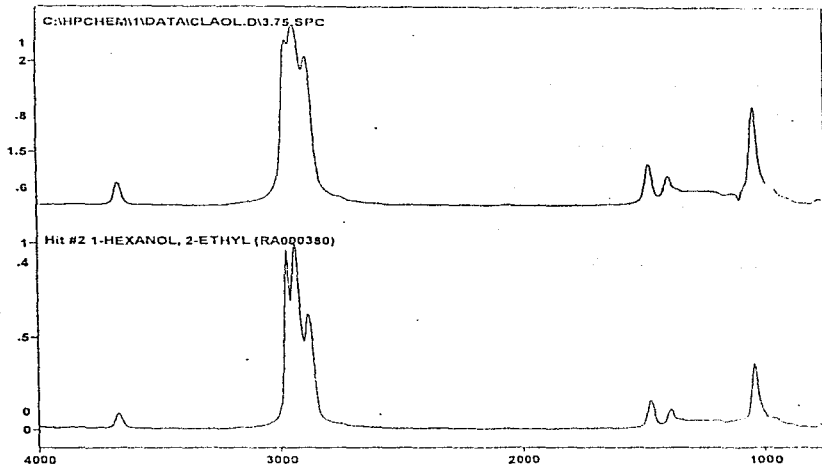
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1656	.09916	1	CAPROALDEHYDE, 2-ETHYL
EPA_REVA.LIB#531	.15716	2	HEXANAL
EPA_REVA.LIB#1647	.22961	3	CISROSELLAL
EPA_REVA.LIB#56	.2783	4	BUTANAL, 2-ETHYL
EPA_REVA.LIB#3027	.30649	5	VALERALDEHYDE, 3-METHYL

Search Method for C:\NIPCHEM\DATA\LAOLA.D\3.75.IDS
Sample Name = 3.75.SPC
Search Date = 26/03/97 0:42
Mask Used = None

Text Search = None
Peak Search = Forward
Full Spectrum Search = Euclidian Distance
Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#380	.19376	2	1-HEXANOL, 2-ETHYL
EPA_REVA.LIB#367	.2021	2	1-BUTANOL, 2-ETHYL
EPA_REVA.LIB#362	.20923	4	1-PENTANOL
EPA_REVA.LIB#365	.20921	5	1-BUTANOL