



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

99  
2 ej

**ESTABILIDAD CATALITICA DE UNA RESINA DE  
INTERCAMBIO IONICO EN LA SINTESIS DEL  
ACETATO DEL ETER ETILICO DEL  
ETILENGLICOL.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A:

**Mirna Rojas Gardida**



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

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

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

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

## CONTENIDO

	Pág.
Introducción.....	1
Generalidades. ....	3
Capítulo 1. Desactivación de resinas de <u>inter</u> cambio iónico.....	7
1.1 Desactivación originada por cam- bios químicos.....	9
1.2.1 Envenenamiento .....	10
1.2.2 Ensuciamiento .....	10
1.2.3 Pérdida de centros activos	10
Capítulo 2. Trabajo experimental y resultados	28
2.1 Diseño y construcción del reactor	29
2.2 Descripción del método de análisis	32
2.3 Desarrollo experimental .....	37
2.3.1 Medición de la desactiva- ción catalítica .....	38
2.3.2 Determinación de la acidez de catalizadores gastados y frescos.....	47
2.3.3 Detección de la presencia de subproductos .....	50
2.3.4 Tratamiento a resinas <u>desac</u> tivadas con THF.....	60

2.3.5	Comportamiento del catalizador gastado, una vez secado.	63
2.3.6	Comportamiento del catalizador en cellosolve puro.....	66
2.3.7	Tratamiento ácido a catalizadores gastados. ....	72
2.3.8	Medición de la actividad catalítica de resinas en períodos de operación cortos.....	75
Capítulo 3. Conclusiones y sugerencias.....		82
Apéndices .....		87
Anexos .....		87
-	Nomenclatura .....	96
-	Lista de figuras .....	98
-	Lista de tablas .....	100
-	Bibliografía: .....	101

## INTRODUCCION

El presente trabajo, es una continuación de los trabajos de tesis realizados por Levario, L. Miguel A. (19) y Sato, M. Josefina Y. (27). El primero, estudió la preparación del acetato del éter etílico del etilén glicol (acetato de cellosolve) mediante el empleo de la resina Amberlyst 15 como catalizador. La segunda, estudió la cinética de la misma reacción. Además, simultáneamente a la realización del estudio de la desactivación del catalizador, objetivo del presente trabajo, Reyes, F. Adrián (24) se encargó de estudiar la influencia que tiene la transferencia de masa en el mismo sistema. El interés puesto en esta reacción, fué debido a que el acetato de cellosolve, producto principal, tiene importantes aplicaciones como solvente en pinturas, nitrocelulosa y resinas; también, forma parte de la formulación de lacas, adhesivos, plastificantes, etc.

Dada la poca información que existe respecto a la desactivación de resinas de intercambio iónico usadas como catalizadores y, a la especificidad que presenta este fenómeno; el desarrollo de la investigación estuvo supeditado al tipo de resultados que se fueron obteniendo en cada una de las etapas.

El presente trabajo se halla estructurado en tal forma que para empezar, se da un panorama general de las propiedades presentadas por el sistema -

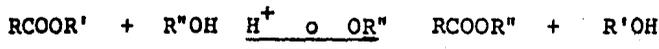
en estudio, que se conocían al inicio de esta investigación. Después, se incluye un resumen de la información recabada respecto al tema que nos interesa, la desactivación de resinas de intercambio iónico.

A continuación, se describe el trabajo experimental realizado. Este, puede agruparse, en forma no muy estricta, en tres etapas. La primera, indica características específicas del sistema que nos interesa: la desactivación presentada por el catalizador cuando se opera durante períodos largos, los cambios simultáneos de su acidez, la presencia de reacciones secundarias, etc. La segunda parte, se centró en la búsqueda de la causa del deterioro del catalizador y la forma de renovarle sus propiedades originales. Por último, la tercera, informa sobre la influencia del fenómeno de desactivación estudiado, cuando la resina se utiliza en período de operación cortos.

Las conclusiones, resultado de las experiencias realizadas, se desglosan en el interior de la descripción de la parte experimental, después de los gráficos y tablas que muestran en forma más clara la información obtenida. Pero, por supuesto, un resumen de éstas y el panorama general se halla al final del presente trabajo, junto con sugerencias y proyectos de investigación que complementarían, de ser realizados, la información aquí encontrada.

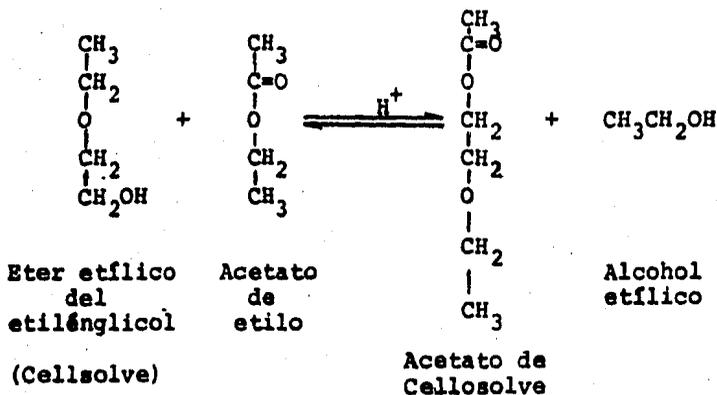
## GENERALIDADES

Se conoce como transesterificación a la alcoholólisis - (descomposición por un alcohol) de un éster,



Las reacciones de transesterificación pueden ser catalizadas por ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$  seco) o bases (normalmente iones alóxido). Estas reacciones son reversibles por lo que para desplazar el equilibrio, es necesario usar grandes excesos del alcohol cuyo éster deseamos producir o bien, quitar uno de los productos de la mezcla de reacción.

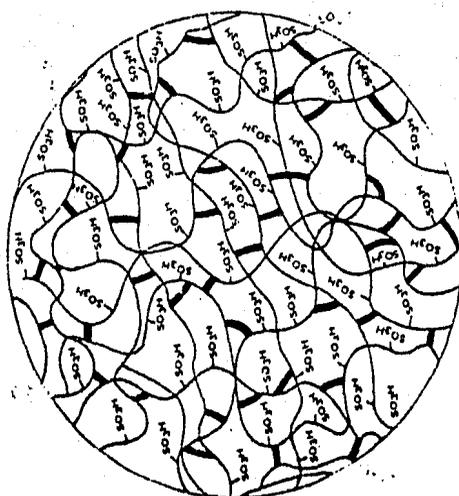
La reacción de transesterificación que se realiza en nuestro sistema es la siguiente:



Es catalítica heterogénea, el catalizador es sólido y los reactivos se encuentran en estado líquido. El catalizador utilizado es una resina de intercambio iónico de carácter fuertemente ácido, la AMBERLYST 15.

Las resinas son polímeros de red espacial con enlaces transversales, esto, le da una estructura tridimensional - (3). La resina Amberlyst 15 fué particularmente desarrolla-

da para catálisis ácidas heterogéneas en una gran variedad de reacciones orgánicas. También es muy útil en sistemas de intercambio iónico no acuosos en los que se desea eliminar impurezas catiónicas y básicas. A continuación se presenta un esquema que muestra la estructura de una esfera de resina.



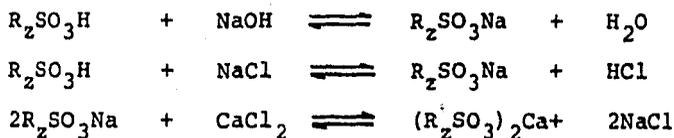
— Cadena de poliestireno

— Enlaces transversales  
de divinilbenceno

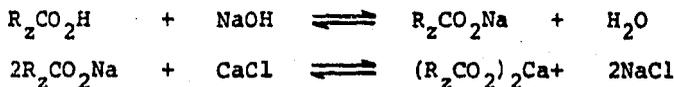
Representación pictórica de la resina de intercambio catiónico ácido-sulfónico. Referencia 23.

La resina usada como catalizador, pertenece a uno de los cuatro tipos de resinas de intercambio iónico sintéticas. Cada tipo es esencialmente análogo a los ácidos o bases comunes y efectúa reacciones similares. Con el fin de ilustrar este comportamiento, a continuación se muestran algunas de sus reacciones típicas. En éstas,  $R_2$  representa la matriz polimérica de la resina de intercambio iónico (4).

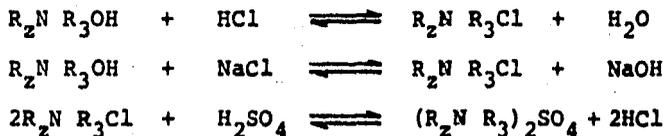
Resina de intercambio catiónico fuertemente ácida -  
(Análoga al ácido sulfúrico)



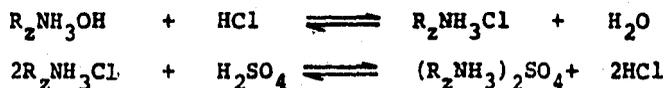
Resina de intercambio catiónico débilmente ácida  
(Análoga al ácido acético)



Resina de intercambio aniónico fuertemente básica  
(Análoga al hidróxido de sodio)



Resina de intercambio aniónico débilmente básica  
(Análoga al hidróxido de amonio)



Las resinas de intercambio iónico, también pueden dividirse de acuerdo a su estructura en dos grupos: microreticulares (tipo AMBERLITE) y macrorreticulares (tipo AMBERLIST). Las primeras presentan una menor área activa con respecto a las segundas, de ahí haber seleccionado a la AMBERLIST - 15 para catalizar la reacción en estudio.

## CAPITULO I

### DESACTIVACION DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

CAPITULO I  
DESACTIVACION DE RESINAS DE  
INTERCAMBIO IONICO

El deterioro que sufren las resinas de intercambio iónico es resultado de varios factores que pueden ser enumerados separadamente. Estos factores pueden ser enumerados como sigue:

1. Fragmentación física.
2. Rompimiento de ligaduras.
3. Disminución de la capacidad total de intercambio.
4. Reducción de la acidez o basicidad de los grupos funcionales.
5. Envenenamiento del grupo funcional.
6. Ensuciamiento o "fouling".

Desde un punto de vista práctico, es importante el establecer el tiempo de vida útil de la resina, así como conocer el mecanismo de degradación, para así, evitar las causas que disminuyan su vida. Hay que tener en cuenta que el problema de incrementar la vida útil de las resinas de intercambio iónico no es particular. El problema es esencialmente el mismo para todos los materiales, máquinas o productos que representen inversión de capital.

Hay que aclarar que el término degradación es en general uno, éste, incluye tanto cambios físicos

como químicos. Los cambios físicos que pueden ser - originados por modificaciones químicas incluyen aumento en la fragilidad y porosidad de la resina, y reducción del tamaño de partícula.

La resina débilmente activa es usualmente relacionada con cambios químicos que pueden involucrar pérdida irreversible de los sitios activos o ensuciamiento (14).

Como se puede observar, es muy importante desarrollar métodos de laboratorio confiables en el estudio de la estabilidad de la resina de intercambio iónico, ya que, los datos así obtenidos son necesarios para la determinación de una evaluación económica razonable. En la actualidad no existe aún una prueba que pueda ser usada para evaluar la calidad de las esferas de resina en cualquier aplicación. Sin embargo, hay diferentes tipos de exámenes que para este propósito se han estudiado (1). Una lista que muestra algunas de estas pruebas se halla a continuación:

#### Métodos químicos

- Capacidad iónica total
- Carga y propiedades de elusión
- Isotermas de equilibrio
- Preferencia iónica
- Basicidad /Acidez
- Métodos ASTM D 3375-75, D 1782-72

## Métodos físicos

- Prueba de bombeo Jabasco - Dow Chemical Co.- Método analítico No. 14
- Prueba Chatillon -Dow Chemical Co.- Méto do analítico No. 25B
- Prueba Anaconda -Anaconda Co., Grants, - NM
- Prueba Kennecott -Kennecott Copper Corp., Bingham Canyon, UT
- Prueba.CEGB-Golden and Irving (1972)
- Prueba WRST -Skriba, Alvino & Kunin (1980)

### 1.1 Deterioro de resinas intercambiadoras de iones debido a cambios físicos

Las resinas de intercambio iónico pueden deteriorarse debido a su fragmentación lenta causada por erosión en un tanque agitado, por cambios bruscos en la composición química de la atmósfera que le rodea, o simplemente al ser sometido a grandes esfuerzos mecánicos al acomodarse dentro de lechos fijos.

Las fallas más comunes presentadas por las resinas de intercambio iónico debido a cambios físicos son la fractura, la ruptura y la fragmentación. Diferentes investigadores han comparado la estabilidad física de resinas: Kunin, 1972 (17); Golden e Irving, 1972 (11); Ball y Ray, 1976 (6). Estos méto

dos realizan pruebas que en general, miden la resistencia de la resina a la degradación física debida a cambios bruscos de temperatura, composición y mecánicos. Debido a que en el presente estudio se pretenden observar los cambios químicos que originan desactivación en la resina de intercambio iónico, no se profundizará más en este tema; para mayor información ver las referencias (1) y (25).

### 1.2 Deterioro de resinas intercambiadoras de iones causado por cambios químicos

Por lo que respecta a la desactivación catalítica de origen químico, como se dijo anteriormente, una resina de intercambio iónico puede perder su actividad por muchas y diferentes razones pero, las causas más comunes pueden agruparse en forma no muy estricta en (8):

1. Envenenamiento
2. Ensuciamiento
3. Sinterización o pérdida de grupos activos

Envenenamiento. El envenenamiento de un catalizador es originado por la quimisorción de algunos agentes cuando ocupan sitios que de otra forma serían factibles de catalizar provocando así, una disminución de la actividad o selectividad. Los agentes envenenantes pueden ser reactivos, productos o impurezas que se hallen en la alimentación del reactor; ya -

sea solos o en combinación. En alguna reacción compleja, un veneno puede afectar una etapa de la reacción más que otra; en esta forma, cambia su selectividad y permite favorecer una reacción mediante la adición deliberada de un veneno. La quimisorción de agentes envenenantes puede ser reversible o irreversible. En el primer caso, la eliminación del veneno devuelve al catalizador su vitalidad. Cuando la especie envenenante de un proceso reversible es un reactante, su eliminación no tiene sentido. En cambio, si el veneno es un producto adsorbido fuertemente la reacción puede ser denominada autoenvenenada o autoinhibida. Un posible remedio a este tipo de veneno consiste en operar a conversiones bajas, separar el producto de la corriente de salida y recircular el resto de la corriente. En todos estos casos, el envenenamiento así entendido, es un fenómeno de quimisorción que constituye una desactivación química (7).

**Ensuciamiento.** El ensuciamiento es originado por la presencia de especies en la fase fluida que forman una cubierta física al irse depositándose poco a poco en la superficie. De este modo, se cubren o bloquean sitios activos disminuyendo así la actividad del catalizador. El ensuciamiento puede también ser resultado de reacciones de superficie cuyos productos pueden obstruir la superficie activa del catali

zador.

Sinterización o pérdida de grupos activos. Como una consecuencia del alta temperatura local y en cierta medida de la naturaleza oxidante o reductora de la atmósfera, el catalizador en sí y/o su soporte sufren una disminución del área superficial específica o la naturaleza química de los agentes catalíticos es tan alterada que pierden sus propiedades catalíticas. Por las características que presenta este fenómeno la sinterización constituye un proceso físico irreversible.

Es poca la información reportada en la literatura sobre la desactivación sufrida por las resinas de intercambio iónico al ser usadas como catalizadores. A continuación, simplemente con el fin de ejemplificar los distintos tipos de desactivación originada por cambios químicos de la resina, se mencionan algunos casos de deterioro de resinas de intercambio iónico presentados en procesos actualmente utilizados en la industria.

### 1.2.1 Envenenamiento

Las características ácidas o básicas y la gran área superficial y estructura del poro de las resinas de intercambio iónico, sobre todo las de tipo macrorreticular, han hecho que éstas sean designadas como adsorbentes porosos de intercambio iónico.

Debido a que los procesos de adsorción (superficial) y absorción (en un volumen) pueden ocurrir simultáneamente en las resinas de intercambio iónico, el término "adsorción" es comunmente usado para describir también el fenómeno de intercambio iónico (15). Por esta razón, en lo que respecta a la desactivación de este tipo de materiales como catalizadores, la literatura no siempre hace distinción entre un veneno adsorbido y uno que, por las propiedades ácidas o básicas de las resinas, al reaccionar con un ión activo del catalizador origina su sustitución por otro ión o radical. Así, se tiene que si la reacción que originó la desactivación es reversible, la regeneración de la resina es factible. Algunos métodos utilizados en la rehabilitación de resinas de intercambio iónico se hallan en las referencias (4) y (17). Para el caso específico de la resina Amberlyst 15, los apéndices 1 y 2 proporcionan los métodos de reactivación utilizados para el caso en que esta resina es desactivada por el intercambio de sus iones hidrógeno con iones o compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, no siempre es posible renovar las propiedades de la resina de intercambio iónico. Hay ocasiones en que el proceso de regeneración de la resina requiere de condiciones de operación muy drásticas, condiciones que la matriz polimérica no es capaz de soportar. También se da el caso en que el tratamiento de reactivación

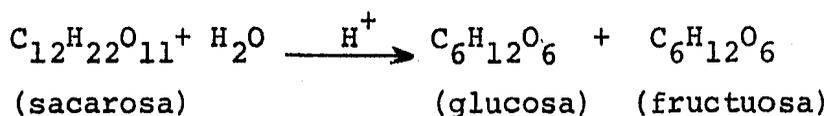
es tan costoso que es más económicamente factible - el reemplazo del catalizador por resina nueva.

Con el fin de evitar ensuciamiento, envenenamiento, degradación de la resina o en general todo lo que reduce su eficiencia como catalizador, como precaución, deben de eliminarse aquellos materiales contenidos por los reactivos que al tener contacto con el catalizador pudieran afectarlo. En el caso - específico de envenenamiento por reemplazo de sus - iones activos, cualquier ión o compuesto cuya selectividad de reacción compita con la de el (los) reactivo(s) se constituye en un agente capaz de disminuir los centros activos factibles de catalizar la reacción. El apéndice 3 muestra algunas rutas empíricas que intentan ser una guía para entender la selectividad relativa para el intercambio iónico en - resinas. Estas rutas no pueden ser interpretadas estrictamente para todos los casos pero dan una buena idea de como prevenir este tipo de desactivación en resinas intercambiadoras de iones. Separar las impurezas de la corriente de reactivos usualmente es - más económico que el realizar procesos de regeneración al catalizador dañado por su presencia. La turbidez, partículas coloidales, sales inorgánicas - - (particularmente las de metales pesados), y peróxidos orgánicos deberán eliminarse preferentemente antes de mezclar los reactivos con el catalizador.

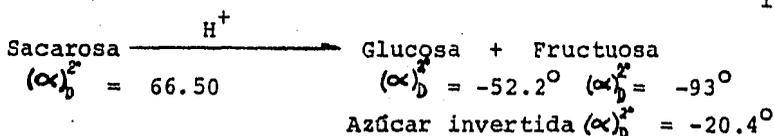
## Inversión de Sacarosa

La inversión de la sacarosa es un proceso en el que una desactivación irreversible es presentada por el catalizador, una resina fuertemente ácida. - Este deterioro es causado principalmente por la presencia de material orgánico en los reactivos ya que, estos compuestos son fuertemente adsorbidos por la resina.

La inversión del azúcar es lograda mediante - la hidrólisis de la sacarosa, un disacárido, para - formar una mezcla equimolar de fructuosa y glucosa, dos monosacáridos,

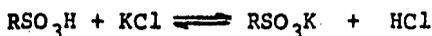


La reacción de inversión es una hidrólisis - que ocurre cuando la sacarosa se halla en fase acuosa y un ácido cataliza la reacción. Los términos invertido o inversión se deben a los cambios que ocurren en la rotación óptica de soluciones de sacarosa,



es decir, el azúcar invertido desvía la luz polarizada en - dirección opuesta a la obtenida en soluciones de sacarosa.

El procesamiento de licores de azúcar con resinas de intercambio iónico es posible introduciendo otro factor que influye en la inversión de sacarosa. Si un electrolito está presente en el jarabe de azúcar o en jugos de frutas, ácidos solubles serán generados debido al intercambio del catión de la resina,



siendo, éste ácido soluble generado un excelente catalizador de la reacción de inversión de sacarosa (16).

En la industria del azúcar cerca de 500 ciclos se obtienen con resinas fuertemente ácidas y limpieza (reactivación) de tipo oxidativo cada 25 ciclos. En el proceso de inversión de la sacarosa se ha observado que la capacidad de la resina disminuye progresivamente durante este lapso de uso. Esto es atribuido a que la resina es deteriorada por adsorción irreversible de materia orgánica y a que el hierro producto de la erosión de tuberías ensucian el catalizador. Estudios sobre este tipo de daño han sido realizados a fondo por Frisch (10). Para dar una idea de cuanto afecta la adsorción de material orgánico en resinas de intercambio iónico - la (figura 1.1) muestra los cambios observados en la capacidad de una resina fuertemente básica a pesar de haber recibido varios tipos de tratamientos (18).

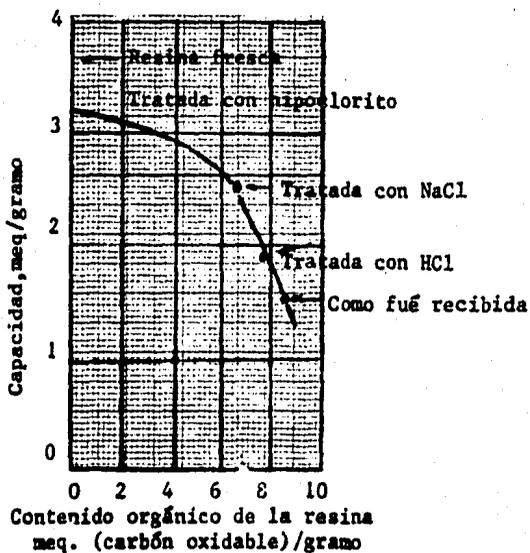
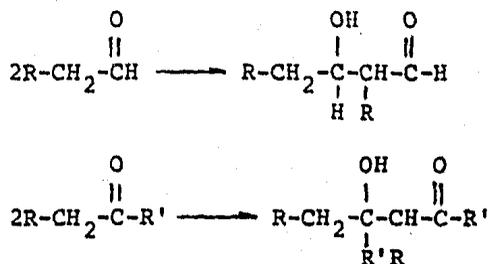


Figura 1.1 Efecto de distintas técnicas de limpieza en el contenido orgánico y capacidad de fuerzas básicas de la resina Amberlyst IRA-401. Ref.(18).

### Condensación aldólica

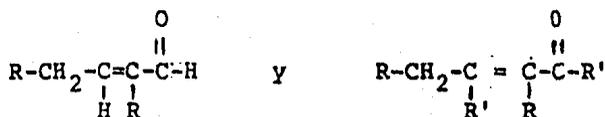
Algunos procesos que traen como resultado la disminución del número de centros activos de resinas de intercambio iónico debido a la presencia de reacciones indeseables han sido observados. La condensación aldólica por ejemplo, frecuentemente causa el deterioro de las resinas de intercambio iónico de carácter básico que se utilizan como catalizadores de esta reacción. (2).

La condensación aldólica de aldehídos y cetonas puede representarse por las siguientes ecuaciones:



donde R puede ser un grupo alquilo o un hidrógeno.

La condensación aldólica es una reacción reversible, pero puede en algunos casos continuar con una reacción de deshidratación. A bajas temperaturas (menos de 25°C), el aldol es el único producto de reacción; a altas temperaturas el alcohol se deshidrata para formar un producto de condensación insaturado. La reacción de deshidratación produce entonces:



Trabajos experimentales anteriormente realizados (28) indican que en la condensación aldólica las resinas de intercambio iónico no son catalizadores apropiados para procesos que incluyan aldehídos porque la reacción se vuelve demasiado

exotérmica cuando el aldehído sin diluir pasa a través de un lecho regenerado recientemente y la resina requiere frecuente regeneración. Esto hace suponer que la presencia de ácidos, como productos de oxidación de los aldehídos, pueden inactivar la resina de acuerdo a la reacción siguiente:



donde  $R_4$  es la matriz de la resina.

Aunque existen varias formas de enfriar la zona de reacción y así controlar el calor de reacción, lo encontrado en cuanto a la neutralización de la resina de acuerdo a la ecuación anterior limita la aplicabilidad de la resina, ya que, una vez que se ha realizado esta reacción de deterioro no es posible renovar las propiedades catalíticas de la resina. A continuación se muestran los resultados observados al adicionar ácido a una resina tipo hidroxiamonio cuaternaria.

Tabla 1.1 Productos de condensación del butiraldehído  
(100 gramos de butiraldehído fueron empleados)

Catalizador	Tiempo de reacción, Hr.	% Producido	
		Aldol	$\alpha$ -Etil- $\beta$ -propil acrolefna
Deacidite, 30 g., con 15 ml de ácido acético	48	24	53
Deacidite, 30 g	48	53	3
Permutit S, 30 g	41	58	..
Permutit S, 30 g con 5 ml de ácido acético	..	..	25

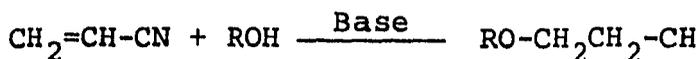
Referencia (28).

### 1.2.2 Ensuciamiento

Ejemplos de ensuciamiento causado por la presencia de reacciones indeseables se hallan en los procesos de cianoetilación de alcoholes y en la obtención del acetato de terbutilo. En estos casos, la formación de polímeros provoca se obstruyan los centros activos de la resina originando así se desactiven rápidamente estos materiales al ser usados como catalizadores.

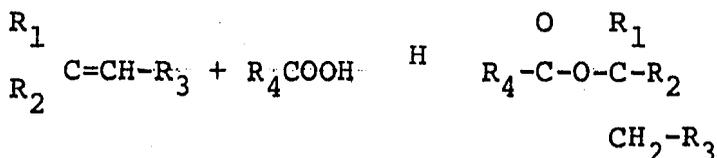
#### Cianoetilación de alcoholes

Los alcoholes reaccionan rápidamente con acrilonitrilo en la presencia de bases para dar alcoxipropionitrilos (5):



Las resinas de intercambio iónico tipo hidroxiamonio cuaternario son catalizadores efectivos de la cianoetilación de alcoholes primarios y secundarios cuando se trabaja a temperaturas entre 10 y 45°C. Las conversiones alcanzadas son muy buenas, comparables a las obtenidas usando catalizadores básicos convencionales. En el proceso se encontró, sin embargo, cierta tendencia de estas resinas a ser desactivadas después de algunas corridas. Esto es atribuido a que una película de acrilonitrilo es formada en la superficie de la resina.

Un efecto similar se presenta en la reacción catalizada por la resina Amberlyst 15 entre el isobutileno y el ácido acético para dar el acetato de terbutilo (3) cuya ecuación generalizada es:



Estudios realizados por Kemp\* indican que la reacción de polimerización indeseable no es significativa con el uso de la resina Amberlyst 15 comparada con el porcentaje de polímero hallado cuando el catalizador usado es un ácido fuerte.

### 1.2.3 Pérdida de centros activos

La desulfonación es el fenómeno de pérdida de sitios activos más comunmente presentado por las resinas fuertemente ácidas. Esto se debe a que la reacción de sulfonación del anillo bencénico se diferencia de otras reacciones de sustitución aromática en que es reversible a temperaturas elevadas(2). Por ésta y por otras reacciones similares es que la mayor desventaja de las resinas de intercambio

---

\*Kemp, J.D., U.S. Patent 3, 678, 0099, Julio 18, 1972.

iónico como catalizadores es su relativamente baja temperatura máxima de operación. Las resinas de intercambio iónico tipo gel al ser usadas a temperaturas menores a 125°C mantienen una larga vida útil. Las resinas de tipo reticular pueden tolerar temperaturas superiores a 150°C por períodos relativamente cortos, pero a temperaturas cercanas a 175°C la desulfonación aromática ocurre (23).

A continuación se describen dos procesos afectados por este tipo de desactivación. Ambos utilizan a resinas fuertemente ácidas como catalizador. En el primero, alquilación del benceno, la reacción de desulfonación es originada por operar a temperaturas muy altas. En el segundo, hidratación del propileno, la reacción de desulfonación es provocada por la presencia de agua en el sistema en que se opera. Este compuesto, como se podrá ver, precipita se realice este tipo de deterioro.

## Alquilación del benceno

Kapura, M.J. y Gateş, C.B. (12) estudiaron las propiedades de varios polímeros sulfonados, resinas fuertemente ácidas, al ser utilizadas como catalizadores en la alquilación del benceno con propileno. También compararon estas propiedades con las presentadas por un polímero fluorocarbonado conteniendo al grupo  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$  como centro activo catalíticamente. La estructura de los catalizadores estudiados se muestra en la tabla 1.2 a continuación.

Tabla 1.2 Estructura de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Estructura
Amberlyst 15	<p> <math display="block">\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \qquad \qquad   \\ \text{SO}_3\text{H} \qquad \text{SO}_3\text{H} \\   \\ \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}</math> </p>
Fluorocarbon Resin	<p> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\   \\ \text{CF}_2 \\   \\ \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}) \\   \\ \text{CF}_2 \\ \vdots \end{array}</math>   <math>n = 1, 2, \text{ or } 3</math> </p>
Sulfonated Polyphenyl	<p> <math display="block">\left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \right)_m</math> </p>
Sulfonated PPO	<p> <math display="block">\left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{SO}_3\text{H} \right)_n</math> </p>

Referencia (12)

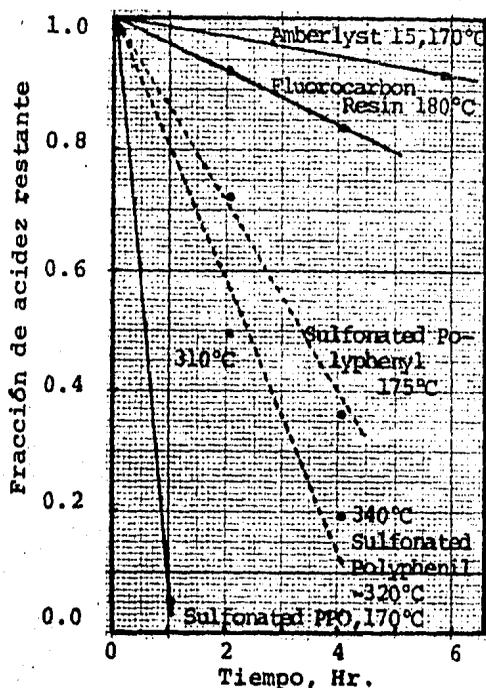


Figura 1.2 Disminución en la acidez de catalizadores en una corriente de nitrógeno. Referencia (12).

La gráfica de la (figura 1.2) muestra como afecta la temperatura al fenómeno de desactivación estudiado. Como se puede ver, la rapidez con que disminuye la actividad catalítica en una operación isotérmica, a una velocidad de flujo constante, se incrementa con la temperatura.

Además, las experiencias reportadas por estos autores muestran una vez más lo complejo que es el fenómeno de desactivación catalítica. Simplemente, en este proceso en particular, los resultados obtenidos sugieren que el deterioro sufrido por las resinas no es causado solamente por su desulfonación. Se sabe que impurezas catiónicas en la alimentación como el hierro, envenenan las resinas al intercambiarse con los iones activos del polímero sulfonado. También, existen -

evidencias de que hay formación de productos olefínicos (coke) que contribuyen a la desactivación del catalizador. Esto, también llega a ser un problema de importancia, ya que, el coke así formado no puede ser eliminado selectivamente por tratamiento en hornos. Por otra parte, hay que considerar que, esta última observación muestra además otra de las limitaciones del uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores: su baja selectividad. Esto, se puede ver más claramente si se recuerda que la polimerización de olefinas es catalizada por resinas - ácido sulfónicas (Polyanskii, 1970).

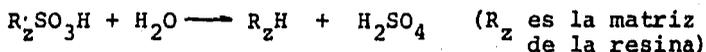
### Hidratación del propileno

Petrus, Stamhulus y Joosten. (22) reportan que en la hidratación del propileno la hidrólisis de - grupos sulfónicos es el proceso de desactivación - que predomina.

La cinética de la reacción de descomposición puede ser descrita por el ataque de iones  $H^+$  a los grupos  $-SO_3H$  de la resina resultando en una reacción de segundo orden total. Dos tipos de grupos  $-SO_3H$  están presentes, mostrando éstos, diferentes velocidades de descomposición. Los grupos que se descomponen lentamente constituyen aproximadamente del 85 al 95 % de la capacidad original de la resi-

na. Probablemente son grupos sulfónicos ácidos insertados, durante el proceso de sulfonación de la resina, en posición para sobre las unidades de estireno. Una pequeña cantidad de grupos (<3%) descompuestos muy fácilmente se atribuye son grupos ester sulfatos.

La descomposición de las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas en un tratamiento térmico en agua produce ácido sulfúrico como producto de descomposición. Experimentos preliminares, muestran que la reacción de descomposición puede considerarse tienen lugar a la misma velocidad a lo largo de toda la superficie de la esfera de resina. La reacción principal es :



Los autores antes mencionados, compararon la desactivación que presentan varias resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas al ser tratadas con el agua. Un gráfico que muestra los resultados por ellos obtenidos se halla en la (figura 1.3).

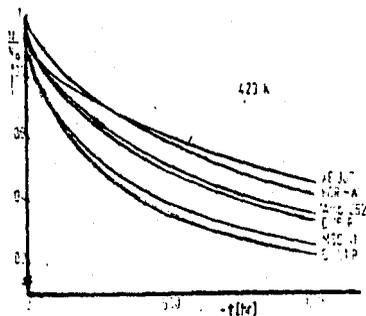


Figura 1.3 Valores calculados de  $N/N_0$  a  $423^\circ\text{K}$  como una función del tiempo. Referencia (22).

## **CAPITULO 2**

### **DESCRIPCION EXPERIMENTAL Y RESULTADOS**

## 2.1 DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL REACTOR

El reactor experimental usado fué el mismo - que se utilizó para el estudio cinético de la reacción de transesterificación entre el éter etílico - del etilén glicol (cellosolve) y el acetato de etilo catalizada por la resina Amberlyst 15 (27).

El cuerpo del reactor está formado por un cilindro de 10.5 cm de altura, 10.2 cm de diámetro, - 0.49 cm de espesor, una placa del mismo espesor como base y otra igual como brida. Todo el reactor, - al igual que la tapa es de acero inoxidable 316, en esta forma, se puede aplicar agitación magnética y, al mismo tiempo, se evitan problemas de corrosión.

Consta de una salida para toma de muestras y descarga, en su interior está provisto de soportes y bases que sostienen las canastillas que soportan el catalizador. Estas bases, se encuentran a 1.5 - cm del fondo del reactor; este espacio permite el - libre movimiento de la barra magnética.

Las canastillas que soportan el catalizador - son paralelepípedos de acero inoxidable de 325 mallas. Tienen 2.5 cm de ancho, 6.0 cm de altura y - 0.6 cm de espesor.

La tapa del reactor es una placa de 0.49 cm - de espesor, bridada y con un diámetro de 16.4 cm. - Está provista de dos entradas de alimentación, una salida para poder destilar, otra en la que se halla un manómetro y un termopozo.

El reactor es de una capacidad de 800 ml. Está provisto de una resistencia eléctrica que lo envuelve a todo su alrededor, en esta forma, se suministra calor al mismo. Además, una parrilla eléctrica lo suministra a la base del cuerpo de éste. - Para evitar posibles pérdidas de calor, el reactor se encuentra aislado con una gruesa capa de fibra de vidrio y, la tapa se cubrió durante la realización de los experimentos con aislante de fibra de vidrio comprimido. Para controlar la cantidad de calor a suministrar, la parrilla eléctrica está provista de un reóstato y la resistencia está conectada a un autotransformador.

La presión es medida con un manómetro tipo Bourdon y la temperatura con un termómetro de mercurio.

La velocidad de agitación se regula por medio de un control que posee la parrilla eléctrica. Esta velocidad se midió por medio de un tacómetro Pioneer Photo Tach, modelo 36.

A continuación la (figura 2.1) muestra un esquema del reactor experimental citado.

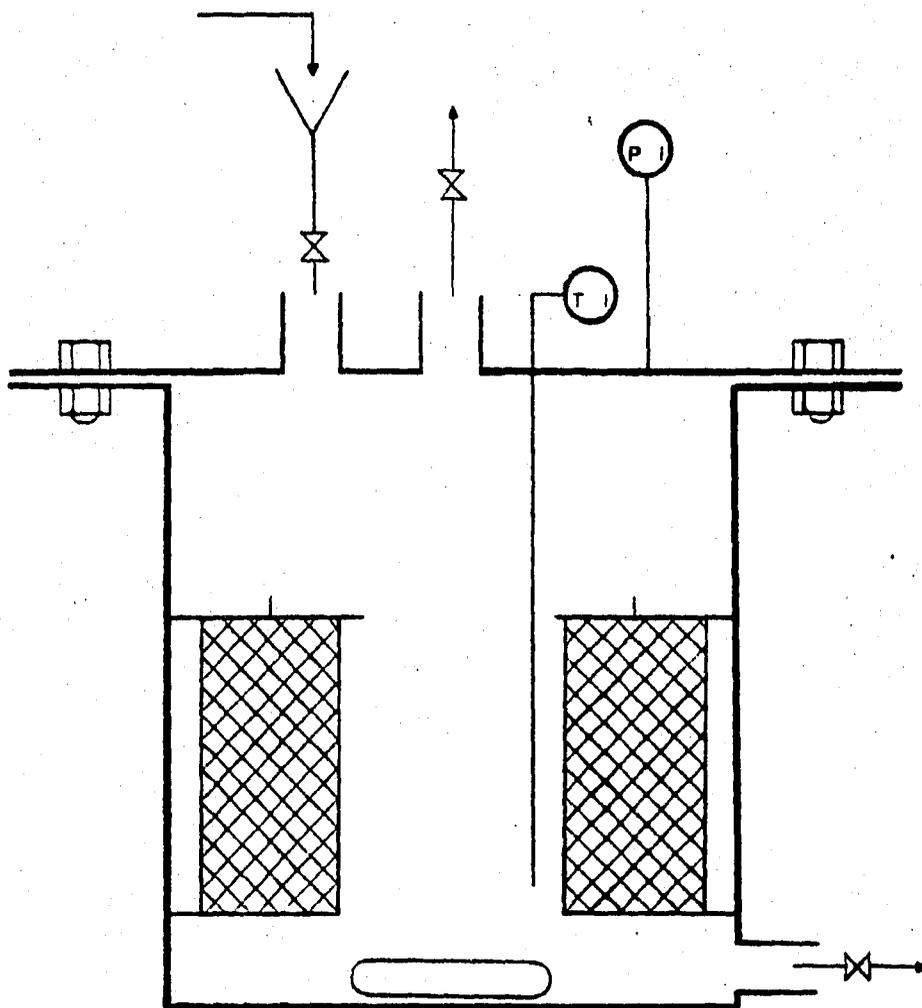


Figura No. 2.1 Esquema del reactor experimental.

## 2.2 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS

El método de análisis empleado para cuantificar la concentración de reactivos y productos en las muestras de reacción obtenidas en los diferentes experimentos fué el de cromatografía de gases. En la (figura 2.2) se observa un cromatograma típico resultado del análisis de una muestra de reacción. En ésta, se puede ver el orden en que se recibe la señal de cada una de las especies presentes.

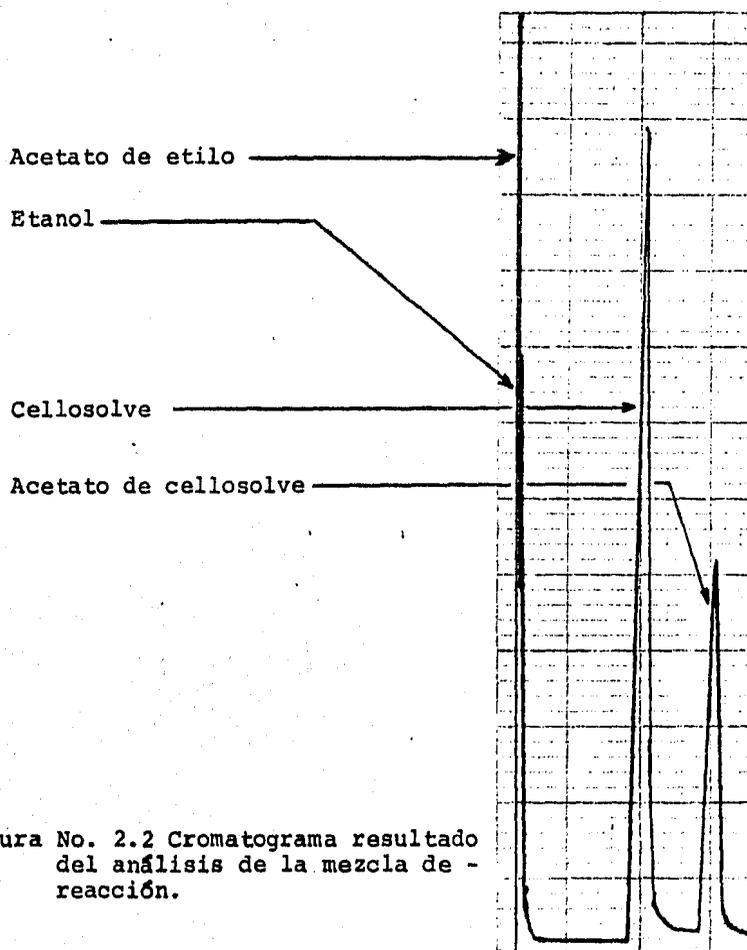


Figura No. 2.2 Cromatograma resultado del análisis de la mezcla de reacción.

Un cromatógrafo de gases Gow-Mac serie 525 - con detector de conductividad térmica y nitrógeno - como gas acarreador fué el utilizado.

La columna cromatográfica empleada es de acero inoxidable, de tubing de 12 pies de longitud y  $1/8$  de pulgada de diámetro nominal. Fué empacada con Carbowax 1500 soportado en Chromosorb W.A.W. al 10% en peso; el tamaño de la partícula es de 80/100 mallas y su temperatura máxima de operación es de  $250^{\circ}\text{C}$ .

Las muestras líquidas del reactor, son inyectadas al cromatógrafo por medio de una jeringa graduada de 1 a 10  $\mu\text{l}$ . Al entrar, la muestra se vaporiza en la puerta de inyección del cromatógrafo debido a la temperatura a la que se halla ésta. La tabla 2.1 muestra las condiciones de operación utilizadas en el cromatógrafo de gases.

Inyectando en el cromatógrafo muestras de composición conocida que contienen algunas de las especies presentes en la mezcla de reacción, se relacionó el área bajo la curva promedio (obtenida por triangulación) con el número de moles. Así se obtuvieron las curvas de calibración de las especies presentes en la mezcla de reacción bien identificadas. Sin embargo, a las condiciones de operación usadas en el analizador, la señal más representativa, la que originó menos incertidumbre fué la correspondiente al acetato del eter etílico del eti--

Tabla No. 2.1 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases usadas durante la experimentación.

Temperatura de la puerta de inyección	165°C
Temperatura de la columna	90°C
Temperatura del detector	165°C
Corriente en el puente	128 $\mu$ A
Velocidad del gas de arrastre	81.8 ml/min
Velocidad del gas de referencia	68.2 ml/min
Velocidad de la carta	0.2 in/min*
Atenuación	2*
Volumen inyectado	2 $\mu$ l*

\* Estas condiciones por razones experimentales se cambiaron en algunas ocasiones, en estos casos, la descripción del experimento lo indica.

lén (glicol (acetato de cellosolve)). Por esta razón, esta señal fué la utilizada como parámetro de referencia para la obtención de su concentración y posteriormente, de la conversión lograda a determinado tiempo de reacción. Los cálculos realizados en la obtención de las curvas de calibración se realizaron en base a las siguientes ecuaciones:

Para una muestra dada se tiene que:

$$V_{ac} d_{ac} = C_{ac} V_T$$

donde  $V_T = V_{ac} + V_c$

entonces:  $C_{ac} = V_{ac} d_{ac} / (V_{ac} + V_c)$

Además, por definición:

$$C_{ac} = N_{ac} / V_m$$

por lo que, para tener coherencia dimensional,

$$n_{ac} = C_{ac} V_m \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

Por otra parte,

$$A_i = b_i h_i / 2$$

$$y, \quad A = A_1 - A_2 / 2 \dots\dots\dots (2)$$

Por lo que, con las ecuaciones (1) y (2) se construyeron las curvas de calibración. La (figura 2.3) muestra una de las curvas de calibración del acetato de cellosolve que se utilizó durante la experimentación.

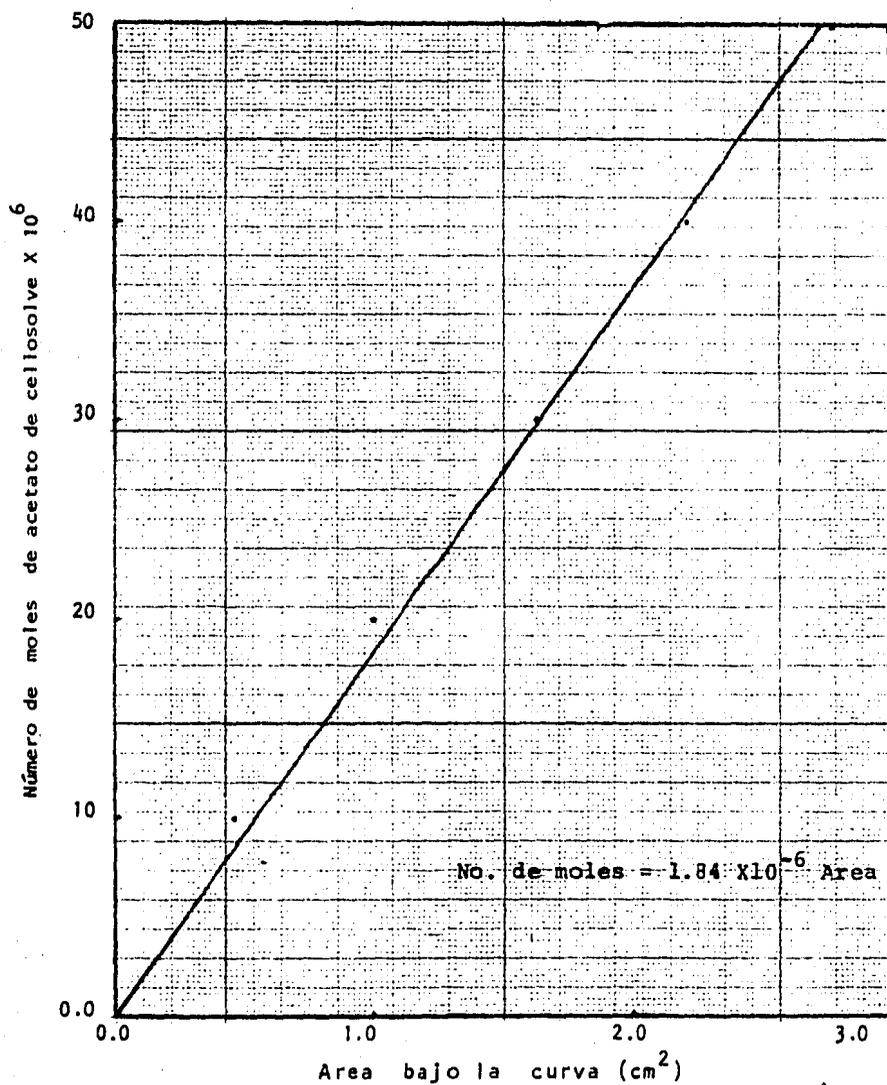


Figura No. 2.3 Curva de calibración para el acetato de cellosolve.

### 2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección, se describen en forma detallada los experimentos efectuados con el fin de cumplir los objetivos inicialmente señalados. La investigación realizada puede resumirse en ocho experiencias. Estas, en base a la información que proporcionaron, pueden dividirse en tres grupos. Así, se tiene que los primeros tres experimentos indican características propias del sistema que nos interesa; la desactivación de la resina Amberlyst 15 al ser usada como catalizador; determinada cuando ésta se usa durante períodos de operación largos, es decir, usando un método de examen acelerado (18); los cambios de acidez que trae consigo este deterioro del catalizador y la presencia de reacciones secundarias.

Los siguientes cuatro experimentos llevan como fin la investigación de la causa que origina la desactivación presentada por la resina al ser usada como catalizador de la reacción de transesterificación entre el cellosolve y el acetato de etilo.

La tercera parte lo forma únicamente el último experimento cuyo objetivo fué determinar la influencia del fenómeno de desactivación estudiado, pero ahora, cuando el catalizador se utiliza en períodos de operación normales. Cada experimento consta de tres partes. Primero, se indica la razón, hipótesis o información que motivó se realizara dicho

experimento. A continuación se describe el procedimiento utilizado para finalmente, mostrar los resultados obtenidos, analizarlos y concluir respecto a éstos.

### 2.3.1 Medición de la desactivación catalítica

Con objeto de evaluar la desactivación de la resina Amberlyst 15 como catalizador de la reacción de transesterificación entre el cellosolve y el acetato de etilo, se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental:

- a) Tratamiento del catalizador previo a la reacción.
- b) Establecimiento de condiciones iniciales de reacción.
- c) Medida de la evolución de la reacción en función del tiempo.
- d) Empleo del catalizador en períodos prolongados.
- e) Verificación de la reproducibilidad del experimento.

Por lo que al inciso (a) se refiere, el tratamiento consistió en lavar la resina con metanol, para así eliminarle la mayor parte de las impurezas contenidas; este lavado se repitió varias veces con alcohol puro hasta observar coloraciones prácticamente nulas en el extracto de alcohol. En pruebas posteriores se utilizó este mismo tratamiento por lo que, de aquí en adelante, a esta operación reali

zada en la resina se le llamará simplemente "lavado con alcohol. A continuación, se secó la resina a  $-80^{\circ}\text{C}$  durante dos horas.

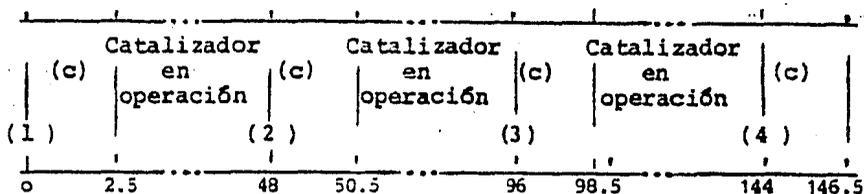
En cuanto a las condiciones iniciales de la reacción, 12g de resina limpia y seca se distribuyeron en las canastillas preparadas para este fin, después, éstas se acomodaron dentro del reactor en las bases preparadas para ello. Se adicionaron posteriormente 500 ml de una mezcla equimolar de acetato de etilo y cellosolve preparada a partir de 2.57 moles de cada uno de los reactivos. A continuación, se llevó el sistema lo más rápidamente posible a una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  a fin de minimizar la etapa no isotérmica de la reacción.

Una vez que se alcanzan los  $120^{\circ}\text{C}$ , se inicia la agitación de la mezcla de reacción y la toma de muestras en períodos definidos de tiempo. Durante la realización de esta etapa se procuró analizar simultáneamente las muestras que se obtenían; esto se hizo con el fin de evitar alteraciones posteriores en su composición.

En esta forma, fué posible seguir la evolución de la reacción en el transcurso de aproximadamente 150 minutos. Esta etapa del procedimiento, correspondiente al inciso (c), se efectuó con el fin de obtener una serie de valores de conversión en función del tiempo de reacción que, representara la actividad catalítica que poseía en ese momento

la resina. Con el mismo motivo, se utilizó posteriormente en otras ocasiones, incluso en otras pruebas; por esta razón a los resultados obtenidos de la realización de esta serie de operaciones se le considerará una "medición de la actividad catalítica de la resina".

Después de la etapa de muestreo, se mantuvieron las condiciones de temperatura ( $120^{\circ}\text{C}$ ) y agitación durante períodos mas prolongados. Estos períodos, se vieron interrumpidos por la imposibilidad de controlar las condiciones de reacción durante las noches. Después de haber acumulado 48 horas de uso del catalizador, se sustituyó la mezcla de reacción por reactivos frescos, en la misma cantidad y proporción estequiométrica que en un inicio, y en estas condiciones, se efectuó otra medición de la actividad catalítica de la resina. Este ciclo de dos etapas se repitió por dos veces más, hasta acumular un total de 144 horas de uso del catalizador. Esta secuencia de operaciones puede esquematizarse de la siguiente manera:



Tiempo de uso de la resina (horas)

donde (c) representa la etapa de medición de la actividad.

El inciso (e) se realizó con el fin de verificar si la información obtenida por los medios hasta aquí descritos, es reproducible. Para ello, parte del procedimiento anterior se repitió con otra muestra de catalizador. La (figura 2.4) compara los resultados obtenidos en las dos experiencias, ambas realizadas con muestras de catalizador con 48 - horas de uso. Como se puede ver en dicho gráfico, la tendencia que siguen ambos conjuntos de datos es la misma. Por esto, se consideró comprobada la reproducibilidad de los experimentos y, se continuó con el análisis de los demás resultados.

La (figura 2.5) muestra los valores experimentales obtenidos por el análisis cromatográfico de los cuatro grupos - de muestras de mezcla de reacción, además, señala la tendencia que sigue cada uno de éstos conjuntos de datos. Como se puede ver en este gráfico, existen cambios en la actividad - catalítica de la resina en el transcurso del tiempo. Así, en el período de tiempo en que se experimentó, el catalizador - presenta una desactivación constante.

Con el fin de observar en forma más clara los cambios - sufridos por el catalizador, a los resultados experimentales se les aplicó un tratamiento. Este, se describe a continuación:

- Como se puede ver en la (figura 2.5), para un tiempo de - reacción dado, la conversión alcanzada en cada medición de actividad, fué distinta.

$$x_1 > x_2 > x_3 > x_4$$

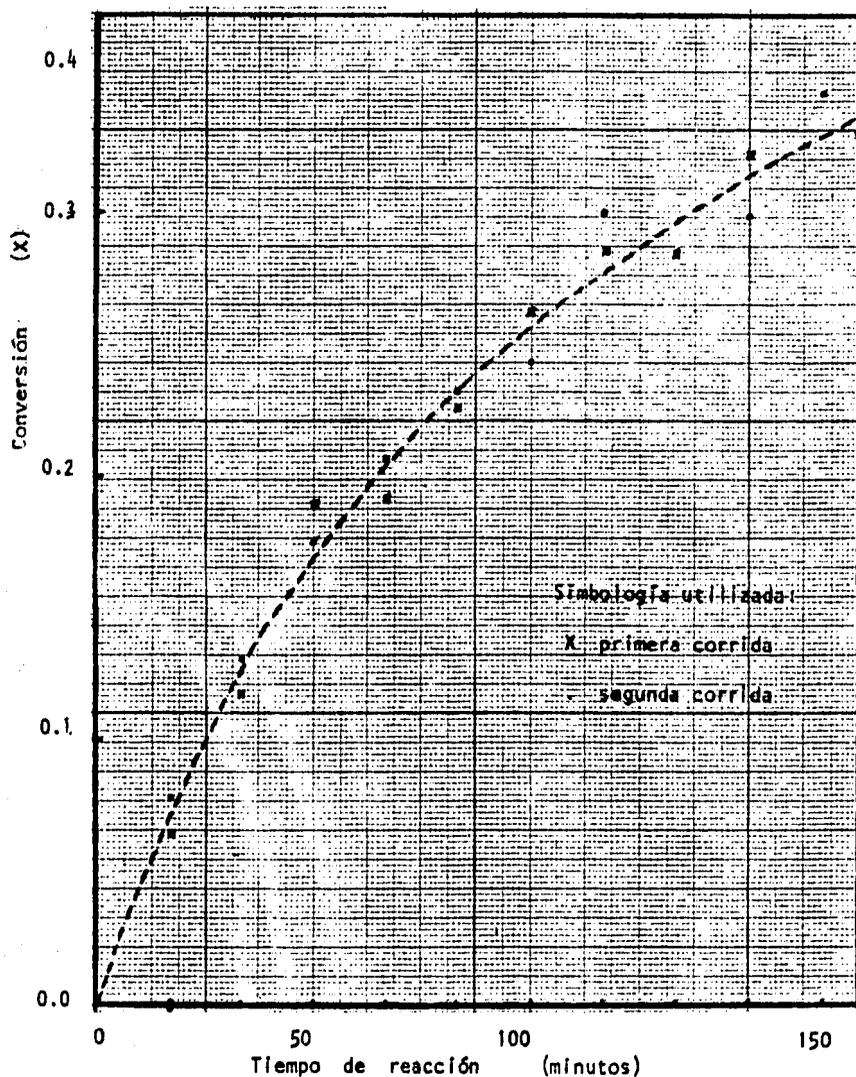


Figura No. 2.4. Verificación de la reproducibilidad de los experimentos. Evolución de la reacción de transesterificación en función del tiempo para dos experiencias realizadas con resina de 48 horas de uso.

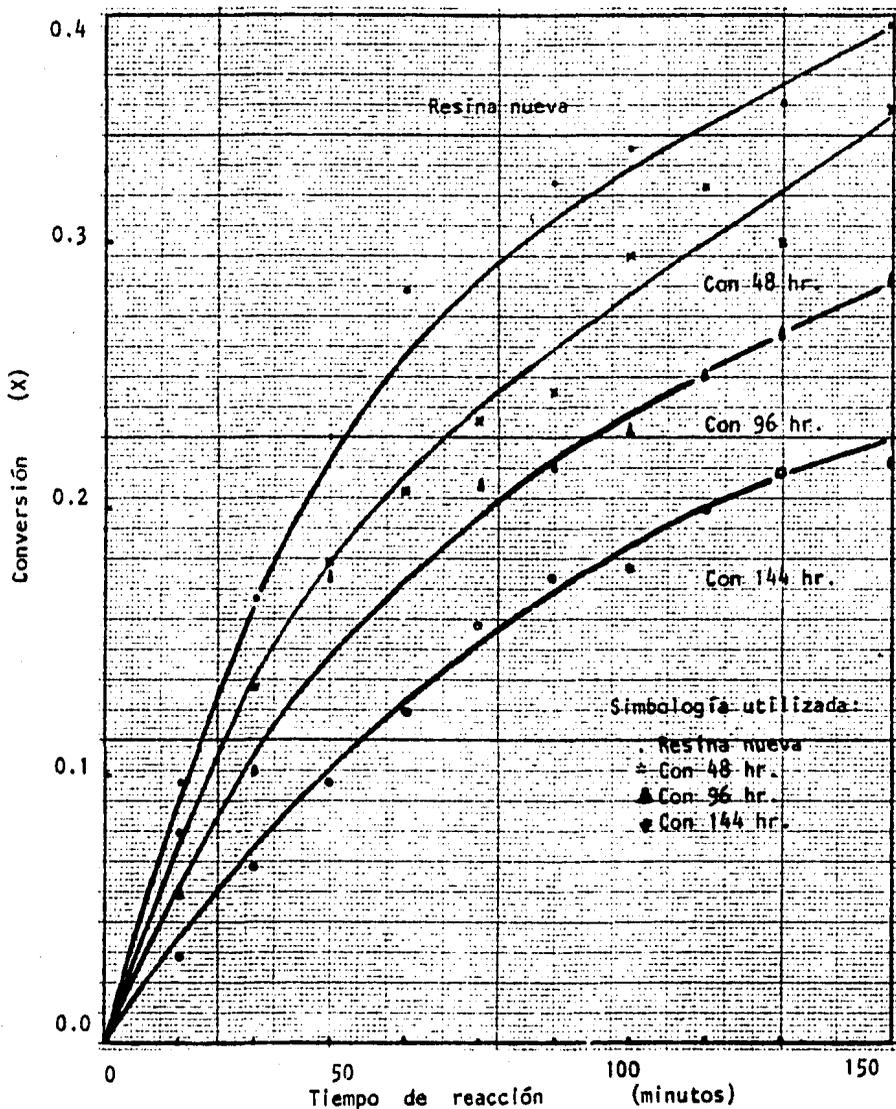


Figura No. 2.5 Comparación de varias medidas de actividad presentadas por resinas con diferentes horas de uso.

- Se comparan estos valores, considerando que, la conversión obtenida mediante el uso de la resina nueva es la unidad, - y como una fracción de ésta, a los valores obtenidos en - las otras mediciones de actividad,

$$f_n^t = x_n^t/x_1^t \dots\dots\dots (1)$$

- Se obtiene el valor de la fracción promedio para cada medición de actividad,

$$f_n = \frac{\sum f_n^t}{t} \dots\dots\dots (2)$$

La tabla 2.2 proporciona los resultados de éstos cálculos.

Tabla No. 2.2 Comparación en la conversión alcanzada por las diferentes actividades del catalizador estudiadas.

Tiempo de reacción (min)	Conversión de referencia	Fracción de la conversión de ref. ( $f_n$ )		
		Horas de uso del catalizador empleado 48	96	144
10	0.0976	0.812	0.575	0.337
20	0.1662	0.801	0.615	0.400
30	0.2267	0.799	0.769	0.431
40	0.2810	0.736	0.740	0.442
50	0.2862	0.811	0.728	0.547
60	0.3232	0.753	0.668	0.540
70	0.3343	0.881	0.682	0.534
80	0.3215	—	0.776	0.621
90	0.3527	0.848	0.754	0.607
105	0.3823	0.917	0.751	0.570
Valores promedio		0.818	0.706	0.503

Los valores de la fracción promedio que se alcanzó en cada una de las actividades catalíticas que se estudiaron, se hallan graficados en la (figura 2.6). Considerando que, las fracciones promedio son un parámetro representativo de la actividad catalítica que en ese momento posea

la resina, es posible concluir que, la desactivación presentada por la resina Amberlyst 15 sigue una tendencia lineal en el transcurso de su tiempo de uso como catalizador de la reacción de transesterificación entre el cellosolve y el acetato de etilo.

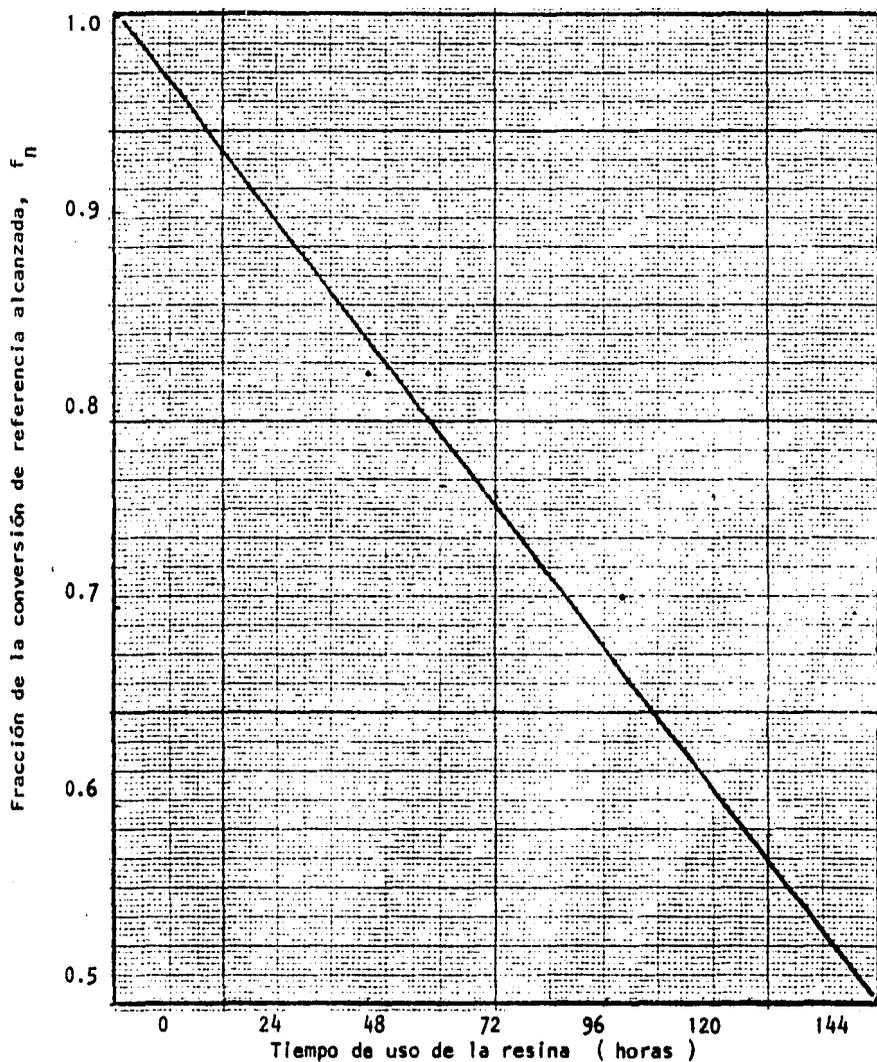


Figura No. 2.6 Variación en la fracción de conversión alcanzada para resinas con diferentes horas de uso.

Valores de la regresión lineal:

Correlación: -0.9942  
 Pendiente: -0.0033  
 Ord. al origen: 0.9963

### 2.3.2. Determinación de la acidez de catalizadores frescos y gastados

Esta experiencia se propuso con el fin de conocer si la desactivación catalítica presentada por la resina Amberlyst 15 es originada por una disminución en la acidez del catalizador. Consistió en la determinación y posterior comparación de la capacidad iónica de tres muestras de catalizador, a saber con 0, 50 y 144 horas de uso.

Primero, las muestras a titular se lavaron con metanol en la forma antes descrita. Después, se llevaron a 120°C y 10 lbs/in<sup>2</sup> de vacío y así se mantuvieron durante tres horas, hasta secado completo.

Posteriormente, se llevó a cabo la determinación de su capacidad iónica mediante la técnica sugerida por la referencia (3) y que se describe en el apéndice 4.

Los resultados obtenidos en esta experiencia se hallan en la tabla 2.3 a continuación.

Tabla 2.3 Comparación de la acidez presentada por muestras de catalizador con diferentes horas de uso.

Horas de uso de la resina	Capacidad iónica meq. H <sup>+</sup> /g de resina seca	Valor calculado de N/No
0	4.60	1.000
48	3.94	0.857
144	2.33	0.507

Con el fin de observar más claramente los cambios de acidez que sufre el catalizador debido a su uso, se calculó para cada determinación de acidez - su correspondiente valor de  $N/No$ . Este parámetro, - se obtuvo mediante el cociente de capacidades, considerando a éstas, como un indicativo del número de centros activos que en ese momento poseía el catalizador. Estos datos también se muestran en la tabla 2.3 y se hallan graficados en la (figura 2.7).

Como se puede observar, en la figura 2.7, - - existe una continua disminución en la acidez de la resina al ésta ser usada como catalizador de la - - reacción de transesterificación. Además, en el lapso de tiempo en que se estudiaron las propiedades - catalíticas de la resina, se observa que la variación en la acidez de la resina es lineal con el - - tiempo de uso de ella. Por otra parte, se compara el valor de la pendiente de esta recta (obtenida - por regresión lineal) con la presentada por la (figura 2.6). Como se puede ver, la velocidad con que disminuye la acidez de la resina es la misma con la que decrementa su actividad catalítica. Por ésto, es posible decir que el deterioro sufrido por la resina puede ser cuantificado ya sea por la medición de su actividad o por la determinación de su capacidad iónica.

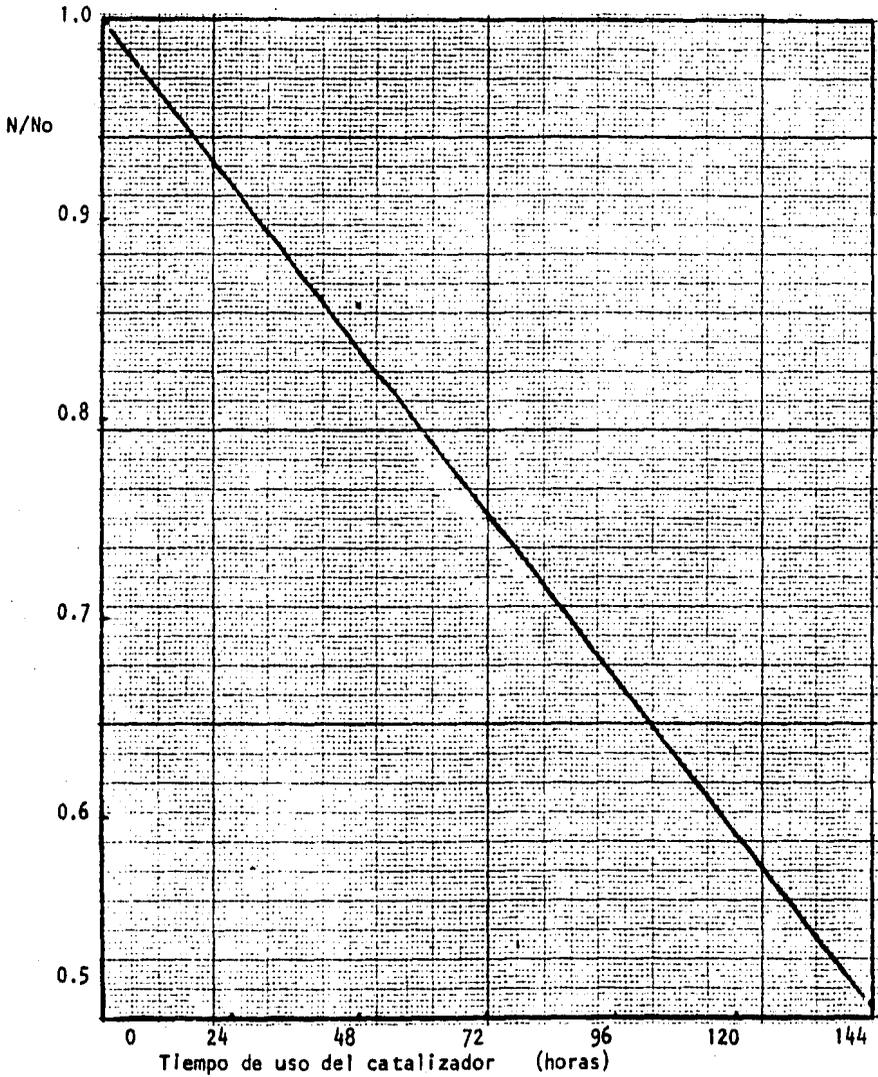


Figura No. 2.7 Valores de N/No calculados para muestras de catalizador con distintas horas de uso.

Valores de la regresión lineal :

Correlación: -0.9989  
 Pendiente: -0.0035  
 Ord. al origen: 1.0091

### 2.3.3 Detección de la presencia de subproductos

Cuando se llevó a cabo el análisis de las - - muestras de la mezcla de reacción en las experien-- cias anteriores, se observó que los cromatogramas - correspondientes a tiempos de reacción mayores a - 100 minutos incluyen señales de sustancias no identificadas. En la (figura 2.8) se puede ver un cromatograma que muestra la ubicación de estos subproductos con respecto a los demás componentes presentes en la mezcla de reacción. Con el fin de determinar cual es el comportamiento de estas sustancias a lo largo de la reacción en estudio, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- a) Tratamiento del catalizador y establecimiento de las condiciones de reacción.
- b) Variación de los subproductos en función del - - tiempo,
- c) Identificación de los subproductos.

El tratamiento que se aplicó al catalizador, así como las condiciones de reacción que se establecieron, fueron las mismas que se describen en la experiencia del inciso 2.3.1 (pag. 38).

Una vez que se fijaron las condiciones requeredas en el sistema, se inició la agitación, y la - toma de muestras a intervalos de tiempo definidos. En esta forma, se siguió el curso de la reacción durante un lapso de 50 horas.

Las muestras recolectadas en el transcurso de la reacción, se analizaron posteriormente por cromatografía. Con el fin de poder observar en forma clara el comportamiento de éstos subproductos, éste análisis se llevó a cabo en primera instancia a una velocidad de carta de 0.5 in/min y una atenuación de 2, condiciones diferentes a las normalmente utilizadas en el análisis de los productos de reacción.

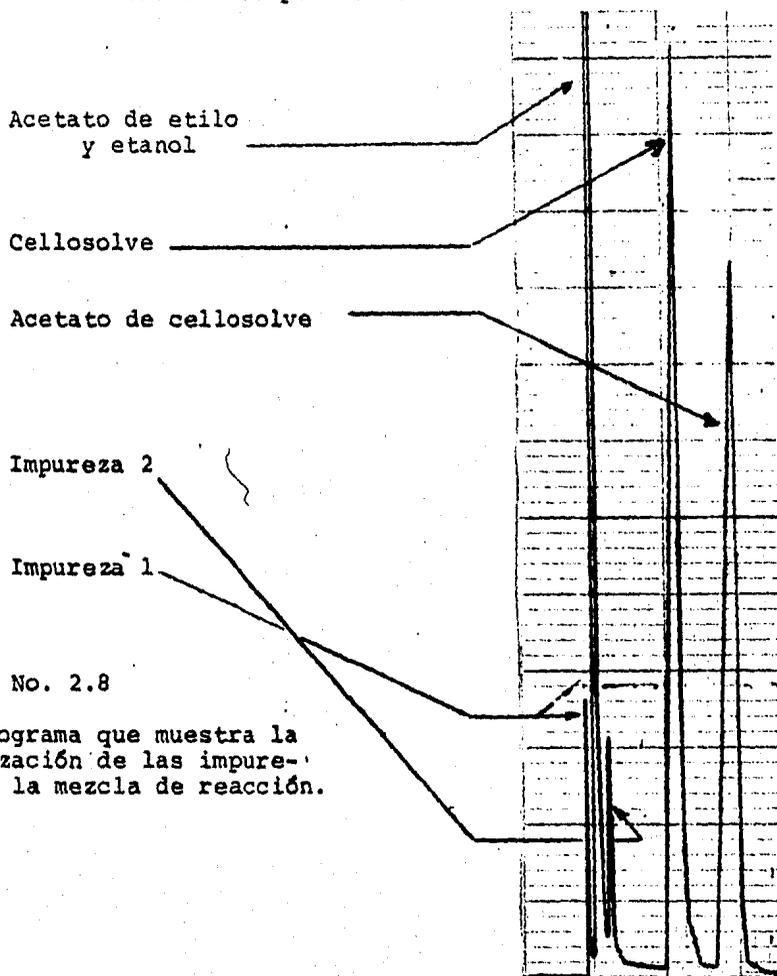


Figura No. 2.8

Cromatograma que muestra la localización de las impurezas de la mezcla de reacción.

En los cromatogramas obtenidos de este análisis, se midió el área bajo la curva de las señales correspondientes a los subproductos. Los resultados que se obtuvieron se hallan graficados en la (figura 2.9).

Como se puede ver en la (figura 2.9), el compuesto identificado como impureza 1 en un principio, incrementa continuamente su concentración hasta que, aproximadamente después de 25 horas de haberse iniciado la reacción, se alcanza un máximo para luego, comenzar a disminuir paulatinamente. Por su parte, la impureza 2 en el período en que se estudió la reacción, presenta un aumento constante en su concentración; dicho aumento, como se ve en la (figura 2.9), tiende a ser lineal en el transcurso del tiempo de reacción.

Para poder comparar el comportamiento presentado por las impurezas con el que simultáneamente tenían los demás componentes de la mezcla de reacción, se analizaron nuevamente las muestras. En esta ocasión para detectar mejor la cantidad de cello solve y de acetato de cellosolve se utilizaron las condiciones de operación normalmente usadas en el cromatógrafo: atención de 2 y una velocidad de carta de 0.1 in/min. Los resultados de estos análisis proporcionan el gráfico de la (figura 2.10). En cuanto a esto, hay que aclarar que no se cuantificó la cantidad de acetato de etilo y de etanol dado

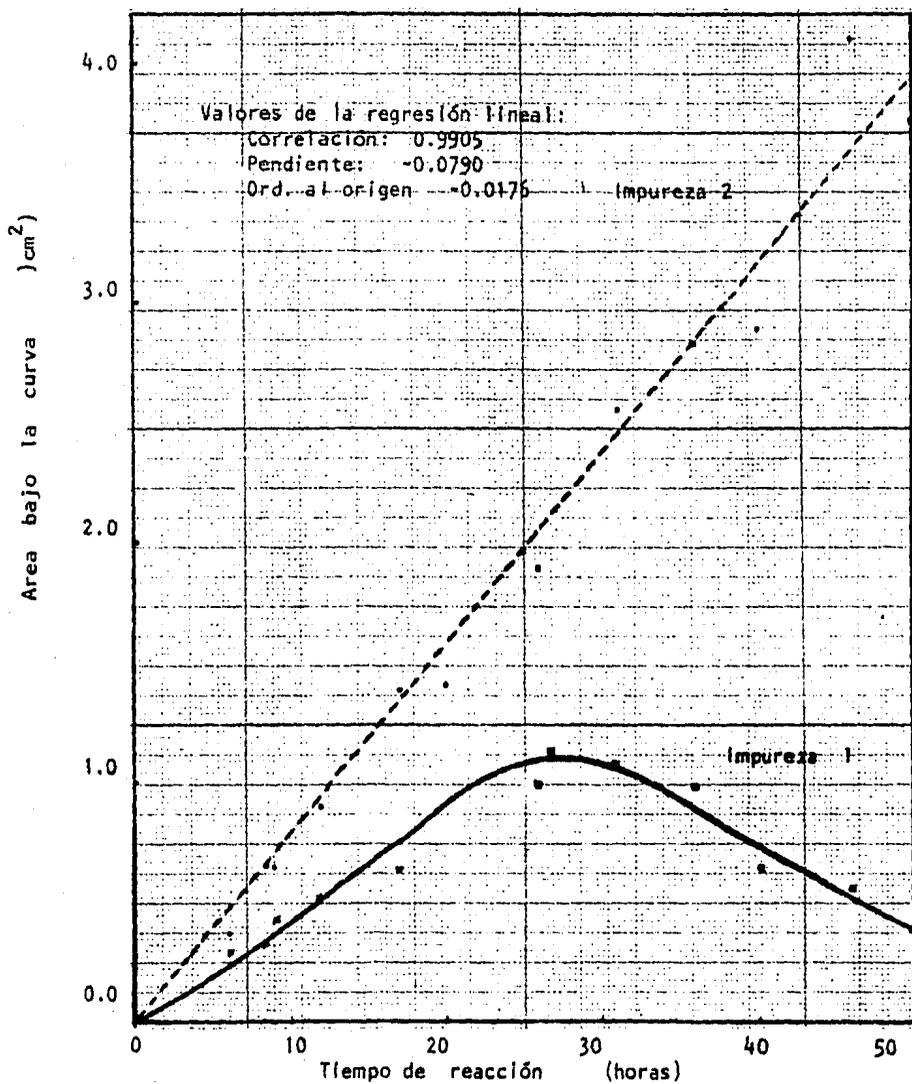


Figura No. 2.9 Desarrollo del área bajo la curva con respecto al tiempo de reacción para las señales correspondientes a las impurezas de la mezcla de reacción.

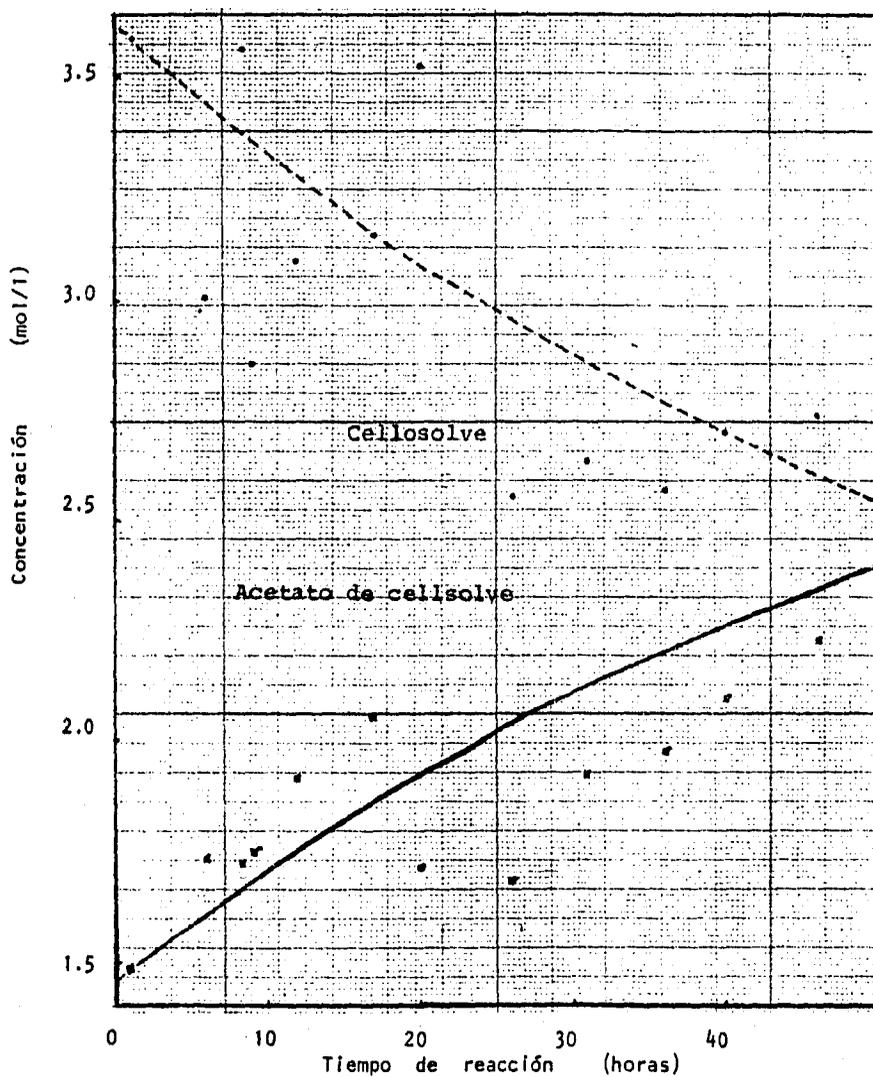


Figura No. 2.10 Variación de la concentración de algunas especies en función del tiempo de reacción a períodos muy largos.

que, las señales de estos compuestos se suman en el cromatograma.

De la observación de los gráficos de las figuras antes mencionadas es posible concluir que existen reacciones secundarias en el sistema estudiado. Debido a que esas reacciones son irreversibles y se realizan a costa de componentes de la reacción de transesterificación, aún en períodos de operación largos le impiden también llegar a ésta a un equilibrio. Sin embargo, cabe hacer notar que, sus productos solo llegan a representar cantidades significativas después de períodos de operación largos por lo que, cualquiera que sea la naturaleza de estas reacciones en caso de involucrar en alguna forma al catalizador, su influencia en períodos de operación normales (de máximo dos horas), sería muy poca.

Por lo que al inciso (c) se refiere, se intentó la identificación de los subproductos por dos métodos. El primero consistió en la comparación del tiempo de retención de estos compuestos con el presentado por sustancias conocidas. El otro método, se basa en la obtención de estos compuestos por medio de la separación de los componentes de la mezcla de reacción. A continuación se describe el procedimiento seguido en cada caso.

1) Los compuestos con los que se comparó el tiempo de retención presentado por las impurezas fueron dos: el etanol y el producto contenido en la resina original.

En base a la posición en que se hallaban "los picos" de las impurezas en el cromatograma, muy cerca de los correspondientes al acetato de etilo y - por tanto del etanol, se pensó en la posibilidad de que alguna de las impurezas fuera alcohol etílico - que hallándose en cantidades apreciables, a esos -- tiempos de reacción, fuera capaz de separar su señal de la correspondiente al acetato de etilo.

Se obtuvo el tiempo de retención para el etanol mediante su inyección en el cromatógrafo en muestras de 2, 1 y 0.2  $\mu$ l, siendo esta última la cantidad más pequeña que es posible medir. Por medio de estas pruebas se pudo observar la influencia que tiene la cantidad de muestra inyectada en el tiempo de retención. Esto, originó muchas dudas al realizar la comparación antes propuesta. Por esto, a una muestra cuyo análisis ya se conocía se le adicionó etanol puro en una proporción - aproximada de 1:3. Luego, al igual que cuando se analizó por vez primera, se inyectaron 2  $\mu$ l de esta muestra.

Del análisis de la muestra adicionada con etanol puro se pudo ver que las señales correspondientes a las impurezas no aumentaron su intensidad. - Por esta razón, es posible afirmar que ninguno de - los compuestos identificados como impurezas de la - mezcla de reacción es alcohol etílico.

Por lo que respecta al otro compuesto comparado, debido a que la mezcla de reacción presenta un color amarillo, a pesar de que tanto los reactivos

como los productos de la reacción de transesterificación son incoloros, se pensó en la posibilidad de que alguna de las impurezas que en ese momento se deseaban identificar fuera colorida. Esta idea se ve apoyada por el hecho de que este color se incrementa en el transcurso de la reacción. Esta característica fué la que dió lugar a la comparación con el producto contenido por la resina original; compuesto colorido que, como se mencionó en experiencias anteriores, se trata de eliminar totalmente desde el principio por medio de varios lavados con metanol. Algo que apoyó también a esta hipótesis fué el saber que los reactivos utilizados por la reacción de transesterificación son compuestos que se caracterizan por sus propiedades disolventes y el que la resina dentro del sistema es sometida a una fuerte agitación. Todo esto podría dar lugar a que posibles residuos de este producto, presente en la resina original, se desprendiesen y se disolvieran en la mezcla de reacción.

El procedimiento utilizado en este caso, consistió en la obtención de la impureza de la resina original mediante lavado con metanol de 5 gramos de esta resina. Posteriormente, una muestra de 2  $\mu$ l de metanol "sucio", entonces muy coloreado, se inyectó en el cromatógrafo y se esperaron 30 minutos.

De la realización de esta prueba se pudo saber que la impureza que contiene el catalizador -

fresco no es detectada por el cromatógrafo (de menos a las condiciones en que se experimentó), ya que solo se observó una señal, la correspondiente al metanol. Por este hecho, se concluyó que la impureza contenida por la resina nueva es un compuesto de naturaleza muy diferente a la de las impurezas presentes en la mezcla de reacción.

2) Con el fin de poder conocer algunas de las propiedades de las impurezas de la mezcla de reacción, se trató en este caso de separar cada uno de sus componentes. Para ello, un volumen de 450 ml de solución con 50 horas de tiempo de reacción se destiló a vacío. Se fueron recogiendo las fracciones de esta mezcla en base a la temperatura a la cual destilaban. Posteriormente, en forma intermitente y con calentamiento lento se llevó hasta secado completo el residuo de esta mezcla.

El método utilizado resultó ser inadecuado para la separación satisfactoria de los componentes de la mezcla de reacción, ya que, no fué posible distinguir con claridad las diferencias en las temperaturas de ebullición de cada componente. Sin embargo, el residuo llevado a sequedad formó una pasta negra que resultó ser la causa de la coloración de la mezcla de reacción. Esta pasta negra se obtuvo en cantidad suficiente como para poder ser estudiado. Debido a que en experiencia posteriores en varias ocasiones se referirá al compuesto así obte-

nido, por conveniencia a esta pasta negra que es un subproducto colorido y sólido a la temperatura ambiente se le llamará SCYS.

Con el fin de caracterizar al SCYS, se realizaron con este compuesto varias pruebas de solubilidad. Los resultados obtenidos se hallan en la tabla 2.4 a continuación.

Como se puede ver en la tabla 2.4, el THF es el mejor disolvente de el SCYS, aunque, el benceno en caliente y en menor escala el cloroformo son también buenos solventes de esta impureza colorida contenida en la mezcla de reacción.

Tabla 2.4 Resultado de las pruebas de solubilidad realizadas al SCYS.

---

	Tetra-hidro-furano
↑ disolvencia	Benceno
	Cloroformo
	Tetracloruro de carbono
	Alcohol butílico
	Cellosolve (en frío)
	Tolueno
	Hexano
	Acetato de etilo
	Ciclohexano
	Etanol
	Agua

---

#### 2.3.4 Comportamiento del catalizador gastado al ser secado por aire caliente

Con el fin de saber si la desactivación por la resina fué causada por la adsorción de algún compuesto presente en la mezcla de reacción, se propuso esta experiencia cuyo procedimiento consistió en:

- a) Medición de la actividad catalítica del catalizador gastado.
- b) Tratamiento a la resina por el flujo de aire.
- c) Determinación de la actividad del catalizador tratado.

Como se realizó en experiencias anteriores, la medición de la actividad consistió en efectuar una corrida con reactivos frescos en relación 1:1 molar, temperatura de 120° C, agitación y obtención de muestras de la mezcla de reacción a intervalos de tiempo definidos. Como catalizador se utilizaron 12 gramos de resina con 50 horas de uso.

El tratamiento aplicado a la resina, inciso (b), consistió en colocar la muestra de catalizador en un recipiente de gran superficie e introducirlo en la estufa que se hallaba a 60°C. Se cerró el sistema y lentamente se inició el paso de aire. Se mantuvo constante el flujo de aire y la temperatura durante un lapso de una hora. En este tiempo, se tuvieron las debidas precauciones en cuanto a la posible pérdida de las esferitas de catalizador.

Una vez que se hubo secado en esta forma el catalizador, se midió nuevamente la actividad catalítica de la resina para así observar si le afectó de alguna forma el tratamiento. Se analizaron ambos juegos de muestras por cromatografía de gases y se compararon los resultados obtenidos mediante el gráfico de conversión alcanzada contra tiempo de reacción para las dos mediciones de actividad (figura - 2.11).

Como se puede observar en la (figura 2.11) el haber secado en esta forma al catalizador no provoca cambios significativos en la actividad catalítica de la resina. Por esta razón, de esta experiencia puede concluirse que la desactivación presentada por la resina Amberlyst 15 no es atribuible a la adsorción reversible de algún compuesto presente en el sistema estudiado.

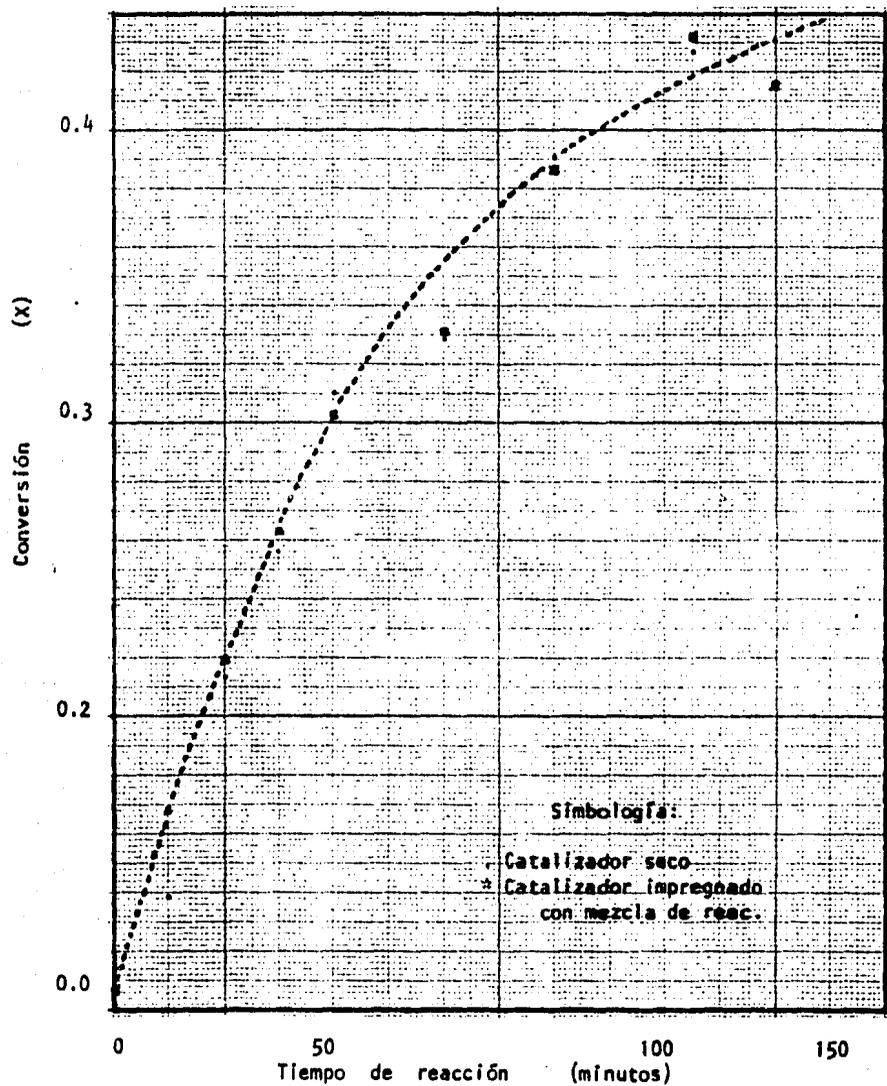


Figura No. 2.11 Actividad catalítica presentada por la resina gastada antes y después de haber sido secada pro el flujo de aire.

### 2.3.5 Tratamiento al catalizador gastado con THF

En base a lo hallado en el inciso 2.3.3; existe una impureza en la mezcla de reacción, el compuesto SCYS, que es sólido a temperatura ambiente, colorido e insoluble cuando se halla a altas concentraciones; es factible suponer que este compuesto es la causa de la desactivación presentada por la resina, inciso 2.3.1 (pag. 38) mediante ensuciamiento del catalizador por alguna de estas razones:

- Al ser producto de una reacción que también es catalizada por la resina, puede formarse en el interior de los poros de esta y por problemas difusivos ir paulatinamente obstruyendo la entrada a los poros.
- Dentro de la capa de Nerst, al hallarse en concentraciones altas tender a depositarse en el catalizador y actuar como capa de algunos centros activos.

Así, con el fin de comprobar lo arriba expuesto y dado que el subproducto SCYS presente en la mezcla de reacción resultó ser muy soluble en THF, se propone el lavado del catalizador deteriorado, con este solvente. El procedimiento utilizado consistió en:

- a) Tratamiento del catalizador gastado con THF.
- b) Acondicionamiento de la resina.
- c) Medición de la actividad de la resina tratada.

Por lo que se refiere al inciso (a), a una muestra de aproximadamente 12 gramos de resina con 52 horas de uso se le mezcló con 200 ml de THF. En estas condiciones, en reposo, se mantuvo esta mezcla durante un lapso de 24 horas. A continuación, con ayuda de un agitador magnético se tuvo en movimiento la mezcla durante otras 24 horas a una velocidad de agitación de aproximadamente 40 rpm.

Antes de reusar a la resina como catalizador, ésta se secó a vacío durante cinco horas a temperatura ambiente tratando en esta forma de evitar problemas con el solvente.

Se midió la actividad catalítica de la resina a las condiciones habituales, temperatura de 120°C y agitación máxima dentro del reactor experimental.

Con los resultados obtenidos, fué posible comparar la actividad presentada por la resina con 52 horas de uso (inciso 2.3.1) con la actividad correspondiente a la misma muestra de catalizador una vez que ésta fué sometida al tratamiento con THF. Ambas actividades se muestran en la (figura 2.12). Como se puede ver, el tratamiento a base de THF no mejoró las propiedades catalíticas de la resina. Por esta razón, de esta experiencia puede concluirse lo siguiente: la acumulación de SCYS en el interior del catalizador no es el origen de la desactivación catalítica de la resina Amberlyst fuertemente ácida.

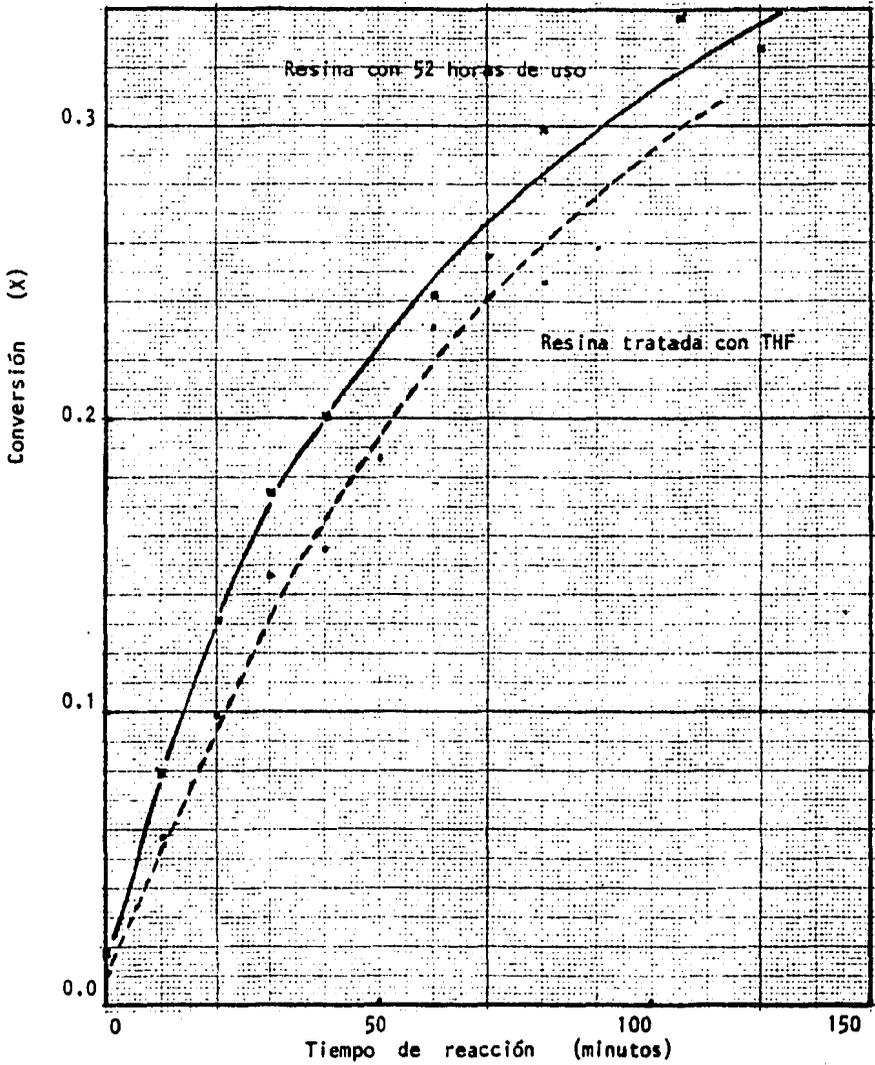


Figura No. 2.12 Cambios operados en el catalizador debido a su tratamiento con THF.

### 2.3.6 Comportamiento del catalizador en cellosolve puro

Debido a que las experiencias anteriores descartan la posibilidad de que la desactivación de la resina sea producto de un envenenamiento causado por la adsorción o ensuciamiento por compuestos resultados de reacciones secundarias, en esta experiencia se propone el estudio del comportamiento del catalizador en cellosolve puro y viceversa. La información así obtenida se desea nos proporcione datos útiles para discernir si la causa del deterioro del catalizador es originada por una reacción en la que el cellosolve se halla involucrado. El procedimiento que se siguió en este caso consistió en:

- a) Tratamiento previo al catalizador y establecimiento de las condiciones iniciales en el sistema.
- b) Observación de la acción de la resina en el cellosolve puro con el transcurso del tiempo.
- c) Evaluación de la acidez de la resina tratada con cellosolve.

Por lo que el inciso (a) se refiere, al igual que en las experiencias anteriores, 12 g de resina se lavaron con metanol hasta eliminar todas las impurezas coloridas. Luego, se secaron en la estufa a una temperatura de 120°C y vacío. Posteriormente, una vez que se hubo distribuido el catalizador den-

tro del reactor experimental, se alimentó el sistema con 500 ml de cellosolve.

Para observar la acción de la resina en el cellosolve puro, inciso (b), se agitó el sistema durante 29 horas y se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo.

Después, con el fin de cuantificar los cambios operados en la resina, se lavó con metanol, se secó en la estufa a 120° y vacío, y se tituló en la forma descrita en el apéndice 4.

Como se esperaba, el cellosolve se descompuso en presencia de la resina fuertemente ácida. La (figura 2.13) nos presenta dos cromatogramas que muestran la localización de los compuestos originados por esta descomposición, junto con sus tiempos de salida. Además, mediante la determinación del área promedio que presentaron sus señales se construyó la (figura 2.14). Esta, muestra el desarrollo con el tiempo de los compuestos formados. Como se puede ver, existe la formación de principalmente dos compuestos: uno aumenta continuamente en forma lineal, el otro, después de un paulatino crecimiento, en un momento dado, decae hasta el grado en que las últimas muestras sólo contienen trazas de este compuesto.

La comparación de los resultados aquí obtenidos con los correspondientes al inciso 2.3.3 (pág.

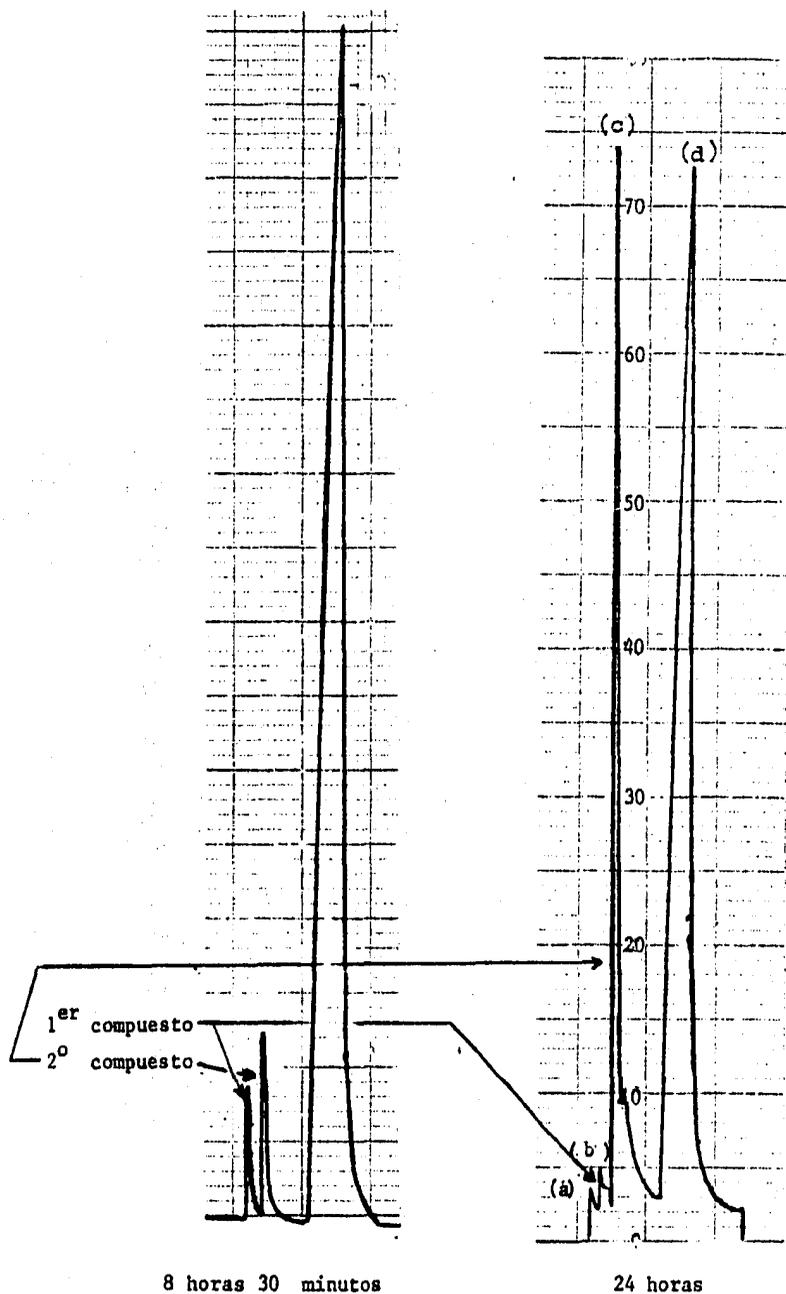


Figura No. 2.13. Cromatogramas obtenidos en el tratamiento de la resina Amberlyst 15 con cellosolve. En la muestra de la derecha los tiempos de retención presentados fueron: (a) 1' 6.2" (b) --- 1' 20.9", (c) 1' 44.1" (d) 2' 5" esta última, correspondiente - al cellosolve.

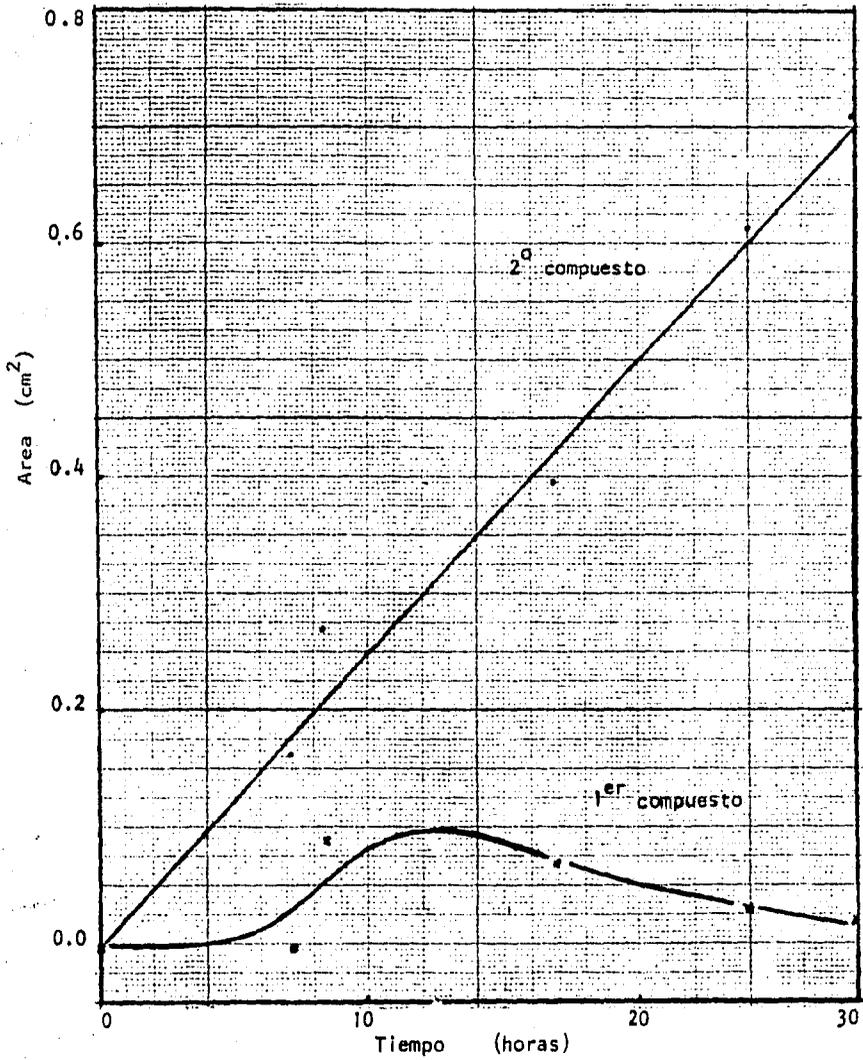


Figura No. 2.14 Variación del área presentada por los compuestos producidos por la descomposición del cellosolve con el transcurso del tiempo.

50) hace pensar en la posibilidad de que sean los mismos. En cuanto a los tiempos de retención presentados, la comparación es difícil e inconfiable debido a los cambios operados en la columna cromatográfica. Sin embargo, fué posible comprobar que la posición que guarda la señal del segundo compuesto, resultado de la descomposición del cellosolve, respecto al mismo, es muy similar al presentado por la segunda impureza de la mezcla de reacción. Por lo que se refiere al primer compuesto formado, comparando el tiempo de reacción en el cual alcanza su máxima concentración, se pudo ver que este tiempo no corresponde al presentado por la primera impureza. Sin embargo, cabe hacer notar que esta variación, en caso de ser el mismo compuesto, pudo deberse a las distintas concentraciones en que se hallaba el cellosolve, compuesto determinante de la reacción ahora estudiada. En resumen, es posible afirmar que existen evidencias que hacen pensar que la reacción secundaria que se efectúa en el sistema reaccionante, cellosolve/acetato de etilo/resina Amberlyst 15, es la descomposición del cellosolve.

En cuanto a la acidez de la resina tratada con cellosolve, la tabla 2.5 compara el valor obtenido en esta experiencia con el calculado por regresión lineal en el inciso 2.3.2 (pag.47) que, como ya se dijo en éste, se basa en valores experimentales obtenidos al usar la resina como catalizador de

la reacción de transesterificación. Como se puede observar, estos valores son muy similares. Esto, apoya la hipótesis siguiente: parte de la desactivación que experimenta la resina cuando se utiliza como catalizador de la reacción de transesterificación es causada por la reacción de descomposición del cellosolve.

Tabla No. 2.5 Comparación de la acidez de muestras de resina desactivada por diferentes tratamientos.

Tipo de catalizador	Acidez de la resina (meq. $H^+$ /g de resina seca)
Resina fresca	4.60
Resina desactivada por la reac. de transesterificación (por regresión)	4.26
Resina desactivada por la reac. de descomposición del cellosolve	4.32

### 2.3.7 Tratamiento ácido a catalizadores gastados

Con el fin de observar si el catalizador gastado recupera la capacidad iónica que tenía cuando era nuevo, la resina usada se trató con ácido para-toluén sulfónico. Este ácido se caracteriza por su fuerza y capacidad de liberar grupos sulfónicos al ionizarse, de ahí la razón de haberlo elegido.

El procedimiento que se siguió consistió en:

- a) Establecimiento de las condiciones iniciales y realización del tratamiento ácido.
- b) Acondicionamiento del catalizador.
- c) Medición de la actividad catalítica de la resina tratada.

Por lo que el inciso (a) se refiere, una muestra de 12 gramos de resina con 144 horas de uso se distribuyó en las canastillas y se acomodó dentro del reactor experimental.

A continuación, se adicionaron al sistema 500 ml de una solución al 10% en peso de ácido para-toluén sulfónico en etanol. Posteriormente, se llevó el sistema hasta una temperatura de 100°C y se inició la agitación. En estas condiciones se mantuvo la resina durante un lapso de seis horas.

El inciso (b), acondicionamiento del catalizador, consistió en lavar la resina con metanol una vez que se halló este fuera del reactor. Después se secó a una temperatura de 120°C y vacío.

La tercera etapa de esta experiencia, inciso (c), consistió en la evaluación de la actividad catalítica de la resina una vez que ésta fué tratada. Reactivos frescos se adicionaron al sistema y a una temperatura de 120°C con agitación se efectuó la reacción de transesterificación catalizada con la muestra de resina tratada. Se siguió el curso de la reacción mediante la toma de muestras a intervalos de tiempo definidos. Posteriormente, dichas muestras se analizaron por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos de este análisis se comparan con otras mediciones de actividad realizadas en experiencias anteriores (inciso 2.3.1) mediante la (figura 2.15). En este gráfico se puede observar que el tratamiento aplicado a la resina desactivada, a pesar de haber sido muy drástico, no hace que mejoren considerablemente las propiedades catalíticas de ésta. Incluso, vale la pena considerar, que los cambios observados quedan dentro del rango de incertidumbre experimental. Por esta razón, puede concluirse que la desactivación sufrida por el catalizador es originada por un fenómeno irreversible. Así se tienen dos opciones, envenenamiento originado por una reacción con los centros activos de la resina o por quimisorción irreversible de algún compuesto.

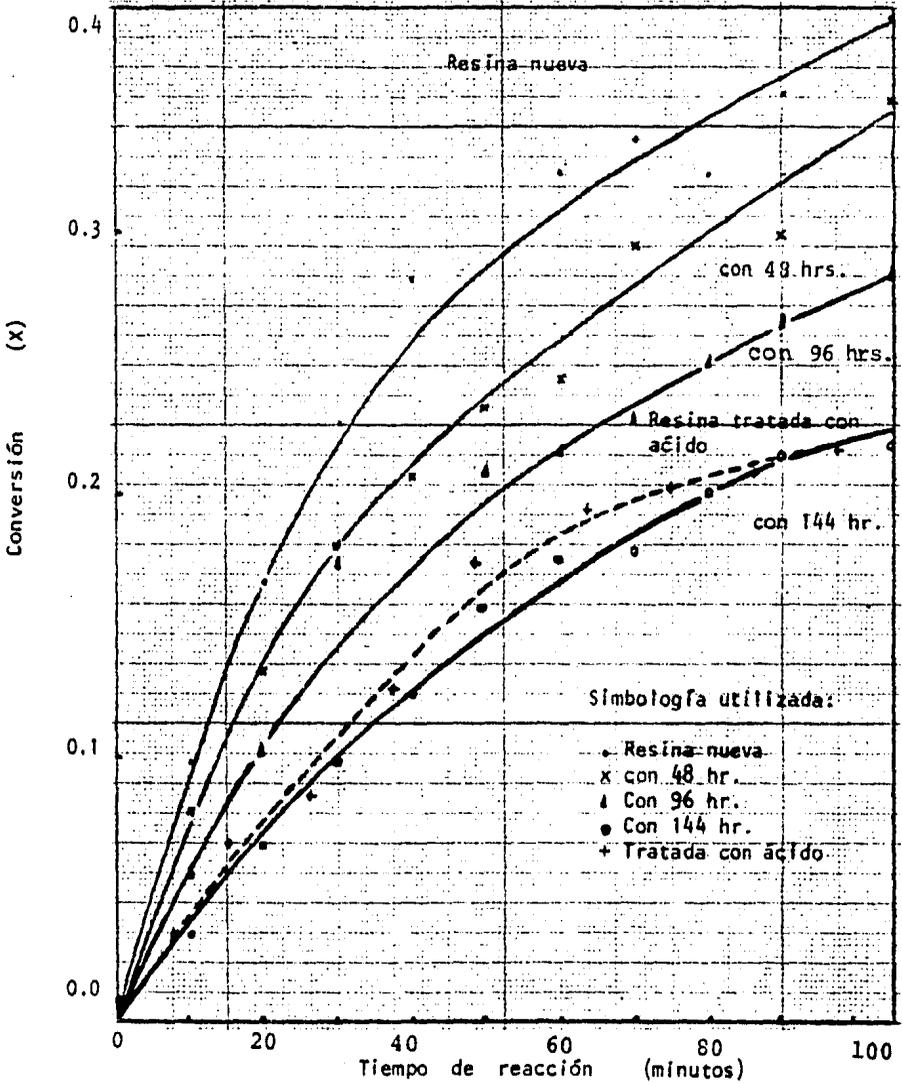


Figura No. 2.15 Comparación de varias actividades presentadas por resinas con diferentes horas de uso con la correspondiente a una muestra de catalizador con 144 horas de uso y tratamiento con ácido para-toluén sulfónico.

### 2.3.8 Medición de la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 en períodos de operación cortos

Mediante esta experiencia se trató de conocer si existen cambios apreciables en la actividad catalítica de la resina Amberlyst 15 cuando ésta se usa durante períodos de operación normales como catalizador de la reacción de transesterificación entre el cellosolve y el acetato de etilo. Con ese objetivo se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental:

- a) Tratamiento al catalizador previo a la reacción.
- b) Establecimiento de las condiciones de reacción.
- c) Medición de la actividad del catalizador empleado en corridas de períodos de operación cortos.

Al igual que en otras experiencias, 12 gramos de resina se lavaron con metanol y posteriormente se secaron a 120°C y vacío.

Las condiciones en las que se llevó a cabo la serie de corridas fueron las usuales. Dentro del reactor experimental se distribuyó el catalizador, se agregaba la mezcla de reactivos en una proporción 1:1 molar, se calentaba el sistema hasta estabilizarlo a una temperatura de 120°C y a continuación se iniciaba la agitación de la mezcla junto con la medición del tiempo de reacción.

Se efectuaron un total de doce corridas, to--

das éstas fueron catalizadas con la misma muestra de resina. Cada corrida consistió de 15 minutos de calentamiento, 90 minutos de reacción y aproximadamente 20 minutos de enfriamiento. En algunas corridas se midió la actividad del catalizador mediante la toma de muestras a intervalos de tiempo definidos y su posterior análisis por cromatografía de gases.

Los resultados obtenidos en esta experiencia se hallan en el gráfico de la (figura 2.16). Como se puede ver, si existen cambios apreciables en las actividades representadas en dicha figura. A fin de cuantificar de alguna forma estas variaciones, a los datos experimentales obtenidos se les aplicó el tratamiento matemático usado en el inciso 2.3.1 - (pag.38).

Para cada uno de los puntos estudiados, a un tiempo de reacción dado, cada medición de actividad se compara mediante su conversión alcanzada. Así, dicha conversión se presenta en la tabla 2.6 como una fracción de la obtenida por el uso de la resina nueva, la unidad. A continuación se muestran los resultados de estos cálculos.

Considerando que las fracciones promedio, también presentadas en la tabla 2.6, son una medida de la actividad que en ese momento poseía la resina, la figura 2.17) muestra la variación en actividad que presenta la resina Amberlyst 15 cuando se utili

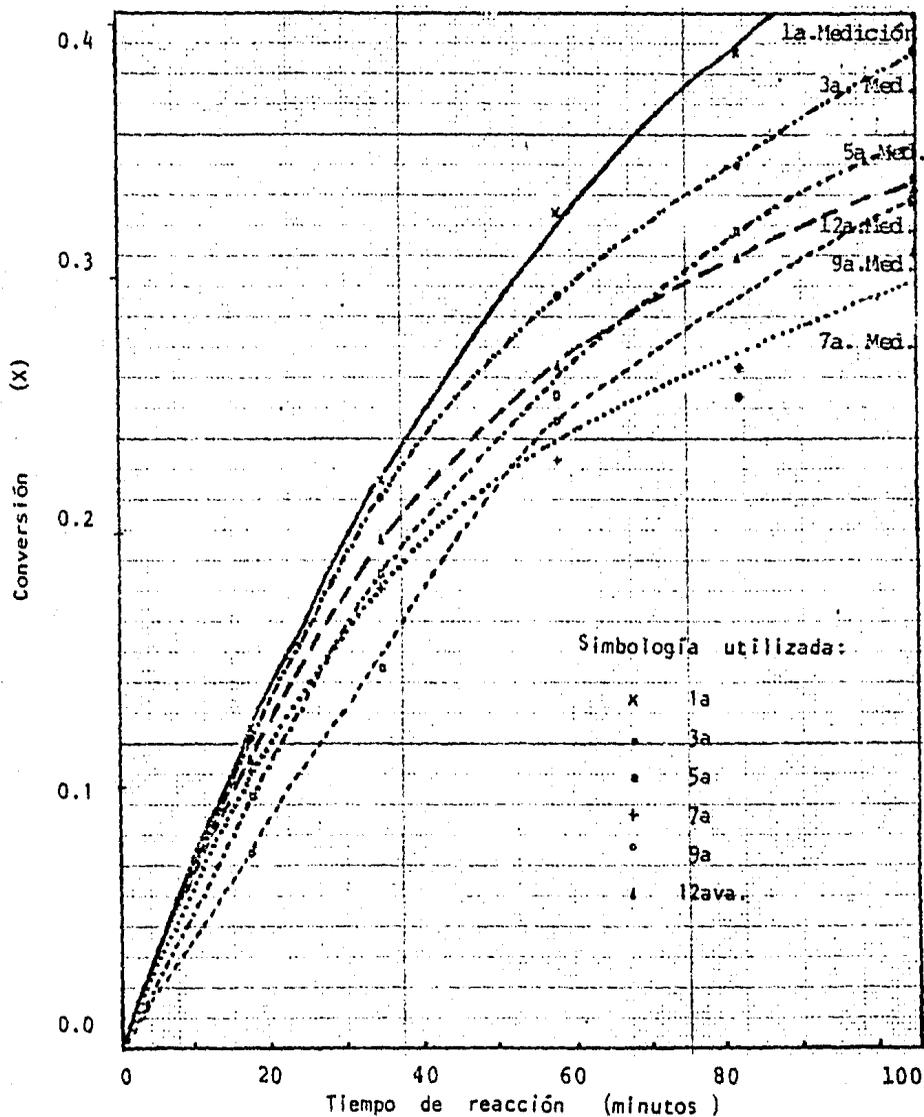


Figura No. 2.16 Mediciones de actividad realizadas a diferentes horas de uso del catalizador cuando éste se utilizó durante períodos de operación cortos.

Tabla No. 2.6 Comparación en la conversión alcanzada por las diferentes actividades del catalizador estudiadas. (Períodos de operación cortos)

Tiempo de reacción (min)	Conversión de referencia	Fracción de la conversión de ref.			
		Número de corrida			
		(2)	(3)	(4)	(5)
15	0.1250	1.126	0.982	0.992	0.898
30	0.2239	0.984	0.997	0.956	0.891
50	0.3303	0.908	0.900	0.889	0.813
70	0.3921	0.949	0.889	0.901	0.794
90	0.4064	1.002	0.963	1.001	0.832
Valores promedio		0.994	0.946	0.948	0.846

Tabla No. 2.7 Comparación en la conversión alcanzada por las diferentes actividades del catalizador estudiadas. (Períodos de operación cortos)

Tiempo de reacción (min)	Fracción de la conversión de referencia						
	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(12)	
15	0.642	0.877	0.704	0.420	0.832	0.793	
30	0.662	0.806	0.778	0.669	0.798	0.837	
50	0.708	0.702	0.645	0.746	0.769	0.782	
70	0.709	0.685	0.642	0.654	0.763	0.822	
90	0.794	0.769	0.732	0.822	0.773	0.836	
		0.703	0.768	0.700	0.662	0.783	0.814

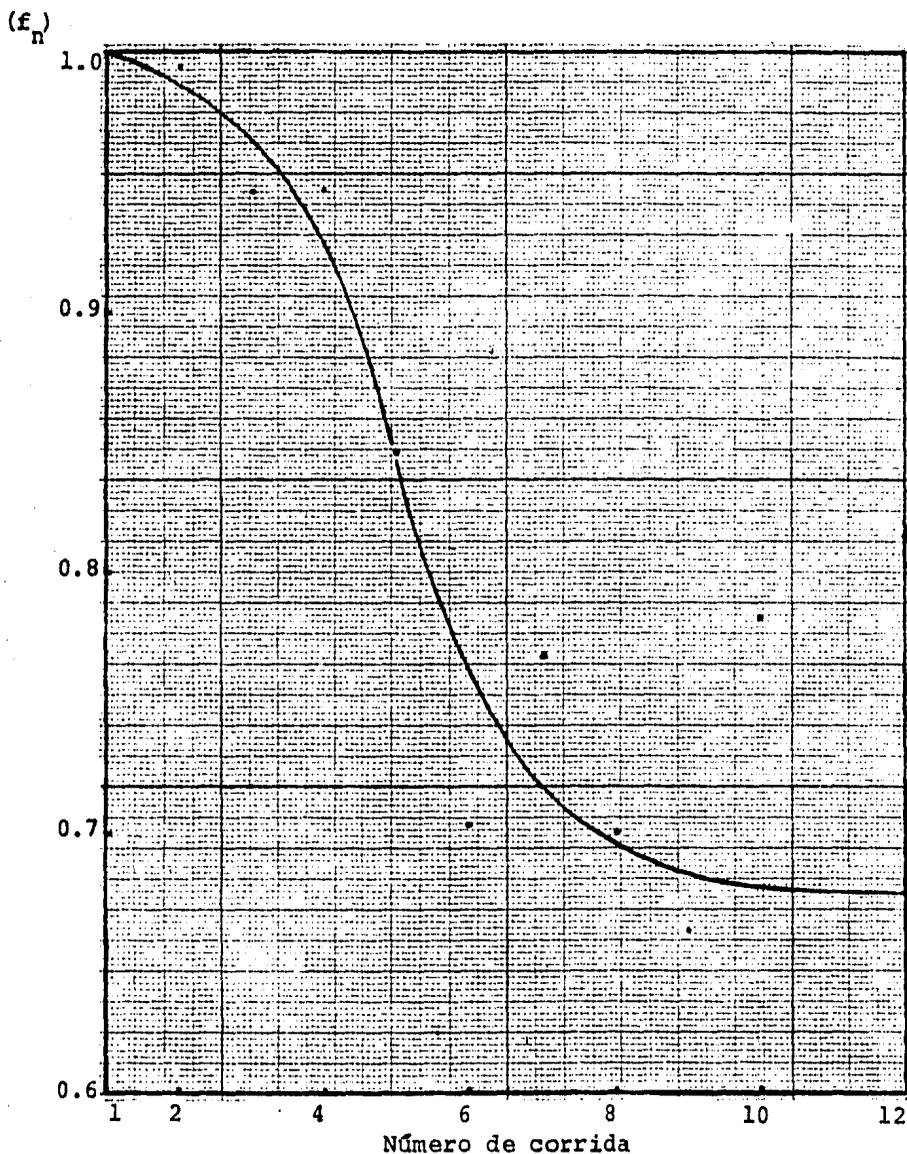


Figura No. 2.17 Variación de la actividad presentada por el catalizador al ser usado durante períodos de operación cortos.

za como catalizador de la reacción de transesterificación en períodos de operación normales.

Del gráfico de la (figura 2.17) es posible decir que en el inicio del uso de la resina Amberlyst fuertemente ácida ésta presenta una desactivación brusca que tiende a alcanzar un equilibrio aproximadamente desde la sexta corrida, es decir, después de nueve horas de uso. En estas condiciones, el valor de la fracción de conversión es de aproximadamente 0.72 o sea, que el catalizador se desactivó en un 28%.

Comparando las (figuras 2,6 y 2.17) es posible observar varias cosas. La principal, consiste en el hecho de que la desactivación presentada por la resina, cuando ésta se usó durante períodos de operación cortos, es más rápida que cuando ésta se dejó operando por períodos muy largos. Esto, mostró que, contrariamente a lo que se pensaba en un principio de la experimentación, el catalizador se ve más afectado por la alta concentración de reactivos que de productos. Esta observación, da lugar a dos opciones: al menos, uno de los reactivos de transesterificación se halla involucrado en la reacción de desactivación del catalizador o bien, los fenómenos de desactivación observados en estos gráficos tienen orígenes totalmente distintos.

**CAPITULO 3**

**C O N C L U S I O N E S**

## CONCLUSIONES

Como se dijo al inicio del presente trabajo, se estudió el fenómeno de desactivación en dos tipos de condiciones: la primera, operando el catalizador durante periodos largos (hasta de 48 horas - sin cambio de reactivos). La segunda, fué usando a la resina Amberlyst 15 como catalizador de la reacción de transesterificación en corridas cuya duración promedio era de 90 minutos a 120°C y agitación, junto con 15 minutos de calentamiento y 15 minutos de enfriamiento sin agitar el sistema.

De acuerdo a la definición de actividad catalítica(8), para hablar estrictamente de disminución de centros activos, se hace necesario tomar en cuenta la ecuación:

$$r = k (N/N_0) f(C) \dots\dots\dots (3)$$

la cual, muestra la dependencia de la velocidad de reacción con el número de centros ácidos presentes en la resina, factibles de catalizar la reacción en estudio.

En el caso de operar durante periodos largos, se encontró que (experiencia 2.3.2, figura 2.7) la disminución de centros ácidos está dada por la ecuación,

$$N/N_0 = 1.0091 - 0.0035 \theta \dots\dots\dots (4)$$

es decir, el catalizador sufre una desactivación lineal con el transcurso del tiempo de uso. Pero, pa-

ra el caso de utilizar la resina durante períodos cortos, no fué posible obtener una relación similar. En este caso, sólo se cuenta con la relación dada por la (figura 2.17), que indica a,

$$f_n = \text{funcion } (\theta) \dots\dots\dots (5)$$

similar a la mostrada por la (figura 2.6), que proporcionó la ecuación,

$$f_n = 0.9963 - 0.0033 (\theta) \dots\dots\dots (6)$$

útil para períodos de operación largos y que, por coincidencia, resultó ser muy similar a la (ecuación 4).

En cuanto al origen de la desactivación catalítica, el hecho de que ni el secado de la resina, ni el tratamiento con THF, ni el tratamiento ácido hayan podido renovar las propiedades originales de la resina, hace pensar en que la causa de este deterioro es atribuible a una reacción irreversible que trae consigo la pérdida de centros activos. En cuanto a esto, la naturaleza de las sustancias involucradas y la información recopilada al respecto, sugieren que ésta reacción podría ser la siguiente:



una estratificación que involucra a los grupos áci-

dos presentes en el catalizador, para así, formar un sulfonato (9,21). Esta teoría se ve apoyada por varias observaciones realizadas a lo largo de la experimentación, entre éstas se tiene:

(a) Dado que el cellosolve, uno de los reactivos de la reacción en estudio, puede verse en la forma  $\text{OH-R}$ , su reacción con los centros activos del catalizador, explicaría, la descomposición que sufre cuando ésta sustancia se halla en presencia de la resina a  $120^{\circ}\text{C}$  y agitación. Además, esto concuerda con la similitud hallada entre los subproductos de la mezcla de reacción y los compuestos resultado de la descomposición del cellosolve. Ya que, también explica su origen pues, en este caso, una posterior reacción del agua formada con algún otro componente de la mezcla reaccionante, no sería muy difícil hallándose ésta, en un medio ácido y a una temperatura relativamente alta.

(b) Parte de la desactivación que sufre el catalizador, cuando se opera durante períodos largos, es causada por la acción del cellosolve; el resto, es originado por el etanol, producto de la reacción de transesterificación. Por esta razón, es que la acidez presentada por la resina usada como catalizador y, la correspondiente a la tratada con cellosolve, a un mismo tiempo de uso, son muy similares (inciso 2.3.6, pág. 66).

(c) Dado que al usar el catalizador durante períodos de operación cortos, el cambio de reactivos es más frecuente, la concentración de cellosolve es mayor que en caso de operar durante períodos largos; por ésto, es que el catalizador, sufre una desactivación más brusca operando durante períodos cortos.

Sin embargo, esta explicación del origen de la desactivación sufrida por el catalizador, no deja de ser sólo una teoría. Para poder avanzar en forma más firme sobre la causa del deterioro, se hace necesario identificar primero, que tipo de sustancias son las impurezas de la mezcla de reacción y los productos resultado de la descomposición del cellosolve y, para ello, considero, se requiere de otros métodos de análisis.

Por otra parte, del análisis de los artículos reportados en la literatura, es posible ver que si bien, se dispone de mucha información sobre la actividad catalítica de las resinas de intercambio iónico en un número considerable de reacciones, resulta contrastante la mínima información disponible sobre la estabilidad de estos catalizadores.

Así pues, este trabajo quizás pone de manifiesto la razón de esta situación contrastante: por una parte es inmediato el poner en evidencia la actividad de la resina pero, por otra parte, es mucho más complicado el explicar la causa de su desactivación. De aquí, el considerar que, la investigación

aquí realizada, aporta una modesta contribución al esclarecimiento de un complejo problema relativo al empleo industrial de las resinas de intercambio iónico como catalizadores.

A P E N D I C E S

Y

A N E X O S

## APENDICE I

## Procedimiento de reactivación de resinas fuertemente ácidas con envenenamiento catiónico

En ciertas aplicaciones catalíticas, particularmente donde la concentración de sales en la mezcla de reacción es apreciable, las resinas fuertemente ácidas pueden disminuir gradualmente su eficiencia conforme aumenta el número de ciclos de uso. Esto se debe al reemplazo de parte de los iones  $H^+$  de la resina con otros cationes. El catalizador puede ser regenerado por el siguiente tratamiento, éste, es factible de realizarse en el mismo reactor o después de haber colocado al catalizador en una columna de regeneración ácido resistente.

Primeramente, si algo de disolvente inmiscible está presente en la columna de resina debe de eliminarse lavándola con un disolvente adecuado. La resina deberá lavarse a contracorriente con agua a una velocidad tal que el volumen del lecho catalítico se incremente en un 50%. Este flujo de lavado se mantiene hasta la completa eliminación de sólidos extraños. Después se acomoda la resina a modo de que se le pueda adicionar agua hasta un nivel de uno o dos pulgadas encima del límite del lecho (para más fácil control pueden ser de cuatro a seis pulgadas en unidades comerciales largas).

A continuación, ácido sulfúrico al 10% se pasa a un flujo normal a través del lecho catalítico

a una velocidad de cuatro volúmenes de lecho por hora hasta haber completado un total de 1.5 volúmenes de lecho de ácido sulfúrico. Agua desionizada o destilada puede ser usada para lavar el exceso de regenerante de la columna, con una velocidad de flujo inicial igual al usado en la regeneración. Se continúa el lavado hasta que uno o dos volúmenes del lecho han pasado a través de la columna. A continuación, la velocidad de flujo de lavado con agua puede incrementarse a 12 volúmenes de lecho por hora y debe permitirse siga fluyendo hasta que los efluentes tengan un pH aproximado de 4. Un mínimo de 3 volúmenes de lecho, de agua de lavado, son generalmente requeridos. Posteriormente, al secado del catalizador para eliminar así el agua libre, este se puede continuar secando con aire seco o ser sometido a otro tratamiento según las condiciones que requiera la aplicación específica donde va a ser usado. Ejemplos incluyen destilación azeotrópica en tolueno y tratamiento del catalizador con disolventes apropiados. Los procesos de acondicionamiento específico para cada aplicación pueden también ser realizados en otro lugar antes del lavado con agua.

En situaciones donde calcio o sulfatos relativamente insolubles pueden formarse, es suficiente el uso de concentraciones bajas de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico del 5 al 10%.

## APENDICE 2

## Procedimiento de reactivación a resinas fuertemente ácidas con envenenamiento orgánico

En algunas aplicaciones donde las resinas fuertemente básicas han sido usadas como catalizador en corrientes de hidrocarburos, como es el caso del butadieno, una desactivación eventual del catalizador es causada por algunos tipos complejos de agentes envenenantes formados por cationes ordinarios. A nivel laboratorio se ha encontrado la forma de renovar la actividad catalítica de una muestra de resina desactivada en esta forma. El procedimiento seguido se describe a continuación.

En un matraz de tres bocas de 500 ml se colocan 50 g del catalizador desactivado. Se equipa el sistema con un agitador mecánico, un condensador a reflujo y un termómetro de inmersión. Con mucho cuidado, se introducen dentro del frasco 150 ml de  $H_2SO_4$  concentrado y caliente ( $100^\circ C$ ). Se deja el sistema con agitación continua durante un período de ocho horas. Una vez enfriada la mezcla se separa el ácido de la resina y se pone a secar ésta para así eliminar el exceso de ácido libre. Una pequeña muestra de resina seca es lavada, cuidadosamente, con agua y secada en una estufa a vacío para examinar su actividad catalítica (muestra 1). Para excluir la posibilidad de que residuos de ácido libre

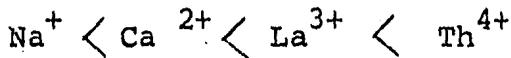
que se hallen en el interior de la resina proporcionen un valor de actividad catalítica falsa, una segunda muestra puede ser lavada con NaOH al 4%, en una columna con una subsecuente regeneración con HCl al 4%. A continuación, esta muestra es lavada con agua desionizada hasta que los efluentes muestren neutralidad al indicador naranja de metilo (muestra 2). La mayor porción de resina reactivada es lavada con agua desionizada y secada posteriormente. La resina así tratada se encuentra entonces lista para su reuso.

### APENDICE 3

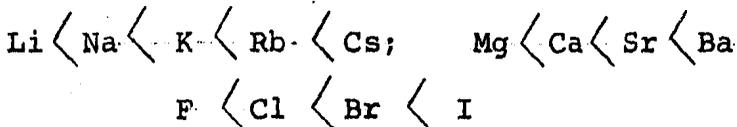
#### Rutas de selectividad en intercambio iónico

Las rutas empíricas que se muestran a continuación intentan ser una guía para entender la selectividad relativa para el intercambio de iones en resinas (3). Estas, como se dijo anteriormente, no pueden ser interpretadas estrictamente para todos los casos pero dan una buena idea de como prevenir este tipo de desactivación en resinas de intercambio iónico utilizadas como catalizadores.

1. A bajas concentraciones acuosas y temperaturas ordinarias el límite de intercambio o potencial de intercambio se incrementa con el aumento de la valencia del ión a intercambiar.

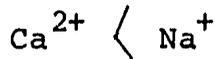


2. A bajas concentraciones acuosas, temperaturas ordinarias y valencia constante, el potencial de intercambio se incrementa con el aumento del número atómico.



3. A altas concentraciones acuosas, la diferencia en el potencial de intercambio de iones de diferente valencia es, en algunos casos, tal que, el ión de menor valencia tiene el mayor potencial -

de intercambio.



4. A altas temperaturas, en medios no acuosos o a altas concentraciones, el potencial de intercambio de iones de valencia similar no se incrementa con el aumento del número atómico sino que son muy similares y aumentan o disminuyen en igual forma.
5. El potencial de intercambio de varios iones suele ser aproximadamente proporcional a su coeficiente de actividad: a mayor coeficiente de actividad, más grande es su potencial.
6. El potencial de intercambio del ión hidrógeno o del ión hidroxilo, según sea el caso, depende sobre todo de la fuerza del ácido o base formada entre el grupo funcional y el ión hidrógeno o hidroxilo. Para un ácido fuerte o base fuerte formados, el potencial es bajo.
7. Iones orgánicos de alto peso molecular y complejos de metales aniónicos muestran potenciales inusualmente altos.
8. Cuando el grado de enlazamiento o la concentración del ión dentro del lecho catalítico de algún ión de intercambio es bajo, el equilibrio de intercambio o coeficiente de selectividad se aproxima a la unidad.

#### APENDICE 4

### Procedimiento para determinar la capacidad iónica de la resina

- a) Pesar de 4 a 6 gramos de la resina.
- b) Colocar esta muestra en un embudo corto, de 60°, conteniendo un papel filtro de porosidad media.
- c) Por otra parte; pesar otra muestra de la misma resina, igual cantidad que la anterior, para la determinación del % de sólidos. Esta se realiza mediante el secado de la muestra a una temperatura entre 105 y 115°C y la cuantificación de su pérdida de peso. Se tiene:

$$\frac{\text{peso de la resina seca} \times 100}{\text{peso de la resina original}} = \% \text{ de sólidos}$$

- d) Pasar a través de la muestra sostenida por el embudo, medio litro de agua desionizada (lentamente sin que vaya a regarse).
- e) Soportar el embudo en un matraz volumétrico de un litro y suspender encima un embudo separador conteniendo solución de sulfato de sodio neutro al 4%.
- f) Se agrega lentamente esta solución a la resina (durante aproximadamente una hora) hasta que el embudo separador marque exactamente un litro. Es importante en esta etapa que el nivel al cual llegue la solución de sulfato de sodio no rebase el de la resina.
- g) Se titulan alícuotas de la solución de lavado resultante con NaOH 0.1 N (solución estándar) usando fenolftaleína como indicador. La fórmula siguiente proporciona la capacidad de la resina:

$$\frac{(\text{ml de NaOH}) \times (\text{N de NaOH}) \times 10}{\text{peso de la muestra} \times (\% \text{ de sólidos})/100} =$$

$$= \frac{\text{meq. de H}^+ \text{ iones}}{\text{g de resina seca}}$$

\* En algunas ocasiones, con el fin de ahorrar resina, es más factible el secado directo de la muestra de resina a titular y considerar un porcentaje de sólidos de 100%.

## NOMENCLATURA

- $a_i$  : Area bajo la curva del cromatograma  $i$ ,  $\text{cm}^2$ .  
 $a_i$  : Altura de la señal mostrada por el cromatograma  $i$ ,  $\text{cm}$ .  
 $b_i$  : Base de la señal mostrada por el cromatograma  $i$ ,  $\text{cm}$ .  
 $C$  : Concentración,  $\text{gmol/ml}$ .  
 $d$  : Densidad molar del líquido a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{gmol/ml}$   
 $f(\ )$  : Función de ( )  
 $f_n$  : Fracción de la conversión de referencia mostrada por la corrida  $n$ , valor promedio.  
 $k$  : Constante cinética de reacción,  $\text{l}^2/\text{gmol g}_{\text{cat}} \text{min}$ .  
 $N_o$  : Número de centros activos contenidos por la resina fresca.  
 $N$  : Número de centros activos contenidos por la resina gastada.  
 $n$  : Número de  $\text{gmol}$ ,  $\text{gmol}$ .  
 $r$  : Velocidad de reacción,  $\text{gmol/min g}_{\text{cat}}$ .  
 $\text{SCYS}$  : Subproducto colorido presente en la mezcla de reacción.  
 $\theta$  : Tiempo de uso de la resina, horas.  
 $V$  : Volumen,  $\text{ml}$ .  
 $X$  : Conversión alcanzada.

## Subíndices

- $\text{ac}$  : Acetato del éter etílico del etilén glicol - (acetato de cellosolve).  
 $c$  : Eter etílico del etilén glicol (cellosolve).

- cat : Catalizador, resina Amberlyst-15.
- i : Número de comatograma resultado del análisis de una muestra. En caso de no estar presente, es el valor promedio.
- m : Muestra inyectada en el analizador.
- n : Número de corrida en una experiencia dada.
- T : Total.

### Sobreíndices

- t : Número de muestra de una medición de actividad dada.

## LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Efecto de distintas técnicas de limpieza en el contenido orgánico y capacidad de fuerza básica de la resina Amberlyst IRA-401. Referencia (18).
- 1.2 Disminución en la acidez de catalizadores en nitrógeno fluyendo. Referencia (12).
- 1.3 Valores calculados de  $N/No$  a  $423^{\circ}K$  como una función del tiempo. Referencia (22).
- 2.1 Esquema del reactor experimental.
- 2.2 Cromatograma resultado del análisis de la mezcla de reacción.
- 2.3 Curva de calibración para el acetato del éter etílico del etilén glicol (acetato de cello solve).
- 2.4 Verificación de la reproducibilidad de los experimentos.
- 2.5 Comparación de varias medidas de actividad presentadas por resinas con diferentes horas de uso.
- 2.6 Valores calculados de  $f_n$  como una función del tiempo de uso de la resina.
- 2.7 Valores calculados de  $N/No$  para muestras de catalizador con distintas horas de uso.
- 2.8 Cromatograma que muestra la localización de las impurezas de la mezcla de reacción.
- 2.9 Desarrollo del área bajo la curva a través del tiempo para las señales correspondientes a las impurezas de la mezcla de reacción.

- 2.10 Variación de la concentración de algunas especies a través del tiempo de reacción a períodos muy grandes.
- 2.11 Actividad catalítica presentada por la resina gastada después de haber sido secada por el flujo de aire.
- 2.12 Cambios operados en el catalizador debido a su tratamiento con THF.
- 2.13 Cromatogramas obtenidos en el tratamiento de la resina Amberlyst 15 con cellosolve puro.
- 2.14 Variación del área presentada por los compuestos producidos por la descomposición del cellosolve en el transcurso del tiempo.
- 2.15 Comparación de las actividades catalíticas presentadas por catalizadores gastados con la correspondiente a una muestra de catalizador con 144 horas de uso y tratamiento con ácido para-toluén sulfónico.
- 2.16 Mediciones de actividad realizadas a diferentes horas de uso del catalizador operando durante períodos cortos.
- 2.17 Cambios observados en la actividad del catalizador al ser usado durante períodos de operación cortos.

## LISTA DE TABLAS

- 1.1 Productos de condensación del butiraldehído. Referencia (28).
- 1.2 Estructura de varios polímeros sulfinados usa dos como catalizadores. Referencia (12).
- 2.1 Condiciones de operación del cromatógrafo de gases usado en la experimentación.
- 2.2 Comparación en la conversión alcanzada por las diferentes actividades del catalizador estudiadas. (Períodos de operación largos).
- 2.3 Comparación de la acidez presentada por muestras de catalizador con diferentes horas de uso.
- 2.4 Resultado de las pruebas de solubilidad de la SCYS.
- 2.5 Comparación de la acidez presentada por muestras de resina desactivadas por distintos tra tamientos.
- 2.6 Comparación en la conversión alcanzada por las diferentes actividades del catalizador estu--  
y  
2.7 diadas. (Período de operación cortos).

## BIBLIOGRAFIA

1. Alvino, M. William & Skriba, C. Michael. Osmotic Shock Stability of Ion-Exchange Resins. Ind. Eng. Chem. 44, 2867 (1952).
2. Allinger, L. Norman et al. Química Orgánica. Ed. Reverté, S.A., España, 493-494 (1979).
3. Amberlyst 15. Technical Bulletin. Rohm & Haas Co., 3-17 (1978).
4. Amberlite Ion Exchange Resins Laboratory Guide. Rohm & Haas Co., U.S.A., 14-18 (1979).
5. Astle, J. Melvin & Etherington, W. Robert. - - Cyanoethylation of Alcohols. Ind. Eng. Chem. - Prod. Res. Dev. 44, 2871-2872 (1952).
6. Ball, M. Ray. Effluent Water Treat. J. Chemical Ind. 73-75 (Feb. 1976).
7. Carberry, J. James. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Chemical Engineering Series. Mc. Graw Hill, U.S.A., 394-402 (1976).
8. Delmon, B. & Froment, G. F. Catalyst Deactivation. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1-2 (1980).
9. Fressenden, J. Ralph & S. H. Joan. Química Orgánica. Ed. Iberoamericana. México, 292 (1984).
10. Frisch, L. John & Joosten, E. William. Sulfonated Polymers as Catalyst. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 532-535 (1979).
11. Golden, L. S. & Irving J. Chemical Ind. 837-840 (Nov. 4 1972).

12. Kapura, M. John & Gates, C. Bruce. Sulfonated - Polymers as Alkylation Catalysts. Ind. Eng. - - Chem. Prod. Res. Dev. 12, 62-67 (1973).
13. Kemp, J. D., U.S. Patent 3,678, 0099, Julio 18 (1972).
14. Kunin, R. Amber-hi-lites. Ion Exchange Resins - Adsorbents. Rohm & Haas Co., No. 80 (1964).
15. Kunin R. Amber-hi-lites. Macroreticular Ion - - Exchange Resins. Rohm & Haas Co., No. 78 (1963).
16. Kunin, R. Amber-hi-lites. Industrial Applica- - tions: Sugar Processing and Sucrose Inversion. Rohm & Haas Co., No. 109 (1969).
17. Kunin, R. Amber-hi-lites. Catalysis with Ion - Exchange Resins. Rohm & Haas Co., No. 128 - (1972).
18. Kunin, R. Ion Exchange Resins. Publishing Co., Florida, E.U.A., 350-385 (1982).
19. Levario, L. Miguel A. Preparación del Acetato - del Eter Etilico del Etilénglicol mediante el - empleo de un Catalizador Sólido. Tesis, U.N.A.M. México, 35-42 (1980).
20. Nachod, F. C. & Schubert, Jack. Ion Exchange - Technology. Academic Press, New York, 272-293 - (1956).
21. Packer, J. & Vaugham, J. A. Modern Approach to Organic Chemistry. Clarendon Press. Oxford, - 687 (1958).
22. Petrus, L.; Stamhulus, J. Eize & Joosten, E.H.G. Thermal Desactivation of Strong-Acid Ion-Exchange Resins in Water. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 624-628 (1980).

23. Pitochelli, A. R. Ion Exchange Catalyst and Matrix Effects. Rohm & Haas Co., U.S.A., 5-10 - (1980).
24. Reyes, F. José A. Estudio de la Difusión Interfacial en un Sistema Catalítico Heterogéneo Líquido-Sólido. Tesis por publicar. U.N.A.M. México, (1985).
25. Satterfield, N. Charles. Heterogeneous Catalysis in Practice. Chemical Engineering Series. Mc. Graw-Hill, U.S.A., 13-14 (1980).
26. Skriba, M.; Alvino, M. William & Kunin, R. - - Physical Stability Testing of Ion-Exchange Resins. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 624-629 (1980).
27. Sato, M. Josefina Y. Estudio Cinético de la - Transterificación Catalítica Heterogénea entre el Eter Etilico del Etilénglicol y el Acetato de Etilo. Tesis, U.N.A.M. México, (1983).
28. Zaslowsky, A. Joel & Astle, J. Melvin. Aldol - Condensation Catalized by Anion Exchange Resins. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 44, 2867-2871 - (1952).