

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO DE LAS INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LA
OBTENCION DEL METRACRILATO DE METILO**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JUAN MANUEL FLORES MEDINA

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

| <u>CAPITULO</u> | | <u>PAGINA</u> |
|-----------------|--|---------------|
| I.I.I. | INTRODUCCION . | 7 |
| 2.I.I. | Generalidades | 8 |
| 2.2.I. | Métodos de Preparación del Acido Acrílico. | 10 |
| 2.3.I. | Reacciones del Acido Acrílico y sus derivados. | 15 |
| | 2.3.2. - Reacciones que se llevan a cabo en el grupo funcional para la formación de sales, anhídrido acrílico, cloruro de acrililo, ésteres y amidas. | 15 |
| | 2.3.3. - Reacciones que involucran el grupo insaturado. Polimerización, reacciones de Diels - Alders adición de halógenos, de HCN, de alcoholes, de compuestos de azufre, de amoníaco y de aminas. | 32 |
| 2.4.I. | Propiedades del Acido Acrílico Glacial y de algunos monómeros comerciales. | 57 |
| | 2.4.2. - Análisis cuantitativo en el proceso de acrilato de metilo. | 62 |
| 3.I.I. | Métodos de preparación del Metacrilato de Metilo y de algunos derivados metacrílicos. | 68 |
| | 3.I.2 - Método de la acetona cianhidrina (ACH) para la obtención de Metacrilato de Metilo. | 69 |

PAGINA

| | |
|--|-----|
| 3.I.3 - Oxidación de isobutileno para la obtención de Metacrilato - de Metilo (MMA). | 75 |
| 3.I.4 - Carboxilación catalítica de - Metil Acetileno para la obtención de MMA. | 85 |
| 4.I.I. Situación mundial del mercado de MMA. | 120 |
| 4.I.2 - Conclusiones. | 26 |
| 5.I.I. Bibliografía. | 128 |

I.I.I.

INTRODUCCION

Actualmente, el Metacrilato de Metilo se produce únicamente por el bien conocido proceso de acetona cianhidrina, el cual se desarrolló por la Imperial Chemical Industries en 1930. Sin embargo, un variado número de factores empuja hacia arriba los costos de la materia prima y por otro lado, las limitaciones especiales que requieren el uso de ácido cianhídrico y acetona, han ocasionado que se busque un cambio a rutas potencialmente más económicas como se verá en el desarrollo de este trabajo.

2.I.I.

GENERALIDADES

Los compuestos acrílicos discutidos aquí, incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico y sus derivados, los haluros ácidos, anhídridos, amidas, sales y ésteres. No obstante que compuestos de este tipo se conocen desde hace más de un siglo, su importancia comercial data del desarrollo de materia les poliméricas en 1930.

Los compuestos acrílicos encuentran su aplicación comercial casi exclusivamente en la forma de sus polímeros. Los ésteres son particularmente importantes en polímeros y copolímeros, los cuales pueden ajustarse para proveer un rango amplio de propiedades físicas apropiadas para una variedad de aplicaciones.

El Poli metil metacrilato en particular, es el más importante industrialmente y forma la base para los plásticos acrílicos, los cuales destacan en su belleza, transparencia, durabilidad al medio ambiente exterior e iluminación artificial.

En muchos casos, la química de los derivados del ácido --acrílico y del ácido metacrílico es la misma, pero existen diferencias importantes en ciertas propiedades de los materiales derivados. Por lo que empezaremos analizando ambos productos - para continuar con el estudio de las innovaciones tecnológicas en la fabricación de Metacrilato de Metilo que es el objetivo de este trabajo.

2.2.1. METODOS DE PREPARACION DEL ACIDO
ACRILICO

Las técnicas para preparar ácido acrílico y sus principales derivados serán consideradas sucesivamente.

Los métodos de preparación se presentan en orden de su práctica comercial, basado en el conocimiento corriente, con los métodos más factibles dados primero.

METODO DE ETILEN CIANHIDRINA (4)

Este proceso involucra la hidrólisis ácida y la deshidratación de la etilen cianhidrina (de óxido de etileno y cianuro de hidrógeno) y la separación del producto de la mezcla de la reacción por destilación. Como todas las otras preparaciones de monómeros poliméricos, se debe tener mucho cuidado al separar el producto de la mezcla de reacción inhibirla ó enfriarla apropiadamente antes de que la polimerización incontrolada pueda seguirse.

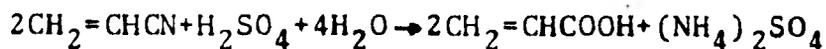


No se piense que la hidrólisis se lleva a cabo antes de la deshidratación ó viceversa. Es probable que las dos reacciones sean simultáneas.

- Reacciones Semicatalíticas de Carbonilo - Una reacción catalítica (catalizador como carbonilo de níquel) de acetileno, monóxido de carbono y agua se sobrepone a la reacción estequiométrica de carbonilo de níquel, acetileno, agua y ácido. En esta vía pueden usarse las condiciones muy suaves características de la reacción estequiométrica, con una gran proporción del CO total existente, suministrado como monóxido de carbono gaseoso. El resto se suministra en forma de carbonilo de níquel.

METODO DE ACRILO NITRILLO (4)

Debe tenerse cuidado en esta hidrólisis ácida porque la materia prima de acrilonitrilo y el ácido acrílico son polimerizables. El acrilonitrilo debe permanecer en la zona de reacción y por lo tanto debe estar bien inhibido. Una ventaja importante en éste método es el incremento en el peso molecular de 53 a 72, lo cual provee un definido mejor rendimiento.



METODO DE PROPILENO (4)

Este proceso desarrollado recientemente, involucra la oxidación de propileno al ácido hidroxipropiónico; los óxidos de nitrógeno ó ácido nítrico actúan como catalizadores de la reacción.

La deshidratación subsecuente produce ácido acrílico. La representación gráfica de los pasos de este proceso pueden ser representados como sigue:

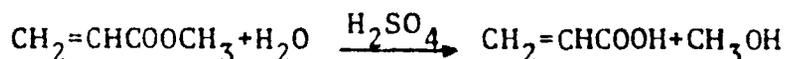


Una ruta alternativa es la oxidación catalítica a acroleína --

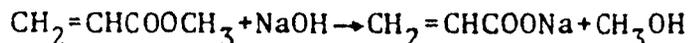
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ y después al ácido acrílico con ciertos catalizadores metálicos como Mo, Co, Ce.

METODO DEL ESTER ACRILICO (4)

Este método se afecta por la fuerte tendencia a la polimerización de la materia prima y los bajos puntos de ebullición de los ésteres más disponibles y los alcoholes formados comparados con los del producto, ácido acrílico.



Generalmente, lo preferible es saponificar el éster para formar la sal correspondiente.



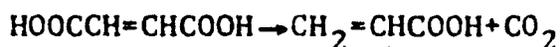
La sal puede convertirse después al ácido por:

- a) neutralización de la sal de sodio con ácido sulfúrico, removiendo el sulfato de sodio precipitado por un procedimiento de filtración difícil, y obteniendo el ácido acrílico formado en un concentrado acuoso, 6

b) Tratando una solución acuosa de la sal de sodio con una resina intercambiadora de iones para remover los iones de sodio, removiendo la resina por filtración, y obteniendo un concentrado acuoso de ácido acrílico.

METODO DEL ACIDO MALEICO (4)

Este método patentado, involucra la descarboxilación del ácido maléico para formar el ácido acrílico deseado.



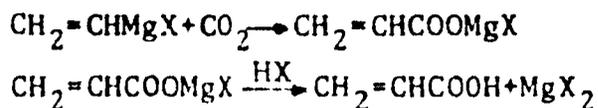
METODO DE VINILO DE POTASIO (4)

La conversión a baja temperatura del cloruro de vinilo -- con potasio metálico y un tratamiento subsecuente del vinil -- potasio frío con hielo seco, se reportó para dar acrilato de -- potasio con un 70 % de conversión. La neutralización de la sal produce ácido acrílico.



METODO DE VINIL GRIGNARD (4)

Esta interesante síntesis, involucra el uso de la bien conocida carboxilación de un reactivo de Grignard para formar el ácido.



2.3.1. REACCIONES DEL ACIDO ACRILICO Y SUS DERIVADOS

Las reacciones químicas del ácido acrílico y sus derivados se dividen en dos grupos principales:

- Reacciones que se llevan a cabo en el grupo funcional y
- Reacciones que involucran el doble enlace.

2.3.2. REACCIONES DEL GRUPO FUNCIONAL

Todas las reacciones del grupo funcional de las series -- del ácido acrílico se basan en el propio control de las condiciones para prevenir la reacción de la doble ligadura que es - la polimerización. Esto es perfectamente consumado por el uso de apropiados inhibidores de polimerización y por el uso de una temperatura de reacción tan baja como práctica.

En general, los mismos tipos de reacciones del grupo funcional pueden llevarse a cabo con los polímeros y los monómeros si se tiene presente que para completar tales reacciones, la dificultad crece al aumentar el peso molecular del polímero específico y que polímeros marcadamente diferentes con anillos, cadenas laterales y puentes con enlaces cruzados, pueden ser producidos por reacciones de infra ó interpolímeros, especialmente en el caso de copolímeros.

El ácido acrílico puede ser convertido en los siguientes compuestos:

SALES DEL ACIDO ACRILICO

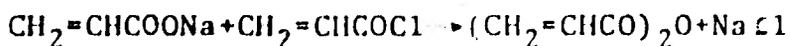
Las sales son preparadas por:

- a) - La neutralización del ácido acrílico con la base -- apropiada.
- b) - Saponificación de los ésteres del ácido acrílico -- (los ésteres derivados de alcoholes bajos se prefieren por su volatilidad y mayor facilidad de purificación).
- c) - La hidrólisis alcalina del acrilonitrilo ó de la -- acrilamida.

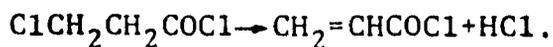
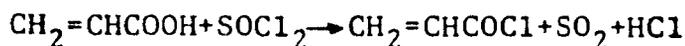
Por uno ó más de estos métodos se preparan sales en las cuales el catión es litio, sodio, potasio, calcio, plomo, magnesio, fierro, aluminio, zinc, plomo y amoníaco. Estas mismas -- reacciones son aplicables a los derivados poliméricos.

ANHIDRIDO ACRILICO (4)

Un grado muy puro de anhídrido acrílico se obtiene por la reacción de acrilato de sodio con cloruro de acrililo y remoción del cloruro de sodio formado.



La preparación a partir de cloruro de tionilo da por resultado únicamente subproductos gaseosos, los cuales se remueven fácilmente de la zona de reacción. El cloruro de acrililo también se prepara por calentamiento del cloruro de 3-cloropropionilo. En todos los métodos se debe tener mucho cuidado en el manejo del producto, evitando el contacto y la inhalación.

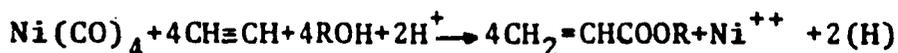


ESTERES DEL ACIDO ACRILICO (4)

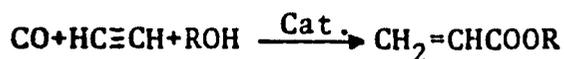
Reacciones del carbonilo - Bajo condiciones similares a aquéllas descritas en las reacciones de preparación del ácido acrílico, se obtiene una amplia variedad de ésteres acrílicos usando alcoholes primarios, secundarios y algunos terciarios como reactivos en presencia de agua.

Reacción Esteoquiométrica del Carbonilo - La reacción estequiométrica del carbonilo, es digna de notarse por su rápida velocidad bajo condiciones muy suaves, como son: temperaturas abajo de 50°C y con acetileno bajo presión atmosférica.

rica. El hidrógeno mostrado en la ecuación de abajo, no -- aparece como tal pues es consumido por reacciones laterales.



Reacción catalítica del carbonilo - En la reacción catalítica se requieren temperaturas y presiones elevadas. Los haluros de níquel ó complejos formados de ellos se usan -- como catalizadores.



Reacción semicatalítica del carbonilo - La reacción de acetileno, monóxido de carbón y un alcohol es llevada a cabo catalíticamente alimentando éstos materiales a una mezcla reactiva de carbonilo de níquel, acetileno, alcohol y ácido. De ésta manera, una mayor proporción del CO total usado es monóxido de carbono gas, el restante existe en la -- forma de carbonilo de níquel. Las condiciones suaves de la reacción estequiométricas del carbonilo, son adecuadas para esta reacción semicatalítica.

Preparación del Carbonilo de Níquel - La solución del cloruro de níquel, se obtiene como una corriente de recirculación en la síntesis de acrilato más una pequeña cantidad de solución nueva para ajustar las pérdidas mecánicas y químicas del proceso. (Fig. I).

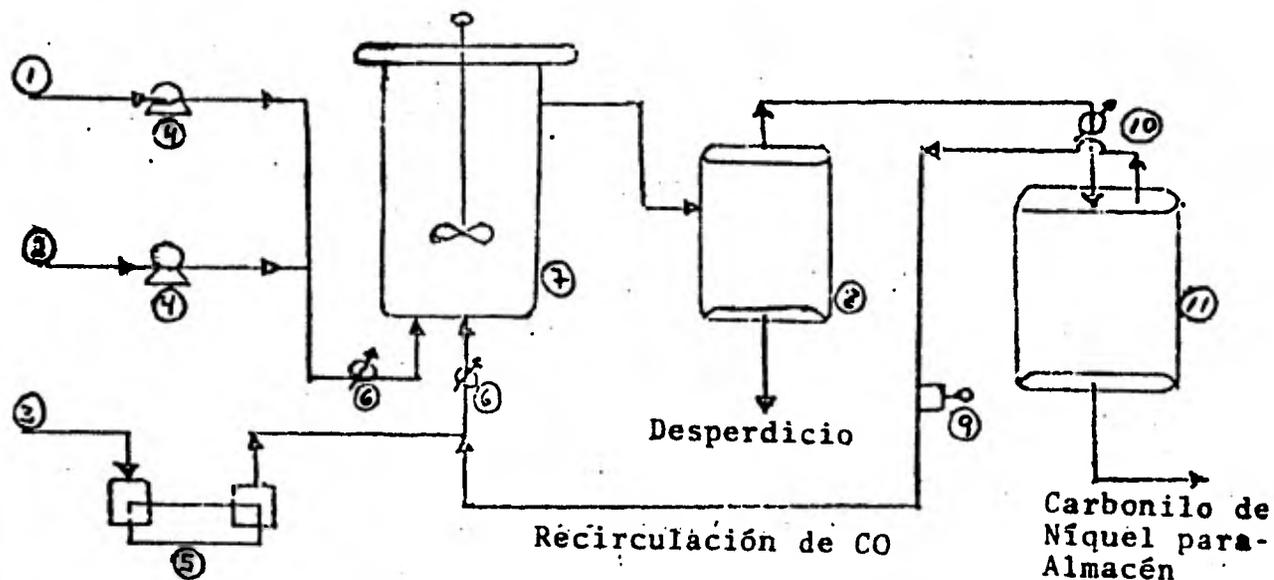


fig. 1.

PREPARACION DE CARBONILO DE NIQUEL.

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| I.- Cloruro de níquel. | 7.- Reactor |
| 2.- Hidróxido de sodio y catalizador | 8.- Separador. |
| 3.- Monóxido de carbono. | 9.- Salida de agua |
| 4.- Bomba de inyección. | 10.- Condensador de agua. |
| 5.- Compresor.- | II.- Recipiente del producto. |
| 6.- Calentador. | |

El catalizador usado se disuelve en la solución de hidróxido de sodio. Las soluciones de cloruro de níquel e hidróxido de sodio, son bombeadas a través de bombas de inyección de alta presión y el monóxido de carbono es comprimido en un compresor de cuatro pasos. El carbonilo de níquel es producido, mezclando las soluciones con el monóxido de carbono a presión alta en un reactor provisto de buena agitación.

La temperatura se mantiene a 100°C y el carbonilo de níquel abandona el reactor con un exceso de monóxido de carbono. El carbonilo se condensa y se almacena bajo refrigeración y bajo una atmósfera de monóxido de carbono. El exceso de monóxido de carbono es recirculado a través del proceso.

Los gases inertes tales como: argón, nitrógeno y metano, los cuales se mantienen en la corriente del gas, deben ser liberados para controlar la presión parcial del monóxido de carbono a 1500 psi. El líquido sobrante de la reacción se descarga después de ser tratado para remover todo el carbonilo de níquel.

Las corrientes de gas gastado se pasan a través de un horno de descontaminación donde se calientan para destruir el carbonilo de níquel. Este escape de los gases inertes representa la mayor pérdida del carbonilo de níquel, pero a pesar de esto, la producción de carbonilo de níquel basada en el níquel es alta.

Preparación de Metil ó Etil Acrilato - Las materias primas usadas para este proceso son:

Carbonilo de níquel, monóxido de carbono, acetileno, alcohol metílico ó etílico y cloruro de hidrógeno.

Estos cinco materiales se llevan juntos en relaciones cuidadosamente controladas en un proceso contínuo. La reacción para producir los acrilatos se realiza en un reactor de acero inoxidable con agitación y provisto de serpentines.

Los reactivos se introducen al recipiente por debajo. Las condiciones preferidas incluyen una temperatura de 30 a - - 50 °C; HCl - Ni(CO)₄ relación equivalente de 1:1.01 a 1.1.2. relación de acetileno y total CO de 1.01:1 a 1.1:1.; y una relación de alcohol CO total de 1.1:1. a 3:1 (el alcohol también actúa como solvente para mejorar la fluidez).

Con los cinco materiales introducidos esencialmente al mismo tiempo en las relaciones correctas, los instrumentos para el control exacto de la proporción de los materiales alimentason son importantes.

Los gases inertes, las impurezas en la alimentación y las trazas de alcohol, carbonilo de níquel y acrilato son restregados con alcohol antes de soltarlos con el objeto de recuperar los materiales usables y para remover todas las trazas de carbonilo.

La corriente líquida que proviene del reactor se almacena bajo refrigeración para prevenir la polimerización y después se alimenta continuamente a una columna empacada de extracción. La salmuera de cloro recirculada entra a la cabeza de la columna, extrae el alcohol, sales sin acrilato y se deposita en el fondo de la columna. El acrilato crudo viene libre a la cabeza. El material del fondo de la columna va a una serie de columnas de destilación para separar el alcohol y la salmuera y concentrar el alcohol. El alcohol llega libre a la cabeza de la columna final y se recircula al proceso. La salmuera que llega al fondo de esta columna final se recircula a la columna de lavado y el exceso se retorna a la unidad de carbonilo de níquel. Los inhibidores del proceso se agregan en la cabeza de las columnas para prevenir la polimerización.

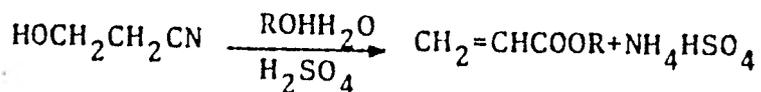
La corriente principal conteniendo el acrilato, se lava adecuadamente con una solución de soda ash para neutralizar pequeñas cantidades de ácido clorhídrico y acrílico.

La solución de acrilato neutralizado se alimenta continuamente a una serie de columnas para obtener el producto final. En la primera columna, pequeñas cantidades de agua y ligeros hidrocarburos se remueven por calor. En la segunda columna,-

el producto sobrecalentado se remueve y los pesados extremos, junto con algo de acrilato, se dejan en el fondo. Los inhibidores del proceso se agregan nuevamente para prevenir la polimerización. Las columnas se operan en vacío y el monómero de acrilato se condensa por medio de agua refrigerada. El monómero final se almacena en grandes tanques después de mezclarle su inhibidor de embarque.

Los fondos de la columna del segundo paso se envían a la columna del tercer paso, la cual opera también a vacío. El sobrecalentado de ésta columna contiene principalmente, acrilato y se recircula a la columna del primer paso mientras que el residuo conteniendo polímeros y alquitranes, se envía al horno de descontaminación y flameado. Ver Fig. 2.

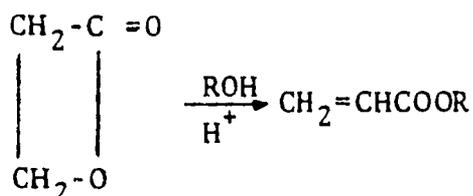
Proceso de Etilen Cianhidrina - El proceso se aplica casi exclusivamente a los ésteres de metilo y etilo. Para ésteres más altos, el ácido acrílico se produce primero, por la reacción de etilen cianhidrina con agua en un medio ácido, convirtiéndolo posteriormente al éster más alto por esterificación directa.



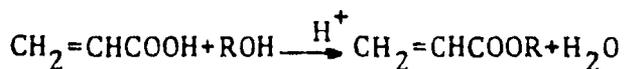
- 1.- Alimentación de carbonilo de níquel.
- 2.- Alimentación de alcohol.
- 3.- Alimentación de monóxido de carbono.
- 4.- Alimentación de HCl.
- 5.- Alimentación de acetileno.
- 6.- Respiradero.
- 7.- Columna restregadora de los gases de salida.
- 8.- Respiradero.
- 9.- Recipiente de reacción.
- 10.- Agua.
- 11.- Enfriador.
- 12.- Tanque de contención.
- 13.- Columna de extracción.
- 14.- Condensador.
- 15.- Acrilato crudo.
- 16.- Inhibidor.
- 17.- Rectificador.
- 18.- Vapor.
- 19.- Exceso de salmuera a la planta de carbonilo - de níquel.
- 20.- Salmuera recuperada.
- 21.- Intercambiador de calor.
- 22.- Columna despojadora de salmuera.

- 23.- Reflujo.
- 24.- A deshidratación de alcohol.
- 25.- Síntesis.
- 26.- Separación.
- 27.- Solución de soda ASH.
- 28.- Medida de soda ASH.
- 29.- Tanque de contención.
- 30.- Solución de soda ASH a la alcantarilla.
- 31.- Tanques de neutralización del crudo.
- 32.- Tanques de alimentación del crudo.
- 33.- Columna del primer paso de retorno.
- 34.- Separador de gravedad.
- 35.- Receptor de agua.
- 36.- Receptor de finales ligeros.
- 37.- Columna del segundo paso de retorno.
- 38.- Separador de flujo.
- 39.- Monómero terminado para almacenaje
- 40.- Columna del tercer paso de retorno.
- 41.- Residuos para ajuste.
- 42.- Purificación.

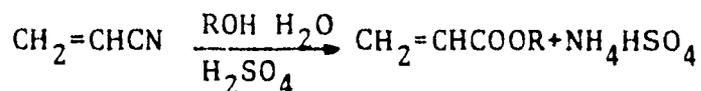
Proceso de B-Propiolactona - La B-propiolactona se obtiene por la reacción de ceteno y formaldehído. Esta puede convertirse directamente a ésteres acrílicos por la reacción con alcoholes ó al ácido acrílico.



Esterificación directa - En procedimientos discontinuos, - el ácido sulfúrico se usa normalmente como catalizador y - el benceno se usa como un despachador de agua para asistir el manejo de la reacción a su terminación. El proceso también puede llevarse a cabo en una base con tñua. Una esterificación en fase vapor sobre silica gel ha sido publicada.

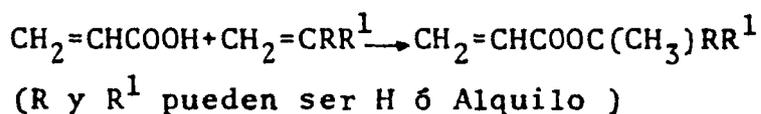


Proceso de acrilonitrilo - Como el proceso de etilen cianhidrina, éste método se aplica para la preparación de los ésteres de metido y etilo. No es muy usado, sin embargo, - están registradas numerosas patentes.

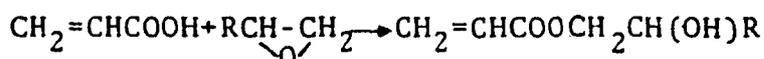


Interesterificación - Este método es útil para la preparación de alquil acrilatos altos, partiendo de metil (ó --- etil) acrilatos. El catalizador comúnmente usado es el -- ácido sulfúrico. La reacción se lleva a su término por des- tilación del metanol fuera del sistema en la forma de su - azeótropo con metil acrilato.

Adición de ácido acrílico a olefinas - Esteres de alquilo secundarios y terciarios son hechos por éste método.



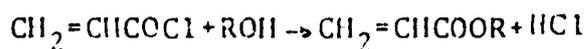
Reacción de óxidos de alquilenos con ácido acrílico.-



Reacción de cloruro de acrililo con alcoholes y fenoles.-

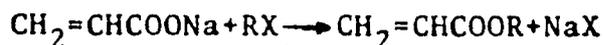
Con alcoholes, una base débil como carbonato de sodio ó una amina terciaria, se usa durante la reacción para neutralizar el cloruro de hidrógeno liberado y así se previene su adición al doble enlace del acrílico. Con fenoles, se usa una base - fuerte como hidróxido de sodio acuoso.

No obstante lo poco económico en la manufactura de este pro- ceso, su versatilidad es muy útil para preparaciones de labo- ratorio.



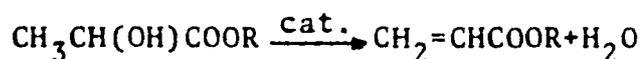
R = Alquilo ó Arilo.

Reacción de acrilato de sodio con haluros de alquilo - La reacción es particularmente útil con haluros activos tales como haluros de bencilo.

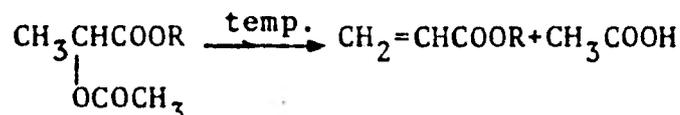


A partir de ésteres del ácido láctico

a) - Deshidratación de lactatos de alquilo



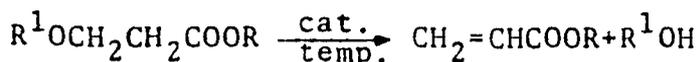
b) - Pirólisis de los acetatos de lactatos de alquilo



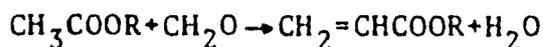
Deshidrohalogenación de alquil 3 halopropionatos - La reacción se lleva a cabo usando catalizadores a temperaturas -- altas ó por tratamiento con bases.

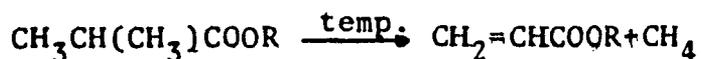


Removimiento de alcohol del alquil 3 alcoxirpionatos

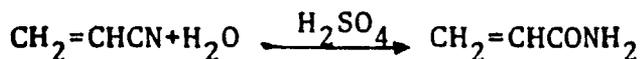


Condensación de formaldehido con acetatos - La reacción se - lleva a cabo a temperaturas elevadas en presencia de catalizadores de deshidratación.

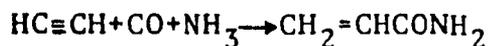


Pirólisis de isobutiratosACRILAMIDA

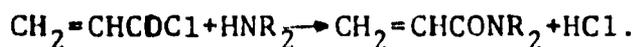
La acrilamida se forma por la hidrólisis parcial de acrilonitrilo. Debe tenerse cuidado para prevenir la polimerización puesto que los materiales iniciales y finales son fácilmente polimerizables.



Las reacciones de carbonilo, discutidas en la preparación del ácido acrílico, pueden ser usadas para la preparación de acrilamida a partir de acetileno, monóxido de carbono -- (como tal ó en la forma de carbonilo de níquel) y amoníaco.



Las acrilamidas sustituidas se preparan a partir de cloruro de carbonilo y la amina apropiada. De ésta manera, tales -- monómeros como N-acriloilmorfolina, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COONCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ se forma fácilmente.



2.3.3.

REACCIONES DEL GRUPO INSATURADO (4)

Con el propósito de ilustrar las reacciones del ácido acrílico y sus derivados involucrando el doble enlace, éstos monómeros se representan genéricamente por la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOX}$ donde X es OH, Cl, ONa, u OR, en la cual R es un grupo alquilo.

POLIMERIZACION (4)

Esta es por mucho, la reacción más importante de las series de ácido acrílico. Al igual que otros polímeros de adición, la polimerización del ácido acrílico y sus derivados es una reacción exotérmica. Cualesquiera que sean las especies iniciales, el calor liberado por la polimerización de cada monómero es un valor definido y medible llamado calor de polimerización. Tales calores están enlistados en la Tabla No. 2 y muestran la cantidad de calor que debe ser considerado dentro de cada polimerización.

Este calor puede ser dejado disipar suavemente controlando la velocidad de la polimerización, ó la polimerización puede llevarse a cabo en un medio que removerá el calor de polimerización sin permitir una reacción violenta ó peligrosa. Todos los tipos de polimerización serán discutidos subsecuentemente.

TABLA No. 2

DATOS DE LA POLIMERIZACION POR RADICAL LIBRE

| M_1^b | γ_1 | γ_2 | Q | C | Calor de Homopol. de M ^c |
|-----------------------------------|------------|------------|------|-------|-------------------------------------|
| Acido Acrílico | 0.19 | 0.22 | 0.22 | 1.09 | 18.5 |
| Acrilato de Metilo | 0.14 | 0.68 | 0.43 | 0.73 | 18.7 |
| Acrilato de Etilo | 0.16 | 1.01 | 0.34 | 0.58 | 18.7 |
| Acrilato de Butilo | 0.21 | 0.82 | 0.43 | 0.53 | 18.5 |
| Acrilamida | | | 1.18 | 1.30 | 19.8 |
| 2-Etilhexil Acrilato | 0.26 | 0.94 | 0.41 | 0.39 | |
| Acrilato de Sodio | | | 0.71 | -0.12 | |
| α -Cloroacrilato de Metilo | | | 2.02 | 0.77 | |

a) Datos establecidos a 60°C

b) M_2 es estireno, donde Q es 1.0 y C es -0.8

También están enlistados en la Tabla los valores de - - - Price - Alfrey Q y c, parámetros para cada monómero, a partir de los cuales puede determinarse la vía en la cual tales monómeros se comportarán en la preparación de copolímeros. Para el sistema del comonómero, M_1 y M_2 , valores derivados para las relaciones de reactividad de los monómeros, r_1 y r_2 mostrarán la oportunidad estadística para M_2 ó M_1 de agregarse al final de la cadena del polímero creciente en un radical M_1 ó M_2 .

De ésta manera, puede determinarse si la copolimerización es posible ó no y si lo es, cual sería la casual distribución de las unidades del monómero en la cadena del polímero, una tendencia alternada ó formar bloques de monómeros individuales. El control de las velocidades de adición de los monómeros individuales hace posible lograr la composición del polímero deseado.

Los datos ilustrativos están en la Tabla No. 2 para copolímeros de estireno con varios monómeros acrílicos.

Con el objeto de evitar la polimerización prematura de estos monómeros durante el almacenamiento y embarques, se emplean inhibidores ó refrigeración. Se dispone de una gran variedad de inhibidores. Entre los más usuales para el ácido acrílico y sus ésteres están la hidroquinona y el metil éter de hidroquinona.

Se acostumbra inhibir los monómeros para asegurar el almacenamiento y manejo, pero es posible usar concentraciones mínimas que permitan que polimerizaciones subsecuentes sean conducidas sin remover el inhibidor, ésto evita una manipulación extra.

El peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero son consideraciones muy importantes. Los valores absolutos para el número promedio y el peso promedio de los pesos moleculares se obtienen por osmometría y por técnicas de dispersión de luz; el cociente mayor de éstos dos valores, la amplitud, es la distribución del peso molecular. Las determinaciones de la viscosidad se usan para obtener pesos moleculares del polímero por determinación de K y α en la ecuación de Mark - Howink relacionando la viscosidad intrínseca (η) al peso molecular.

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

Los valores de K y α se enlistan en la Tabla No. 3 con el solvente usado en cada caso. Las viscosidades intrínsecas se determinan normalmente graficando la concentración del polímero en gr/100ml. contra (a) (viscosidad relativa - 1.0)/(con. del polímero en gr/100ml.) y (b) (log. natural de la viscosidad relativa) / (conc. del polímero en gr/100ml.).

La extrapolación de esta gráfica a concentración cero da la viscosidad intrínseca en decilitros por gramo.

TABLA No. 3

CONSTANTES PARA DETERMINAR EL PESO MOLECULAR

| POLIMERO | K | | Solvente a 30°C |
|--------------------|--------------------|------|--------------------|
| Acido Acrílico | 85×10^5 | 0.50 | Dioxano |
| Acrilamida | 37.3×10^5 | 0.66 | IN NaNO |
| Acrilato de Metilo | 4.3×10^5 | 0.78 | Benceno |
| Acrilato de Metilo | 5.5×10^5 | 0.77 | Acetona 25°C |
| Acrilato de Etilo | 27.7×10^5 | 0.67 | Benceno |
| Acrilato de Etilo | 20×10^5 | 0.66 | Acetona |
| Acrilato de Etilo | 31.4×10^5 | 0.68 | Cloroformo |

Es más difícil obtener datos satisfactorios para el polímero iónico, poli (ácido acrílico) pero en solventes apropiados se han reportado constantes apropiadas. En una contribución significativa, Katchalsky demostró que un homopolímero de acrilato de metilo puede ser hidrolizado al poliácido en ácido acético acuoso con ácido p-toluen sulfónico y el poli (ácido acrílico) convertido al éster metílico por tratamiento con diazometano.

Las determinaciones del peso molecular son mutuamente corroborativas y demuestran que no hay degradación del polímero durante el proceso. De ésta manera, para tales especies iónicas, se abren dos rutas para la determinación de los pesos moleculares:

- a) - El uso de las constantes K y α en un medio con solvente apropiado
- b) - La conversión al éster metílico con diazometano y uso de algún viscosímetro de valores más convencionales en un medio con solvente orgánico.

Los monómeros de las series del ácido acrílico son polimerizados generalmente con facilidad. Debido a su rápida tendencia a polimerizar, el almacenamiento y manejo seguro de los monómeros requiere refrigeración de los monómeros ó adición de proporciones menores (0.2 % ó menos) de inhibidores de la polimerización. Los procesos de polimerización pueden requerir la separación del inhibidor del monómero en cuestión por destilación ó por lavado; en muchos casos, el proceso puede efectuarse en presencia del inhibidor. La polimerización puede llevarse a cabo a granel, en solución con solventes acuosos u orgánicos, en emulsión ó en dispersión acuosa.

Los derivados de éstos polímeros también pueden prepararse por alteración química de la funcionalidad del polímero. En cada caso, la polimerización se efectúa por medio de un sistema de iniciador apropiado. El tipo particular del sistema de iniciador se gobierna por el método de polimerización y puede incluir iniciación por radical libre (producido por operaciones térmicas, reducción - oxidación ó por técnicas de radiación) iniciación aniónica, e iniciación organometálica.

El peso molecular es controlado por los métodos acostumbrados de elección de solvente ó medio de polimerización, concentración del iniciador, temperatura de polimerización, el uso de agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos, alcoholes y compuestos clorados, también como por ciertos métodos -

peculiares a procesos individuales de polimerización, los -
cuales se mencionan más adelante.

Polímeros del ácido acrílico - La polimerización en so-
lución del ácido acrílico es llevada a cabo en agua por
calentamiento del monómero acuoso en presencia de un --
iniciador, como peróxido de hidrógeno, persulfato de --
potasio, ó peróxido de acetilo ó por una iniciación de-
REDOX de la polimerización a temperaturas reducidas con-
un sistema compuesto de persulfato de potasio y tiosul -
fato de sodio como el par de óxido reducción. El peso mo-
lecular es controlado por el uso de una cadena especial-
reguladora del sistema consistiendo de hipofosfito de --
sodio $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y acetato de cobre tan bien como por -
los medios convencionales.

Las soluciones del polímero en solventes orgánicos tales-
como metanol y dioxano son preparadas por el uso de azobi-
sisobutironitrilo como iniciador a temperaturas elevadas.
Una solución de ácido acrílico en solventes como benceno
y n-hexano es polimerizada con un iniciador como peróxido
de benzoilo a temperaturas elevadas para producir un polí-
mero insoluble, el cual es removido del medio de reacción
por filtración.

La polimerización a granel del ácido acrílico es llevada a cabo por calentamiento cuidadoso del monómero conteniendo peróxido de benzoilo, pero debe tenerse mucho cuidado para evitar una polimerización desbocada por no haber un medio con solvente que contenga el calor de la polimerización. La polimerización de ácido en estado de congelación es conducida por irradiación del material sólido con una fuente de cobalto ⁶⁰.

El poli(ácido acrílico) también es preparado por reacción sobre otros polímeros preformados. Los ésteres acrílicos poliméricos son hidrolizados al ácido por calentamiento de una solución acuosa de ácido acético del polímero bajo una cubierta de nitrógeno, en presencia de ácido p-toluen sulfónico. Similarmente, el poliacrilonitrilo es hidrolizado calentando una solución concentrada de ácido sulfúrico del polímero con el subsecuente aislamiento, por precipitación, del ácido sulfúrico diluido acuoso.

La hidrólisis alcalina de un poli(acrilato de alquilo) y de poliacrilo nitrilo produce la sal correspondiente de poli(ácido acrílico), la cual puede ser recuperada en solución acuosa por iones, tratamiento con una resina de intercambio iónico para remover iones tales como sodio y potasio.

Polímeros de las sales del ácido acrílico - Las polimerizaciones en solución acuosa de sales como acrilatos de sodio y calcio son llevadas a cabo por técnicas térmicas radical libre ó redox; sin embargo, datos publicados demuestran diferentes velocidades de polimerización para las formas ionizadas y no ionizadas del ácido acrílico. Se han desarrollado técnicas especializadas para éstas polimerizaciones. Dos de éstas técnicas combinan la polimerización simultánea y el espreado ó secado en tambor de la sal monomérica acuosa en presencia de un iniciador, como persulfato de amonio, para producir un polímero sólido. La polimerización de un monómero preligado con polímero preformado sirve para controlar la reacción exotérmica.

Las polimerizaciones en estado sólido son llevadas a cabo por una radiación de cobalto ⁶⁰ de las sales monoméricas sólidas y polimerizando por un mecanismo de radicales libres. Por congelamiento del monómero irradiado es posible proveer los radicales libres atrapados y subsecuentemente iniciar la polimerización al permitir que el monómero se caliente a temperatura ambiente.

La energía liberada por una reacción química, se usa para iniciar la polimerización en el caso de una mezcla acuosa de etanol humedecido, de acrilato de sodio sólido y una sal como cloruro de litio. Las características reportadas para este tipo de polimerización, incluyen la necesidad de una completa exclusión de aire, la falta de habilidad para inhibir la polimerización por los inhibidores acostumbrados, y el decrecimiento del peso molecular al bajar la temperatura.

Las sales mezcladas por ejemplo (acrilato de sodio-acrilato de calcio) también se han preparado. Se ha demostrado que la copolimerización de acrilato de sodio con menores proporciones de acrilato de calcio, se efectúa a velocidad más rápida y a un peso molecular más alto que un monómero solo.

Las sales de poli (ácido acrílico) también son producidas por reacciones sobre polímeros preformados. Por ejemplo, la neutralización de homo y copolímeros conteniendo unidades de ácido acrílico se lleva a cabo con bases orgánicas e inorgánicas para producir productos solubles. Cuando se usan bases orgánicas volátiles para solubilizar copolímeros ácidos insolubles en agua, la pérdida de la base por evaporación deja películas y recubrimientos de sensibilidad limitada al agua.

La hidrólisis alcalina de poli (alquil acrilato), poliacrilonitrilo y poliacrilamida resulta en la formación de la correspondiente sal polimérica. La hidrólisis parcial también se usa para preparar los copolímeros correspondientes. La co-saponificación con bases mezcladas se usa para preparar las sales mezcladas mencionadas anteriormente.

Polímeros de acrilamida - La polimerización en solución de este monómero se lleva a cabo en un medio acuoso, usando un iniciador tal como persulfato de potasio a 60 - 100°C ó por una reacción con persulfato de potasio-tiosulfato de sodio, de sistema redox iniciada a temperatura ambiente.

En uno u otro caso, el control del peso molecular se obtiene con éxito, alterando la concentración del iniciador y por la inclusión de una cadena de reguladores. Las polimerizaciones en solución también se llevan a cabo en metanol con azobisisobutironitrilo como el iniciador a una temperatura de 50 - 100°C. El peso molecular se controla por la adición de varias cantidades de 2-propanol al solvente de metanol; a mayor cantidad de 2-propanol baja el peso molecular.

La polimerización en el estado sólido se realiza por --- irradiación de acrilamida con cobalto ⁶⁰. Los copolímeros de acrilamida con ácido acrílico se preparan por los métodos descritos anteriormente. La copolimerización con sales acrílicas se realiza por técnicas de polimerización por - esparcido y tambores descritas anteriormente. Se ha demostrado en este trabajo que incrementos de acrilamida, incrementan la velocidad de polimerización de las sales de acrílico. Tales copolímeros también se preparan por hidrólisis alcalina parcial del homopolímero de acrilamida.

Polímeros de Esteres Acrílicos - Los ésteres de ácido acrílico son polimerizados en solución por calentamiento del - éster monomérico particular en un solvente como benceno, - acetona, etil acetato, ó 2-propanol, en la presencia de un iniciador como peróxido de benzoilo, azobisisobutironitrilo, ó t-butil hidroperóxido. Cuando el grupo alquilo del - éster acrílico se incrementa en tamaño, se observarán diferencias en solubilidad. La copolimerización con otros ésteres acrílicos, ácido acrílico, ácido metacrílico, y otros-comonómeros también se conduce en la misma manera general. El control del peso molecular se efectúa por la selección del solvente y de la temperatura de polimerización, canti-

dad y tipo de iniciador, y el uso de un agente regulador de cadena, por ejemplo: t-dodecil mercaptano ó cloroformo.

La polimerización en emulsión de ésteres acrílicos, sólo ó con otros comonómeros, ofrece un método conveniente para la preparación de sólidos altos, látex de baja viscosidad. Los sistemas de polimerización en emulsión pueden ser representados como sigue:

Una emulsión de monómero es preparada de 30 partes de acrilato de etilo, 70 partes de agua y 3 partes de lauril sulfato de sodio. Con agitación de la emulsión y la temperatura del lote ajustada a 20°C, en sucesión rápida se agregan 0.3 partes de persulfato de potasio y 0.3 partes de metabisulfito de sodio. En un espacio de 1.5 horas, la temperatura del lote alcanzará los 80 - 85°C.

La polimerización es completa en este punto. La concentración permisible del monómero está obviamente en función del calor de polimerización; si se produce suficiente calor para que hierva agua y monómero sin reaccionar, resulta una situación peligrosa.

Alternativamente, la polimerización puede ser efectuada, agregando el monómero al agua y emulsificante a una tempera

tura elevada en presencia de un iniciador, por ejemplo: persulfato de amonio, con el monómero agregado a una velocidad tal que prevenga una polimerización desbocada.

La selección del emulsificante es muy importante y dependerá sobre todo, del monómero ó monómeros empleados y de la estabilidad de la emulsión requerida. Emulsificantes - aniónicos, catiónicos y no iónicos se emplean satisfactoriamente bajo ciertas condiciones y un concepto reciente, involucra la determinación del balance hidrófilo - lipófilo (HLB) como una medida para la selección del agente emulsificante.

El peso molecular se controla por la selección del emulsificante e iniciador y por el uso de reguladores de cadena como mercaptanos, ciertos compuestos halogenados y alcoholes. Los polímeros de ésteres acrílicos, se preparan en suspensión por el uso de un coloide protector ó un medio de suspensión inerte en un sistema acuoso y la polimerización térmica del monomero con un iniciador lipofílico, por ejemplo: peróxido de benzoilo ó peróxido de laurilo.

El polímero así producido, se remueve de la suspensión por filtración y aislado como un sólido. Algunas suspensiones son estabilizadas por la adición de un coloide apropiado.

También se han preparado los polímeros acrílicos cristalinos. El sindiotáctico poli (isopropil acrilato) fue preparado a muy baja temperatura (- 100°C) por una polimerización de radicales libres.

Los polímeros isotácticos se preparan con un iniciador de Grignard y después se hidrolizan presumiblemente al isotáctico poli (ácido acrílico), con ácido p-toluen sulfónico en ácido acético acuoso. También se prepararon los polímeros estereoespecíficos de N - sustituido acrilamida.

Los sistemas de polímeros mezclados son preparados en tres diferentes vías.

Los copolímeros se preparan por la copolimerización de una mezcla de los monómeros en cuestión. Combinaciones físicas de dos ó más homopolímeros son hechas bajo condiciones en las cuales los polímeros involucrados son compatibles.

Finalmente, copolímeros injertados se forman por polimerización bajo condiciones apropiadas de un monómero ó monómeros en la presencia de un polímero preformado. De ésta manera, sistemas de polímeros con el mismo contenido de monómeros A, B, y C, son preparados pero las propiedades de los tres sistemas pueden ser completamente diferentes.

Así, no solamente la composición del monómero de mayor proporción es importante, sino también el método de preparación juega un papel significativo en la actuación y propiedades de uso de la composición en cuestión.

REACCIONES QUIMICAS DE LOS POLIMEROS (4)

En general, puede decirse que las reacciones de los polímeros son casi las mismas que las de los monómeros, excepto -- aquéllas interacciones entre cadenas que agregan otro parámetro y la perfección de la reacción de la reacción se efectúa por la configuración de la cadena y el peso molecular del polímero. Obviamente, las reacciones de los copolímeros son algo más complicadas que las de los homopolímeros.

Los poliácidos son rápidamente neutralizados con varias bases orgánicas e inorgánicas. Con cationes monovalentes, la -- viscosidad de la solución generalmente se incrementa porque la extensión de la cadena es inducida por repulsión electrostática. En el caso de cationes polivalentes, puede resultar la insolubilización del polímero neutralizado.

Las bases orgánicas se usan para imprimir una solubilidad modificada y variar el balance hidrófilo - lipófilo.

Los policádiso son esterificados directamente con alcoholes y por la reacción con óxidos de alquileo; sin embargo, es difícil completar éstas reacciones. La esterificación más completa se obtiene por tratamiento de los poliácidos con diazometano para formar el metil éster. La interacción del poliácido con rellenos y otros polímeros también se ha reportado. Se han formado complejos de poli (ácido acrílico) y glicoles polioxi-etilénicos de alto peso molecular. Complejos insolubles se forman de poli (ácido acrílico) y polivinilpirrolidona; sin embargo, se solubiliza rápidamente en agua con trazas de amoníaco.

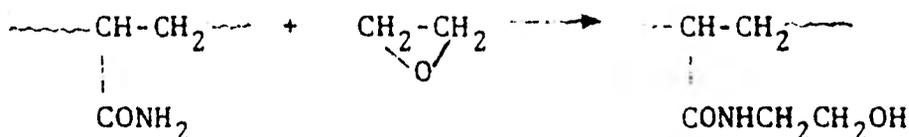
Complejos con arcilla montmorillonite se han reportado. Esto se evoca al acondicionamiento de tierra, el cual involucra el mejoramiento del cultivo de tierras para agricultura por la incorporación de varios polielectrolitos y consecuente mejoramiento de la retención del agua en la tierra.

Películas insolubles y productos, se forman por la interacción de materiales polianiónicos, poli (ácido acrílico) y poliaciónicos poli 2- (dimetilamino) etil acrilato.

En adición a la hidrólisis, homo y copolímeros de acrilamida, también traen ciertas modificaciones químicas interesantes.

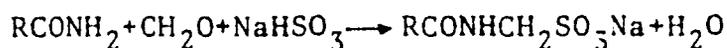
La adición de un óxido de alquileo imparte propiedades de superficie activa al producto derivado, ésta transformación se --

presenta abajo, en el caso de óxido de etileno.



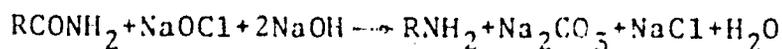
La reacción con formaldehído da como resultado la formación del derivado correspondiente de N - metilol; tales productos de la reacción contienen sitios activos para otra reacción-adicional, incluyendo enlaces cruzados e insolubilización resultante.

La sulfometilación se lleva a cabo en una secuencia amplia ó en operación simultánea, y puede ser variada considerablemente en extensión. Sin embargo, el total de la reacción es representado por el siguiente esquema donde R representa el cuerpo de la cadena del polímero conteniendo amidas en cadenas laterales.



La degradación de Hofmann se lleva a cabo a temperatura ambiente por la reacción de la amida polimérica, ejemplo:

Poliacrilamida, con hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio y la reacción se representa adelante, con R representando el cuerpo polimérico de acrilamida.

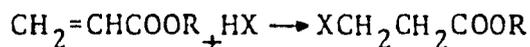


ADICION DE HALOGENOS (4)

El bromo es agregado cuantitativamente a los ésteres acrílicos a temperatura ambiente y abajo de élla para formar ésteres 2,3dibromo proiónico. Antes de la existencia de la cromatografía de gases, ésta reacción era la base para la determinación de la pureza de los ésteres acrílicos. Asimismo, la adición de cloro a ésteres acrílicos se lleva a cabo cuantitativamente a temperaturas normales cuando se realiza en presencia de pequeñas cantidades de formamida.

ADICION DE HALOGENOS ACIDOS (4)

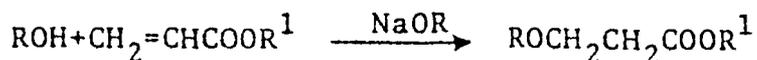
La adición de bromuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno a los ésteres acrílicos ocurre a 0 - 25°C con la producción cuantitativa de los ésteres 3 - halopropiónicos.

ADICION DE CIANURO DE HIDROGENO (4)

El cianuro de hidrógeno se agrega a los ésteres acrílicos para producir el derivado 3 - Ciano.

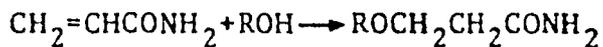
ADICION DE ALCOHOLES (4)

Los alcoholes primarios y secundarios (no terciarios), - se agregan fácilmente a los ésteres acrílicos, en presencia de catalizadores fuertemente básicos, para dar 3 - alcoxipropionato.

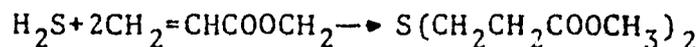


Si R y R¹ no son idénticos, la interesterificación ocurre - simultáneamente, con una mezcla de productos resultante.

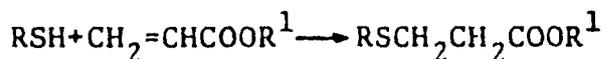
La acrilamida, es convertida a 3 - alcoxipropionamida, por la reacción con un alcohol en presencia de un catalizador como - etóxido de sodio.

ADICION DE COMPUESTOS DE AZUFRE (4)

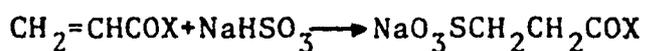
Sulfuro de hidrógeno reacciona con dos moles de acrilato de metilo, en la presencia de un catalizador alcalino, para dar alta producción de dimetil 3 - 3 tiopropionato.



Los mercaptanos agregados muy rápidamente a los ésteres acrílicos en presencia de catalizadores alcalinos, dan excelentes rendimientos de 3 - alquil (ó aril) tiopropionato. La reacción a menudo, es cuantitativa a temperatura ambiente.

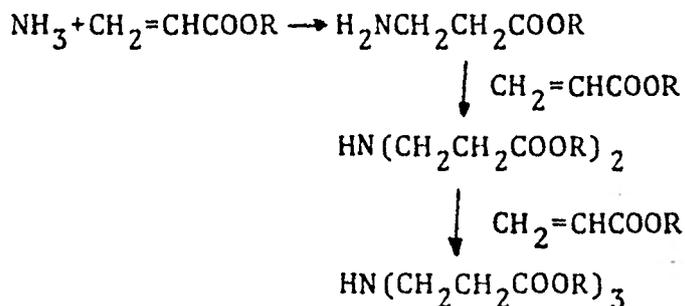


La acrilamida y los ésteres acrílicos son convertidos a -- derivados 3 - sulfo, sal de sodio, por la reacción con hidrosulfito de sodio.



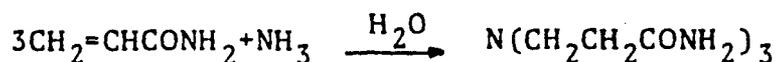
ADICION DE AMONIACO Y AMINAS (4)

La adición de amoníaco a los ésteres acrílicos da primero un éster de β - alanina, seguido por la reacción de un segundo y un tercer mol de éster acrílico.

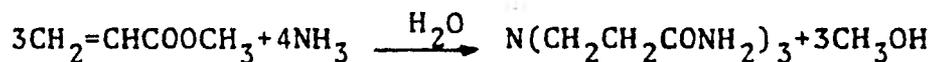


Estas reacciones son reversibles. Usando condiciones apropiadas de temperatura y presión y recirculando residuos de un lote previo, es posible obtener un rendimiento del 70 % del éster / - alanina.

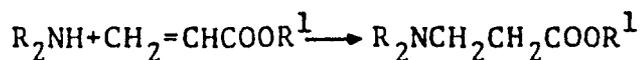
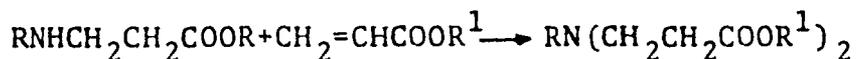
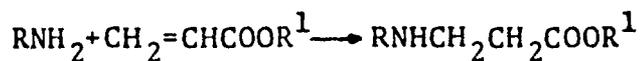
Similarmente, la acrilamida es convertida a tri - (2 - car**am**oiletil) amina por la reacción con amoníaco y agua.



Con amoníaco acuoso diluido y ésteres acrílicos, la amoniólisis del éster amino terciario $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR})_3$ resulta con un rendimiento de 90 % de la correspondiente amida.



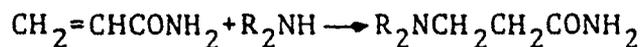
De una manera similar que la del amoníaco, las aminas primarias y secundarias se agregan a los ésteres acrílicos para formar los sustituidos 3 - aminopropionatos.



Puede ocurrir la reacción posterior de la amina para convertir el grupo éster al correspondiente grupo amida.

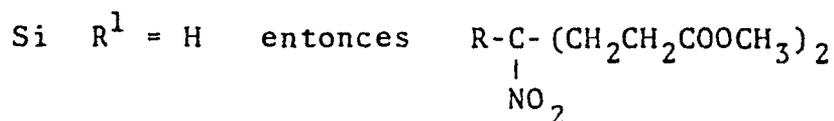
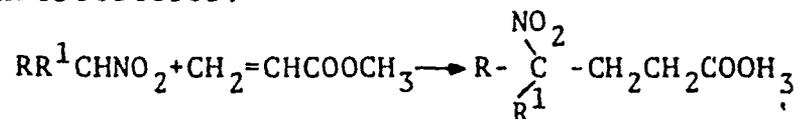
Las condiciones de la reacción y datos de rendimiento para las reacciones de un gran número de aminas alifáticas, aromáticas y eterocíclicas han sido recopiladas por RIDDLE.

Las reacciones de acrilamida con una amina secundaria para dar 3 - alquilaminopropionamida.



ADICION DE NITROPARAFINAS (4)

Las nitroparafinas se adhieren rápidamente a los ésteres - acrílicos, en presencia de catalizadores alcalinos para dar ---
4 - nitroésteres.



2.4.I. PROPIEDADES DEL ACIDO ACRILICO GLACIAL Y
DE ALGUNOS MONOMEROS COMERCIALES (4)

En la Tabla No. 4, se encontrarán propiedades típicas para el ácido acrílico glacial y para los monómeros industrialmente importantes en las series del ácido acrílico. Los datos fueron tomados de boletines de compañías. Debido a la gran variedad de productos poliméricos que contienen ácido acrílico y sus derivados como único ó principal componente, no es posible particularizar las propiedades típicas para cada uno de los materiales poliméricos.

Las propiedades típicas para acrilamida son las siguientes:

| | | |
|--------------------|----------------|---------|
| MUESTRA DE ENSAYE | % | 98 % |
| AGUA | % | 0.8 % |
| INSOLUBLES EN AGUA | % | 0.02 % |
| HIERRO PPM. | | 15 ppm. |
| PTO. DE EB. | °C a 25 mm. Hg | 125 °C |

ANALISIS Y METODOS DE PRUEBA

En adición a los métodos descritos abajo, la pureza del --

monómero se determina por la medida de otras propiedades, tales como índice de refracción, gravedad específica, absorción de -- número de bromo como una medida de insaturación, número de saponificación para ésteres, número ácido, rango de ebullición y -- análisis elemental para aquéllos monómeros que contienen cloro, nitrógeno ó azufre.

Las especificaciones para polímeros y copolímeros también son diversificadas como un resultado de la forma física, composición molecular, peso molecular y uso final del polímero que, sin atender, puede ser hecho para definir los análisis de especificación empleados en su caracterización.

CROMATOGRAFIA GAS LIQUIDO (GLC) (4)

Las condiciones de operación son dadas abajo para el análisis cromatográfico del gas de etil acrilato, usando un cromatógrafo de vapor PERKIN - ELMER Modelo 154 - C (60).

| | |
|--------------------------------|---|
| Temperatura °C | 85 ± 1 °C |
| Gas Portador | Helio |
| Flujo de gas ml./min. | 50 - 70 (presión de entrada ---- 10 - 20 psi.) |
| Columna ft. de 1/4 in. tub. 12 | (55 ó A1) |

Empaque de la columna % iminodipropionitrilo
20 (30 - 60 mallas).

Voltaje detector v 8.0 v

Tamaño de la muestra
microlitros 10.0

Orden de elución 1.- Alc. etílico
 2.- Etil propionato
 3.- Etil acrilato

Un cromatograma grabado de una muestra de prueba se compara con el cromatograma de una muestra sintética con la composición aproximadamente igual a la muestra de prueba.

En un rango de 0 - 2 % de impurezas, la cima de los picos es lineal, de ésta manera, la determinación cuantitativa se -- hace usando las relaciones de cimas de muestras desconocidas - y de muestras conocidas. Las áreas de los picos pueden ser usa das para calcular datos cuantitativos si así se desea.

METODO DE DIBROMURO DE SULFATO DE PIRIDINA (PSDB)

Este método, adaptado del procedimiento reportado por Rowe para la determinación de la insaturación en aceite de tálamo, - es aplicable para la determinación de la pureza de acrílico mo-

nomérico, ácidos metacrílicos y ésteres. La pureza se mide por la adición de bromo a la doble ligadura. Una solución de dibromuro de sulfato de piridina ($C_5H_5NH_2SO_4Br_2$) en ácido acético, glacial, se usa como el reactivo de adición de bromo, con acetato mercúrico como catalizador. El exceso de reactivo se mide añadiendo yoduro de potasio y titulando el yoduro liberado con tiosulfato de sodio.

NUMERO DE SAPONIFICACION

El número de saponificación, se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para la saponificación y neutralización de un gramo de muestra. El número de saponificación se determina dejando reaccionar la muestra con un exceso medido de N/2 hidróxido de potasio alcohólico y después determinando la cantidad de hidróxido de potasio que ha reaccionado con la muestra por titulación del exceso de alcali con un ácido acuoso standard.

PUREZA

La pureza de ácido acrílico glacial, se determina por titulación directa con hidróxido de sodio N/2.

TABLA No. 4

PROPIEDADES DEL ACIDO ACRILICO GLACIAL
Y DE ALGUNOS MONOMEROS

| Propiedad | Acido Acrílico Glacial | Acrilato de Metilo | Acrilato de Etilo | Acrilato de Butilo | Acrilato de 2-Etil Hexil. |
|---|------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Ensaye, % | 99.3 | 98.9 | 99.0 | 99.6 | 99.5 |
| Acidez (como ac. acrílico) % | | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.02 |
| Agua, % | 0.12 | 0.06 | 0.03 | 0.07 | 0.10 |
| Inhibidor, ppm | 200 MEHQ | 15200 ó 1000 MEHQ | 15-200 MEHQ ó | 100 HQ ó 50 MEHQ ó | 100 HQ ó MEHQ |
| Color (APIA) | 5 | 5 | 100HQ | | |
| Color (APHA) | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 |
| Gravedad espe- cífica. 25°C | 1.045 | 0.950 | 0.917 | 0.894 | 0.980 |
| Indice de re- fracción. | 1.4185 | 1.4003 | 1.4034 | 1.4160 | 1.4332 |
| Rango de destilación °C a 760 mm HG. | 140-142 | | | | |
| primer gota | | 79.5 | 98.8 | 143.5 | 213.5 |
| 5 % | | 79.8 | 98.8 | 145.7 | 214.8 |
| 95 % | | 80.3 | 100.2 | 148.0 | 218.0 |
| Ultima gota | | 80.8 | 100.2 | 149.0 | 220.0 |
| punto de infla- ción °F - | | | | | |
| copa cerrada | | 26.6 | 48.2 | | |
| copa abierta | | 50 . | 50 | 105 | 106 |
| copa abierta - Cleveland | 155 | | | 120 | |
| Propiedades - termodinámicas | | | | | |
| calor latente- de vaporización kcal/mol | | 7.9 [±] 0.4 | 8.3 [±] 0.4 | 9.1 [±] 0.5 | 10.5 [±] 0.5 |
| calor específico kcal/(g)(°C) | | 0.18 | 0.47 | 0.46 | 0.46 |

2.4.2. ANALISIS CUANTITATIVO EN EL PROCESO DE
ACRILATO DE METILO (1)

Un método de n.m.r. se desarrolló para el análisis cuantitativo de la composición obtenida en un proceso para la producción de acrilato de metilo.

El error promedio del métodos es \pm 2.0 %.

No obstante que la espectrometría n.m.r. se ha usado profundamente para estudios básicos en química orgánica y físico-química, su advenimiento es de especial importancia en los problemas de análisis cuantitativos, especialmente donde otros métodos físicos y químicos de análisis muestran algunas limitaciones.

Uno de tales problemas encontrados en el NATIONAL CHEMICAL LABORATORY fue el análisis de una composición conteniendo metanol, acrilato de metilo, etil benceno y agua, obtenida en la reacción de sulfato de acril amida con metanol para la producción de acrilato de metilo.

Un análisis completo de tales mezclas, necesitaría del uso de métodos de análisis físicos y químicos complementarios. Ahora es posible evitar éstos análisis como una consecuencia del desarrollo de un simple y rápido método n.m.r., como se verá más adelante.

En el espectro de n.m.r. de la composición citada anteriormente, las señales para los protones del metilo ó protones metil de etil benceno, metanol y acrilato de metilo, aparecen a diferentes cambios químicos (δ 1.20, δ 3.43 y δ 3.70 respectivamente) como sería esperado debido a sus diferentes inmediaciones. También el protón del grupo hidroxilo del metanol y los protones del agua, dan una subida particular, la posición de los cuales se determina por la concentración. Así, usando los controles apropiados para la resolución de las señales mencionadas e integrándolas exactamente, ha sido posible determinar el porcentaje de la composición del producto con suficiente exactitud.

Los datos recopilados en la Tabla No. 5 muestran los resultados con una composición sintética especialmente preparada, la cual indica la conveniencia del método para varios estudios, por ejemplo el estudio del coeficiente de partición del acrilato de metilo y metanol en etil benceno y agua bajo condiciones diferentes, el estudio de la composición de los productos obtenidos en varios pasos durante el desarrollo del proceso, etc.

RESULTADOS DEL ANALISIS N. M. R.

| Composición No. | Componentes | Presente | Encontrado | Difer. |
|-----------------|-------------|----------|------------|--------|
| | 1 | 1 | 1 | |
| 1 | a | 31.81 | 30.82 | - 0.99 |
| | b | 42.20 | 43.62 | + 1.42 |
| | c | 25.97 | 25.52 | - 0.45 |
| | d | - | - | - |
| 2 | a | 36.86 | 35.62 | - 1.24 |
| | b | 33.29 | 34.86 | + 1.57 |
| | c | 29.85 | 29.50 | - 0.35 |
| | d | - | - | - |
| 3 | a | 25.55 | 24.98 | - 0.75 |
| | b | 52.41 | 53.15 | + 0.74 |
| | c | 22.04 | 21.84 | - 0.20 |
| | d | - | - | - |
| 4 | a | 35.66 | 34.16 | - 1.50 |
| | b | 35.21 | 36.34 | + 1.13 |
| | c | 23.56 | 23.54 | - 0.02 |
| | d | 5.59 | 5.97 | + 0.38 |
| 5 | a | 35.69 | 35.08 | - 0.61 |
| | b | 36.04 | 37.08 | + 1.01 |
| | c | 19.00 | 18.23 | - 0.77 |
| | d | 9.28 | 9.59 | + 0.31 |
| 6 | a | 33.76 | 33.71 | - 0.05 |
| | b | 34.06 | 34.38 | + 0.32 |
| | c | 21.99 | 20.31 | - 1.68 |
| | d | 10.21 | 11.60 | + 1.30 |

- a - Metanol
- b - Acrilato de Metilo
- c - Etil Benceno
- d - H₂O

Los resultados de la Tabla No. 5 indican que el error promedio, no excede \pm 2.0 %.

Los valores obtenidos sobre el etil benceno seleccionado y los refinados en el estudio del coeficiente de partición, estuvieron de acuerdo con los datos del balance de masa.

Los materiales usados en esta investigación fueron:

Metanol destilado b.p. 64 °C, acrilato de metilo b.p. --
79.5 °C, etil benceno b.p. 130 - 135 °C y tolueno.

Todos los espectros fueron registrados en un Varian T - 60 espectrómetro n.m.r. de alta resolución, suando una solución de 50 % en tetracloruro de carbono. Sin embargo, con el objeto de evitar la separación de la fase acuosa, se tuvieron que usar -- muestras puras donde el agua fue uno de los componentes. El --- tetrametilcilano, se usó como la referencia interna en todos -- éstos espectros. El espectro de la fase acuosa en el estudio del coeficiente de partición, se registró usando muestras puras y - tetrametilcilano como la referencia externa. El circuito de integración se balanceó usando tolueno como el standard. La sensibilidad del instrumento fue 27 cuando se checó por el método de Bhacca.

Los espectros se checaron con una extensión de barrido de - 250 Hz para cubrir las señales del metilo de los tres componentes orgánicos y la señal debida a los protones del hidróxilo. En la corrida de la señal de los protones de hidroxilo, apareciendo levemente fuera del rango, pudo ser cubierta usando una compensación adecuada. Otro espectro se registró con una extensión de barrido de 100 Hz., cubriendo las señales del metilo de acrilato de metilo y metanol, el cuarteto de los protones de --

metileno de etil benceno y la señal del hidroxilo usando una compensación adecuada si fuera necesario. Esto se hizo para -- efectuar una mejor separación de las señales de metilo muy cercanas del acrilato de metilo y metanol, produciendo así una cantidad integral más confiable. La cantidad integral para el terceto de metilo de etil benceno en éste reciente espectro se extrapoló para comparar las cantidades de la integral del cuarteto de metileno en ambos espectros. La contribución del metanol a la señal de hidroxilo se calculó por su cantidad integral de la señal de metilo, atribuyéndose el resto al agua. Ocasionalmente, dependiendo de la concentración de metanol y agua en la muestra, la señal de hidroxilo mostró algunos cambios en su turno químico y una tendencia a convertirse gradualmente, en otras señales. Esta dificultad se sobrepasó por deuteración.

En el estudio sobre el coeficiente de partición, el espectro del etil benceno extraído se estudió usando el procedimiento mencionado y la fase acuosa (refinado) se estudió, usando el procedimiento citado a continuación. El espectro se registró con una extensión de barrido de 100 Hz para incluir las señales de metanol y acrilato de metilo, y la señal de hidroxilo.

La integración total de la señal más alta en el espectro, - se consideró como la medida standard computando el recuento por protón.

Las cantidades relativas de los componentes se calcularon como se indica abajo y el porcentaje de la composición obtenida de ellos como sigue:

$$Q = \frac{S \cdot m}{p \cdot n}$$

- donde:
- Q - Es la cantidad relativa del componente
 - S - La integración total de la señal en mm.
 - m - El peso molecular del componente
 - p - La integración total por protón en mm. (calculada del standard)
 - n - El número de protones en el grupo dando salida a la señal.

3.1.1. METODOS DE PREPARACION DE METACRILATO DE -
METILO Y DE ALGUNOS DERIVADOS METACRILICOS

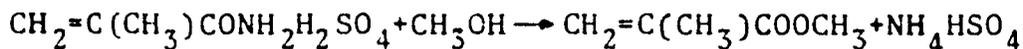
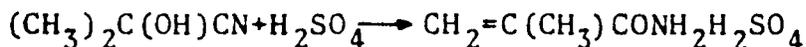
El ácido metacrílico ó 2 - 2 - metil propenoico, se considera como la sustancia original de la cual se derivan todos los compuestos metacrílicos. Los derivados incluyen varias sales, - anhídridos del ácido, haluros del ácido, nitrilos, amidas y ésteres; en las dos últimas categorías existe una amplia variedad de sustancias substituídas y multifuncionales. Industrialmente, los ésteres son los más importantes y en especial el metacrilato de metilo.

El ácido metacrílico se prepara por el método de la hidrólisis ácida de acetona cianhidrina, el ácido metacrílico es un -- ácido débil algo más corrosivo que el ácido acético. Debe ser -- manejado con cuidado, evitando el contacto con la piel. Como -- todos los monómeros, éste puede polimerizar en el estado desinhibido y debe tenerse cuidado de evitar el almacenaje de tales -- materiales a temperaturas elevadas. El ácido metacrílico congelado bajo una suave refrigeración y derretido debe ser manejado

con cuidado para evitar una polimerización prematura y asegurar una distribución uniforme del inhibidor en el monómero. El monómero comercial se surte en un grado de inhibición tal que puede ser almacenado a temperatura ambiente.

PROCESO DE ACETONA CIANHIDRINA (ACH) (4)

Actualmente, es el principal proceso para la producción de metacrilato de metilo y se basa en un método desarrollado por Imperial Chemical Industries, Ltd. Empezando con acetona cianhidrina y ácido sulfúrico al 98 %, se forma como intermediario-sulfato de metacril amida. Este no se aísla porque reacciona -- con metanol para producir el metacrilato de metilo. Ambos pasos se llevan en operación continua.



En Houston, Tex., Rohm and Haas tiene dos unidades idénticas para la manufactura de metacrilato de metilo. La acetona -- cianhidrina y el ácido sulfúrico concentrado se envían a un recipiente de hidrólisis enfriador para hacer el intermediario -- sulfato de metacrilamida. El flujo que abandona el recipiente--

de hidrólisis se deshidrata a la temperatura de vapor. Después del enfriamiento se va a un recipiente de esterificación donde reacciona continuamente con metanol. Para prevenir la polimerización se agrega inhibidor en varios puntos del proceso.

El flujo esterificado se bombea a una columna de destilación del ácido. El metacrilato de metilo, metanol y algo de agua destilan mientras que el residuo, formado por ácido sulfúrico, bisulfito de amonio y agua se envía a la planta de sulfato de amonio. El flujo sobrecalentado de la columna de destilación del ácido entra a una columna de rectificación donde el metacrilato de metilo, con algo de metanol, que viene a la cabeza, se condensa y se envía a una columna de lavado. Los fondos del rectificador, conteniendo metanol y agua, se envían a una columna de recuperación del metanol. El metanol recuperado se recircula al recipiente de esterificación. La solución de agua dejada en el fondo de la columna, conteniendo algo de metacrilato de metilo y metanol se recircula a la columna de rectificación para recuperación. El metacrilato de metilo crudo, libre de metanol, viene a la cabeza de la columna de lavado. Este material crudo se embarca a otras plantas para purificaciones posteriores por destilación. El sulfato de amonio obtenido por tratamiento con amonio del bisulfito se usa industrialmente como fertilizante.

Fenoquimia, Du pont y Rohm and Haas entre otras empresas, - usan este método para la producción comercial del metacrilato de metilo. La Figura No. 3 muestra el diagrama de flujo para la fabricación de metacrilato de metilo.

Los principales factores limitantes que se encuentran en - este proceso con el cuidado especial que requieren el uso de -- cianuro de hidrógeno y la recuperación de los productos sobran - tes. Un producto, bisulfito (dos veces la cantidad de metacrilato de metilo producido) debe ser disponible. La recuperación de sulfato de amonio no es muy económica. Recientemente, bastantes - productores de metacrilato de metilo recuperaron ácido sulfúrico por pirólisis del subproducto bisulfato de amonio, el cual requirió una inversión alta y poco provechosa.

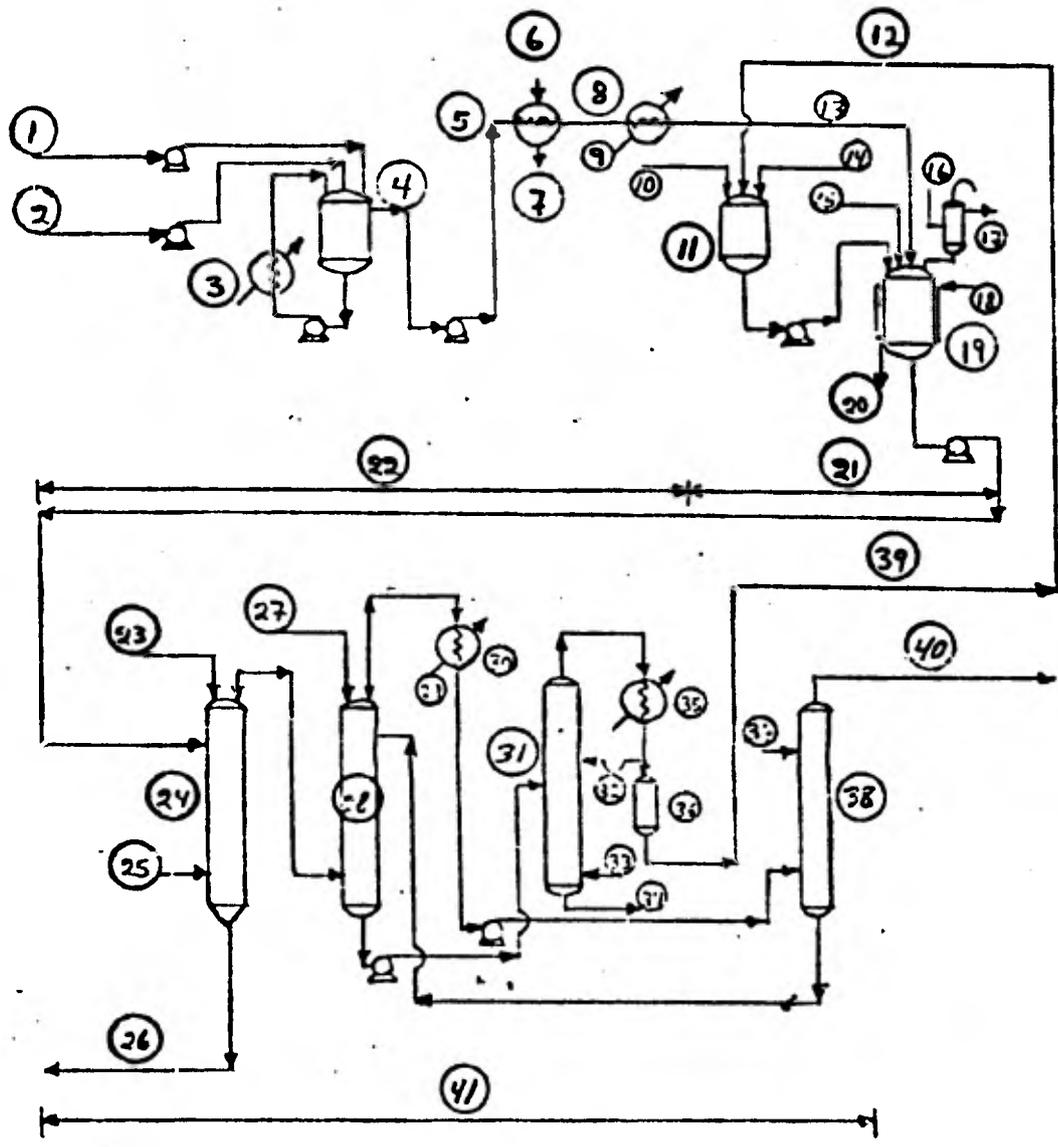


fig. 3

FABRICACION DE METACRILATO DE METILO
POR EL METODO DE ACH.

- 1.- Alimentación de acetona cianhidrina
- 2.- Alimentación de ácido sulfúrico
- 3.- Enfriador de hidrólisis. Agua fría.
- 4.- Recipiente de hidrólisis
- 5.- Calentador de reacción
- 6.- Vapor
- 7.- Condensado
- 8.- Enfriador de hidrólisis
- 9.- Agua
- 10.- Alimentación de metanol nuevo
- 11.- Tanque de mezclado de metanol diluido
- 12.- Metanol recirculado
- 13.- Mezcla de hidrólisis
- 14.- Agua
- 15.- Inhibidor
- 16.- Agua de enfriamiento
- 17.- Condensador de reflujo
- 18.- Vapor
- 19.- Recipiente de esterificación
- 20.- Condensado
- 21.- Esterificación continua
- 22.- Hidrólisis continua
- 23.- Inhibidor

- 24.- Columna despojadora de ácido
- 25.- Vapor
- 26.- Residuo de ácido para la planta de sulfato de amonio
- 27.- Inhibidor
- 28.- Columna rectificadora
- 29.- Agua
- 30.- Condensador
- 31.- Columna recuperadora de metanol
- 32.- Agua
- 33.- Vapor
- 34.- Agua de deshecho
- 35.- Condensador
- 36.- Tanque de control de flujo
- 37.- Agua
- 38.- Columan de extracción
- 39.- Metanol recirculado
- 40.- Metacrilato de metilo crudo
- 41.- Separación

Dos pasos de oxidación son más razonables que uno porque las mejores condiciones de reacción para cada paso pueden ser seleccionadas individualmente y dar más alta producción de ácido metacrílico.

La llave del éxito para este proceso es un catalizador -- excelente, con alta selectividad y buena durabilidad. Varias -- compañías han investigado en la búsqueda de éste catalizador sin obtener buenos resultados.

Este nuevo proceso presentado por Asahi Glass, que fue la -- primer compañía en la producción de metacrilato de metilo en -- Japón (1940) quien desarrolló éste catalizador y un proceso -- que operó en una semiplanta. En la Fig. No. 4 se muestra un esquema de una planta comercial basado en una planta semi piloto de oxidación de isobutileno para la purificación del ácido metacrílico.

CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE METACRILATO DE METILO
DE OXIDACION DEL ISOBUTILENO CON AIRE

- I.- Catalizador activo, selectivo y durable. - Este catalizador da alta producción de ácido metacrílico en los dos pasos de oxidación.

- 2.- Eficiente calor de reacción recuperado, inhibición de la polimerización de ácido metacrílico MAA, y metacroleína MA y evita las composiciones explosivas.
- 3.- Proceso libre de contaminación del aire.
- 4.- En la alimentación, no existe peligro por sustancias tóxicas venenosas.
- 5.- Menor costo que el proceso ACH.

DESCRIPCION DEL PROCESO

Considerando que la extracción del isobutileno y la esterificación del ácido metacrílico es tecnología establecida, no serán descritas aquí.

MATERIA PRIMA - La materia prima es isobutileno y aire.

Se puede usar isobutileno de baja pureza. Los gases inertes para cada reacción de oxidación son gases de salida recirculados tales como N_2 y CO_2 en el primer paso de la oxidación y vapor en el segundo paso.

CATALIZADOR - Se desarrollaron catalizadores de oxidación nuevos, uno para producir ácido metacrílico y otro para metacroleína. Estos dos catalizadores se designaron especialmente por su actividad, selectividad, durabilidad, re

sistencia al calor, etc. La vida del catalizador, especialmente del segundo paso, fue un problema difícil. Muy pronto se deterioró la mayoría del catalizador en el curso de un mes y se abandonó a pesar de su buena actividad y selectividad. Para estudiar la causa del deterioro se usaron infrarrojo, rayos X, medida del área de superficie, etc., y se estudiaron varios sistemas de catálisis. Sin embargo, se perdía su actividad después de cuatro meses. También se elaboraron y examinaron una selección y combinación de ingredientes de elementos para el estudio sobre estabilidad al calor y relación de óxido reducción y finalmente se obtuvo un sistema de catálisis durable.

El catalizador del primer paso está compuesto de un complejo de óxido de molibdeno promovido con varios óxidos selectos, los cuales son soportados en un portador granular. El catalizador del segundo paso, contiene un compuesto de molibdeno con algunos promotores específicos, los cuales también son soportados. La vida del catalizador se determinó en más de un año, bajo las condiciones seleccionadas.

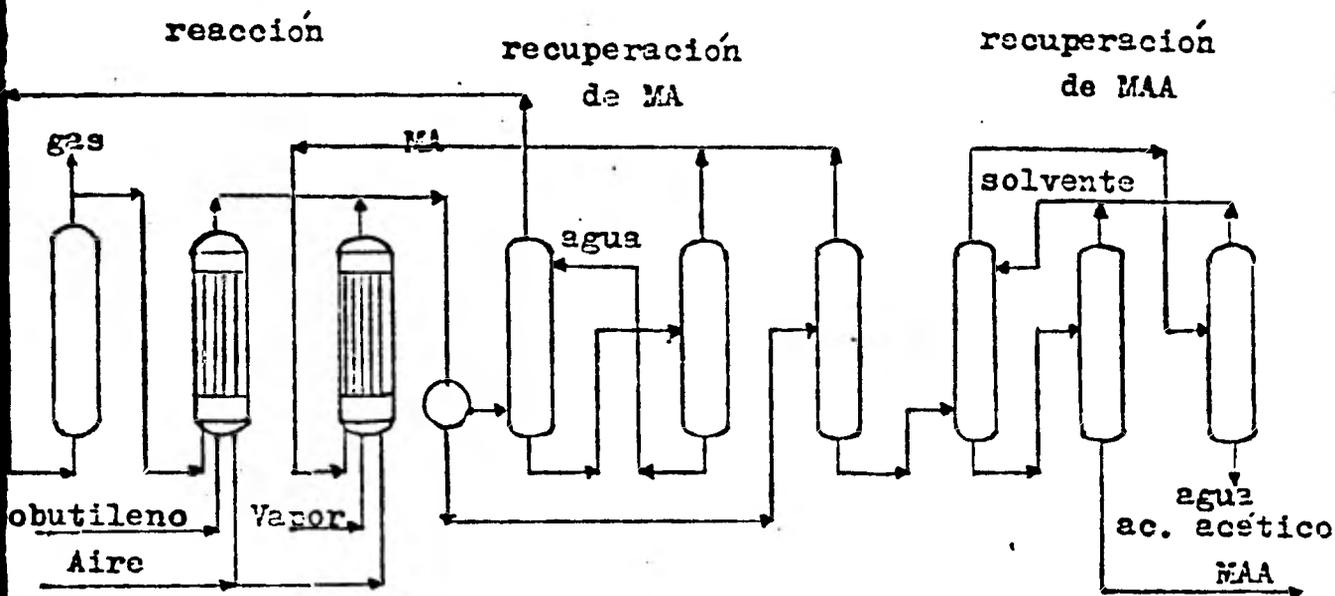


fig. 4

OXIDACION DE ISOBUTILENO CON AIRE
PARA LA OBTENCION DE ACIDO METACRILICO.

REACCIONES - La Tabla No. 6 muestra las condiciones de reacción selectivas en cada paso.

Cada reactor es del tipo cama fija multi-tubular. Una gran cantidad de calor de reacción se remueve bien con una sal fundida y se recupera como vapor. Una característica del proceso es que los dos reactores se conectan a sus salidas y el intermediario, MA, se alimenta y recircula al segundo reactor justamente después de la purificación.

TABLA No. 6

| | 1er. PASO | 2°PASO |
|---------------------------------|-----------------|---------------|
| Temp.de reacción °C | 350 - 450 | 250 - 350 |
| Presión de reacción atm. | 1 - 1.5 | 1. - 1.5 |
| Conc.de reactantes mol % | Isobutileno 4-6 | Metacr. 4 - 8 |
| Velocidad spac. h ⁻¹ | 500 - 1000 | 500 - 1000 |
| Selectividad product. % | Metacrol 80-90 | MAA 70 - 80 |

RECUPERACION DE PRODUCTOS - Antes del enfriamiento, los productos de la reacción de cada reactor se mezclan para evitar composiciones explosivas en el siguiente tratamiento de la fase gaseosa. El enfriamiento se lleva a cabo cuidadosamente. Esto inhibe la polimerización de MA y MAA y se recupera eficientemente el calor como vapor. Después del enfriamiento, todo el ácido metacrílico condensa en la fase acuosa y la mayoría de metacroleína permanece en el gas.

RECUPERACION DE METACROLEINA (MA) - La metacroleína en la fase gaseosa es primeramente absorbida con agua a presión reducida en una columna de absorción. La MA se separa fácilmente del agua en una columna de destilación alimentándose al segundo reactor y el agua se recircula a la columna de absorción. Las posibilidades de ésta recirculación se checaron en la planta semi piloto de operación con buenos resultados.

El gas proveniente de la columna de absorción de metacroleína contiene además de aire, algunos subproductos de baja ebullición tales como CO_2 , CO, etc. La porción de combustible se que·a usando un catalizador para inactivar gases, los cuales se recirculan parcialmente como un gas --

inerte al primer reactor y el restante, se descarga a la atmósfera.

RECUPERACION DEL ACIDO METACRILICO (MAA) - El ácido metacrílico en la fase acuosa se extrae por un solvente orgánico inmiscible y se destila. La pureza del producto MAA es más de 98 % en peso conteniendo una pequeña cantidad de subproductos tales como acetona, ácido acrílico y ácido acético. También suficiente cantidad de material que servirá para la esterificación de MAA. Acido isobutírico no se detectó.

TRATAMIENTO DEL RESIDUO - El ácido acético, uno de los subproductos de la oxidación, permanece en el agua después de la extracción del ácido metacrílico y se recupera por medio de extracción y destilación. Agua purificada se recircula al segundo reactor como vapor, resultando una descarga de agua muy pequeña.

ECONOMIA DEL PROCESO - Los materiales y utilidades requeridos para obtener 1000 Kg. de ácido metacrílico puro se muestran en la Tabla No. 7. Estos valores son aquéllos que se esperan para una operación industrial.

TABLA No. 7MATERIALES Y REQUERIMIENTOS PARA
1000 KG. DE ACIDO METACRILICO.

| | |
|---|-----------------------------|
| Isobutileno (100 %) | 1280 Kgs. |
| <u>Catalizadores:</u> | |
| 1° Paso del reactor | 1.9 Kgs. |
| 2° Paso del reactor | 2.3 Kgs. |
| Combustión | 0.3 Kgs. |
| Químicos (principalmente inhibidores de la polimerización) | 1.7 Kgs. |
| Energía Eléctrica | 1300 Kwh. |
| Vapor | 2100 Kgs. |
| Agua de enfriamiento (recirculada) | 320 m ³ |
| Refrigeración | 1.9 x 10 ⁶ Kcal. |

Generalmente, el proceso de oxidación en la fase vapor es más ventajoso al ampliar la escala de la planta, por eso en este caso, la escala ampliada de la planta es más favorable. El uso de materiales de bajo costo debe hacer el proceso más competitivo. Isobutileno, la principal materia prima, es fácil de obtener a bajo costo. El proceso completo, extracción, oxidación y esterificación usa materia prima de menor costo que el proceso ACH. Por otro lado, el proceso de oxidación con aire del isobutileno es muy joven y tiene grandes posibilidades de posteriores mejoras técnicas por nuevos estudios. Estos incluyen : mejoramiento en la actuación del catalizador, reducción del material requerido, racionalización del diseño de la planta, etc. Estos estudios aumentarán el desplazo del proceso ACH.

Asahi Glass está considerando la comercialización de este proceso en 1983.

3.1.4. CARBOXILACION DE METIL ACETILENO (2)

Cuando la carboxilación de metil acetileno se conduce en metanol, usando carbonilo de níquel como catalizador, el producto principal es Metacrilato de Metilo; pero en la presencia de agua, también se produce ácido metacrílico.

La presión de monóxido de carbón y la temperatura de la reacción son variables importantes del proceso y con un control cuidadoso, se consiguen eficiencias muy altas del catalizador. El metil acetileno es un subproducto de la pirólisis de nafta en la producción de etileno y acetileno. La utilización en alto grado de carbonilo de níquel es una consideración económica importante en este proceso.

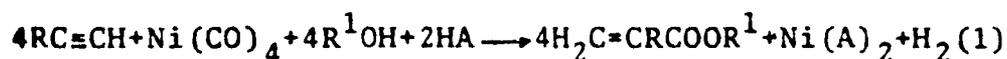
Las investigaciones hechas por Yakubovich y Volkova, 1953, Sakakibora, 1964 y Kunichika, 1968, mostraron que el rendimiento del producto no era muy alto ocurriendo una descomposición considerable del catalizador, carbonilo de níquel, durante la reacción. Por lo que el propósito de éste estudio es encontrar las condiciones de las reacciones para aumentar el rendimiento ó disminuir la cantidad de subproductos y también de reducir ó eliminar la descomposición de carbonilo de níquel durante la reacción.

Se conocen dos tipos de Carboxilación. Uno es el llamado de reacción estequiométrica, el cual es no catalítico mientras que el otro es una reacción catalítica.

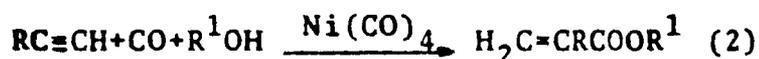
La reacción estequiométrica es la siguiente:

donde HA = ácido

R, R¹ = Alkil



La reacción catalítica es como sigue:



Si se usa H₂O en vez de R¹OH en ésta reacción, el producto será ácido. Como se puede ver de éstas reacciones químicas, la reacción catalítica no es acompañada por descomposición de carbonilo de níquel. Debido a ésto, el máximo esfuerzo de la investigación se dirigió a encontrar las condiciones de la reacción en las cuales se pueda obtener una reacción catalítica fácil y una descomposición más baja de carbonilo de níquel.

SECCION EXPERIMENTAL

APARATOS - El envase de la reacción es una autoclave de un galón de acero inoxidable teniendo un agitador magnético, un calentador eléctrico en el exterior, un depósito para un termopar, un disco de ruptura y un serpentín para enfriamiento adentro el cual utiliza agua corriente. La ---
Figura No. 5 representa un esquema del diagrama de flujo de equipo.

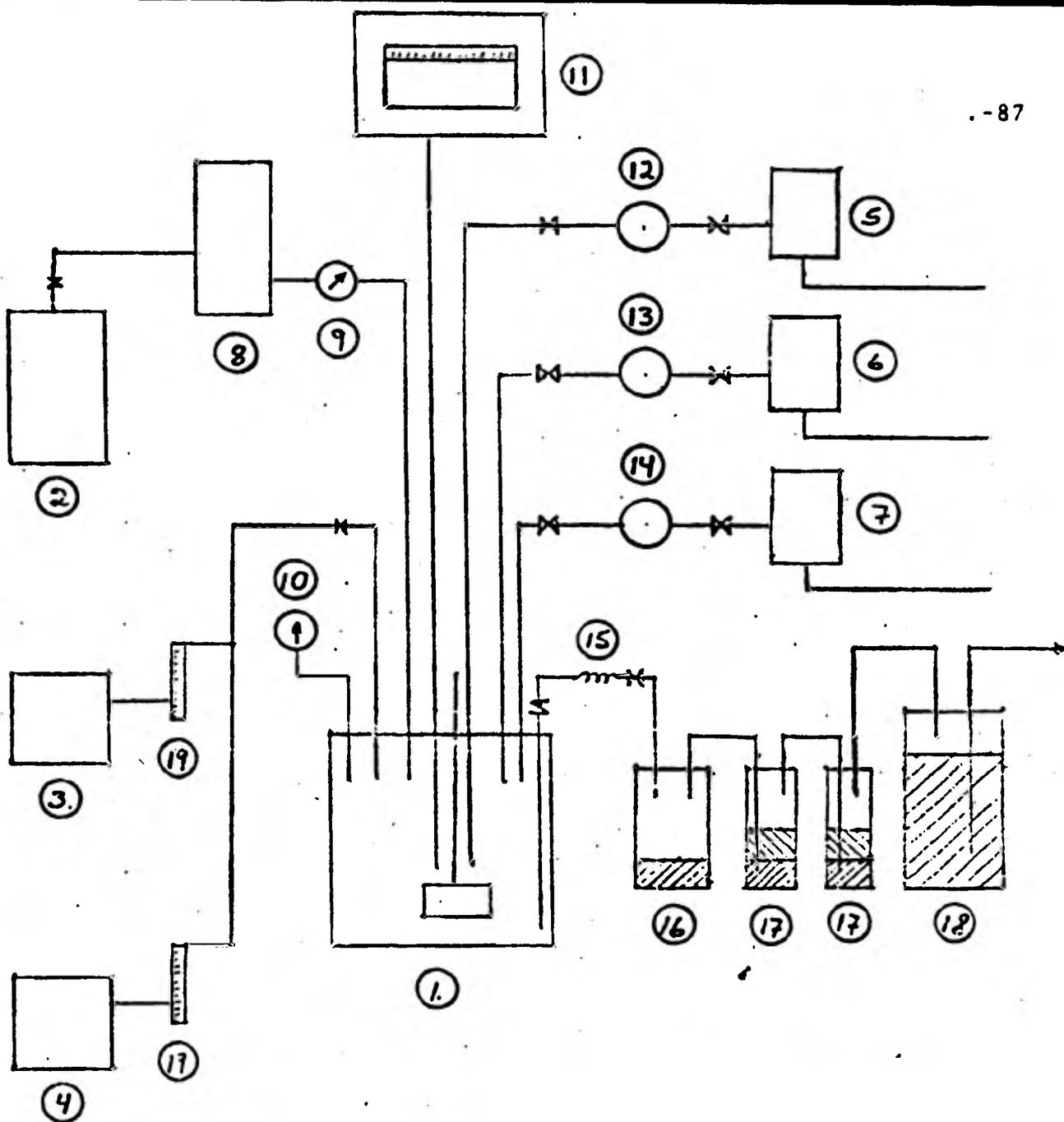


fig. 5

DIAGRAMA DE FLUJO DEL EQUIPO PARA LA CARBOYLACION DE METIL ACETILENO Y OBTENER MMA.

- 1.- Reactor
- 2.- Cilindro de CO.
- 3.- Cilindro de Carbonilo de Níquel
- 4.- Almacenaje de Solución Inicial
- 5.- Solución de Metil Acetileno
- 6.- Solución de Carbonilo de Níquel
- 7.- Solución de Agua - Metanol
- 8.- Depósito de CO.
- 9.- Regulador de Presión
- 10.- Medidor de Presión
- 11.- Registro de Temperatura
- 12.- Bomba para la alimentación de Metil Acetileno
- 13.- Bomba para la alimentación de Carbonilo de Níquel
- 14.- Bomba para la alimentación de agua
- 15.- Enfriador
- 16.- Envase receptor del producto
- 17.- Envase de Bromo
- 18.- Envase Receptor de gas
- 19.- Medidor de Flujo

MATERIALES - Metil acetileno obtenido por fraccionación de MAP, gas vendido por Dow Chemical Co., el cual es una fracción de gas proveniente de la pirólisis de la nafta y consiste de aproximadamente 30 % en peso de metil acetileno - 30 % en peso de aleno, 30 % en peso de propileno y 10 % en peso de butano. La pureza de metil acetileno preparado fue de 90 a 90 % en peso. Las impurezas contenidas eran n-butano, isobutano y aleno. Como el n-butano y el isobutano -- no tienen dobles enlaces en su estructura, ellos son inertes y están como diluyentes en la reacción del gas. Por lo contrario, el aleno tiene dos dobles enlaces y además el átomo de carbón central tiene una naturaleza acetilénica, por esto el aleno puede reaccionar en una manera similar al metil acetileno. Por lo que el aleno se redujo a 2 % en peso como máximo y se asumió que ésta pequeña proporción sería -- olvidada.

CARBONILO DE NIQUEL - Este catalizador fue surtido por The Matheson Co., y fue usado sin purificación.

MONOXIDO DE CARBONO - Fue comprado a Precision Gas Co., y se usó sin purificación.

METANOL - Se usó el grado comercial y fue surtido por --- Comercial Solvent Co.

ACIDO METACRILICO - Fue' surtido por Rohm and Haas Co., con-
teniendo hidroquinona como inhibidor de la reacci3n de poli-
merizaci3n.

ANALISIS -

Producto L3quido

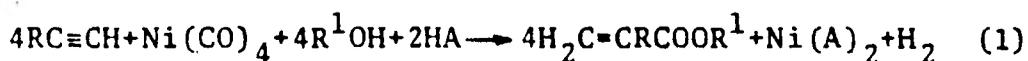
A.- Carbonilo de N3quel - El m3todo usado fue un procedi -
miento modificado de Jones. Cerca de 100 grs. del pro-
ducto se tomaron como muestra llev3ndose a un frasco -
conteniendo un condensador a reflujo y un recipiente -
para term3metro. Se burbuje3 CO en el frasco que conte-
n3a la muestra a temperatura ambiente y el efluente se
llev3 a trav3s de dos frascos de absorci3n conectados -
en serie, los cuales conten3an una mezcla de bromo - -
carb3n, agua - tetracloruro para descomponer el carbo-
nilo de n3quel y fijarlo como bromuro de n3quel.



Despu3s de dos horas de burbujeo, la mezcla se calent3
a 50 °C con un ba3o de agua y el burbujeo de CO se con-
tinu3 por 30 min. m3s. Entonces, el carbonilo de n3quel
se arrastr3 afuera por el vapor de CO fij3ndose bromuro
de n3quel.

El bromuro de níquel se extrajo con agua y el Ni. se -- determinó gravimétricamente por precipitación del complejo de níquel dimetilglioxima.

B.- Carbonilo de níquel descompuesto - Como se muestra en la ecuación siguiente:



donde HA = ácido R R¹ = Alquilo

el carbonilo de níquel descompuesto se supone que existe como sal de níquel en el producto líquido. Después de que el carbonilo de níquel se arrastró de la muestra por el vapor de CO, la muestra de líquido remanente con tuvo el carbonilo de níquel que se descompuso a la sal de níquel; ésta se extrajo con ácido sulfúrico diluido - la muestra se agitó con diclorometano y ácido sulfúrico diluido, después el estrato de agua se separó y el contenido de níquel se determinó gravimétricamente por pre cipitación del complejo níquel dimetilglioxima.

C.- Análisis cromatográfico de los gases - El metil metacrilato, metanol, agua y metil crotonato contenido, se determinó por un análisis cromatográfico del gas. Se empacó la columna del cromatógrafo de gas con Carbowax -- No.1500 y polvo de teflón; se usó helio como portador y

la temperatura de la columna se mantuvo a 110 °C. Los factores de corrección para el área de la cima de los compuestos mencionados se determinaron usando clorohexano como una substancia standard.

D.- Acido - El ácido se tituló con una solución O.I.N. de NaOH. En la cual se usó fenoftaleína como indicador, la titulación debe dar el ácido total, incluyendo el ácido combinado con níquel como sal de níquel. Por lo tanto, el libre contenido se calculó quitando la cantidad de ácido combinado con níquel el cual se había determinado por el método descrito en la sección B.

E.- Materiales de alta ebullición - Cerca de 200 gr. del producto, se colocaron en un recipiente y evaporándose al instante bajo aspiración, seguida por destilación a 60 °C bajo vacío (3 - 5 mm Hg.). El residuo se pesó y el ácido en el residuo se determinó por titulación después de disolverlo en metanol. El residuo presumiblemente contiene polímeros de metil metacrilato, metil crotonato y ácido metacrílico; hidroquinona añadida como un inhibidor de la polimerización, metacrilato de níquel formado de carbonilo de níquel y ácido metacrílico. Por consiguiente, la cantidad de polímero se obtuvo quitando la cantidad de hidroquinona, ácido libre y metacrilato

to de níquel de la cantidad total del residuo.

Producto Gaseoso -

El gas llevado afuera por medio del producto líquido y el gas remanente en el reactor después de la reacción, se --- pasaron a través de recipientes con bromo para analizar la cantidad de carbonilo de níquel contenido en el gas. En algunos casos el gas se analizó directamente por cromatografía del gas usando una columna de dietil malonato a temperatura ambiente.

CARBOXILACION EN METANOL

El proceso se condujo en vía continua y semicontinua.

Proceso semicontinuo - Este proceso es más fácil de conducir que el continuo, no obstante que hay algunas dificultades en el análisis de los resultados. En consecuencia, - el proceso semicontinuo se llevó a cabo para obtener información preliminar acerca de las características de la reacción. El procedimiento seguido fue el siguiente:

- La solución inicial, se preparó en el reactor midiendo la cantidad cargada con el medidor de flujo. Generalmente, - la cantidad de solución inicial fue 570 gr. la cual consistió de 30 gr. de carbonilo de níquel, 478 gr. de metanol, 62gr. de ácido metacrílico y 0.5 - 1.0 gr. de hidro-

quinona. Después de que el CO se alimentó a una presión especificada (la presión inicial). La solución inicial se calentó eléctricamente con agitación obtenida por un agitador magnético impulsado por un motor de aire, y controlando la velocidad de las revoluciones por la corriente eléctrica generada en un generador conectado al astil del agitador. Después que la temperatura subió a cierto nivel, se empieza a introducir la solución de metil acetileno - metanol. La alimentación de ésta solución se controló canbiando el mecanismo de la banda de alimentación y la alimentación se checó por la disminución de peso del recipiente que contiene la solución.

La reacción empezó después de un período de inducción de varios minutos y después ocurrió la absorción del monóxido de carbono. La absorción de CO se leyó por la caída de presión del recipiente que lo contiene. Durante la reacción, la temperatura se controló ajustando el voltaje a través del calentador y la presión se mantuvo constante por una válvula reguladora. La alimentación de metil acetileno se continuó por 2 hr. y después se paró.

En la mayoría de los casos, el CO continuó absorbiéndose aún después de estar detenida la alimentación de metil acetileno, porque algo de metil acetileno permaneció sin reaccionar en el reactor.

Cuando ya no se vió más absorción de CO, la válvula de CO se cerró y después la mezcla reaccionante se enfrió rápidamente con agua a través del serpentín enfriador instalado dentro del reactor. Después el producto se analizó.

Proceso Continuo - Este proceso fue más problemático que el semicontinuo. En éste caso, la solución de metil acetileno y carbonilo de níquel se alimentaron por separado por bombas diferentes y el producto se retiró continuamente. Por lo que la cantidad retirada tuvo que ser igual a la cantidad alimentada, incluyendo el CO absorbido. Con el objeto de conseguir datos concernientes a la cinética de la reacción, fue más conveniente analizar el proceso continuo porque el método de análisis para una mezcla completa tipo reactor debe ser aplicado al estado estable del producto de éste proceso.

El procedimiento para el proceso continuo fue casi como el del proceso semicontinuo excepto que el metil acetileno - ácido metacrílico - solución de metanol y la solución de carbonilo de níquel - metanol se alimentaron por separado y el producto de la reacción se retiró continuamente. Se añadió una pequeña cantidad de hidroquinona en la solución de alimentación como inhibidor de la polimerización del metacrilato de metilo.

Generalmente se cargaron 553 gr. de la solución inicial y su composición fue la misma que la usada en el proceso -- semicontínuo. La salida del producto de la reacción empezó 40 min. después del inicio de la alimentación. El gas saliendo con el producto líquido se recogió en frascos colectores de gas. El volumen del gas extraído se midió con el objeto de corregir el volumen de la absorción del CO.

La alimentación total incluyendo la solución de metil acetileno, carbonilo de níquel y CO, fue cerca de 500 gr./hr. y la cantidad de mezcla reaccionante puesta en el reactor fue cerca de 1000 gr. Para checar el tiempo requerido para alcanzar el estado estable, se analizó cromatográficamente en intervalos de tiempo cortos, la composición del producto recogido; los resultados demostraron que después de --- 3.5 hr. la composición del producto se mantuvo sin cambios alcanzándose el estado estable.

Se recogieron 350 gr. de muestra del estado estable para análisis y el producto total también se analizó para obtener seguridad en los resultados.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION

Los experimentos se llevaron a cabo a varias temperaturas y presiones para encontrar las mejores condiciones de la reacción que dieran la máxima producción de metacrilato de-

metacrilato de metilo y la menor descomposición de carbonilo de níquel.

La relación de la reacción catalítica se representó por el nivel catalítico el cual es definido como el porcentaje de la relación entre el CO absorbido y el total de CO reaccionante incluyendo el CO proveniente de la descomposición del carbonilo de níquel.

$$\text{Nivel Catalítico} = \frac{\text{CO gas absorbido}}{\text{CO gas absorv.} + 4\text{Ni(CO)}_4\text{descomp.}} \times 100 \quad (4)$$

Los resultados experimentales se resumieron en la Tabla No. 8.

El resultado fue mucho mejor que el hecho en la investigación previa (Yakubovich and Volkova, 1953, Sakakibara, 1964, Kunichika, 1958). Así, el rendimiento total de Metacrilato de Metilo, MMA, y Metil Crotonato, MC fue 90 % aproximadamente y el nivel catalítico fue también cerca del 90 %, comparado con los valores de 88 % y 95 %, respectivamente, obtenidos en el estudio de Kunichika, 1968.

Las razones para el alto rendimiento y el alto nivel catalítico reportado, son que:

- 1°- La reacción se llevó a cabo bajo condiciones convenientes por la operación en la " zona de reacción " como se verá más adelante.

TABLA No. 8

EFECTO DE PRESION Y TEMPERATURA

| No. | Tipo Reac. | Temp. °F | Pres. Total Psia | Nivel Cat. | P R O D U C T O | | |
|-----|-------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| | | | | | MMA ^c (Base metil) | MC ^d acetileno) | TOTAL |
| 21 | s.c. ^a | 240 | 120 | 81.5 | | | |
| 11 | s.c. | 240 | 130 | 82.5 | | | |
| 16 | s.c. | 270 | 160 | 93.8 | | | |
| 23 | c. ^b | 270 | 200 | 93.8 | 82.1 (86.0) ^f | 8.6 | 90.7 |
| 17 | s.c. | 270 | 250 | 92.7 | | | |
| 19 | s.c. | 300 | 250 | 86.0 | | | |
| 18 | s.c. | 300 | 280 | 92.6 | | | |
| 25 | s.c. | 300 | 350 | 96.5 | 87.9 (90.4) | 10.9 | 98.8 |
| 30 | c. | 300 | 350 | 95.1 | (82.7) | 10.9 | |
| 39 | c. | 330 | 480 | 97.5 | 84.3 (85.6) | 12.2 | 96.5 |
| 33 | s.c. | 330 | 500 | 96.9 | 86.5 (91.9) | 12.2 | 98.7 |
| 41 | c. | 330 | 550 | 97.9 ^e | 87.7 (90.5) ^e | 11.5 ^e | 99.2 ^e |
| 42 | c. | 330 | 419 | 92.2 ^e | 87.0 (87.7) ^e | 11.5 ^e | 98.5 ^e |
| 44 | s.c. | 360 | 800 | 98.2 | 87.3 (96.5) | 12.3 | 99.6 |
| 45 | s.c. | 380 | 1000 | 99.0 | 84.4 (94.7) | 13.5 | 97.9 |

s.c.^a = Proceso semicontinuo

c.^b = Proceso continuo

MMA^c = Metacrilato de Metilo

MC^d = Metil Crotonato.

e = Valores en el estado estable

f = Los valores entre paréntesis, representan el total de MMA (ácido metacrílico consumido) para producir metacrilato. La producción de MMA reportada, representa únicamente la porción esterificada para producir MMA.

Esto es MMA esterificado = MMA consumido - MMA requerido para la conversión de carbonilo de níquel descompuesto a metacrilato de níquel.

2°- El uso de aparatos más elaborados hizo posible controlar la reacción establemente en las condiciones deseadas.

Con un incremento de la presión de CO, el nivel catalítico se mejoró bastante y a 1000 psig. de presión total, el nivel catalítico fue 99 %. En otras palabras, se usaron 30 gr. de carbonilo de níquel como catalizador y después de 2 hrs., de reacción, únicamente se descompusieron 2 grs. ó sea que un 93.4 % de carbonilo de níquel alimentado, pudo ser recuperado. A temperatura de reacción constante, se examinó el efecto de la presión de CO sobre el nivel catalítico. Por ejemplo: en las corridas Nos. 39, 33, 41 y 42, la temperatura se mantuvo sin cambios a 330°F mientras que la presión total se cambió de 410 psig. a 550 psig. y el nivel catalítico varió de 92.2 % a 97.9 %.

Experimentos similares se hicieron a 300 °F y 270 °F encontrándose una tendencia similar; esto quiere decir que un más alto nivel catalítico puede obtenerse aumentando la presión de CO. Sin embargo, la cinética de la reacción de carboxilación (Kunichika 1968) muestra que la velocidad de la reacción disminuye tremendamente cuando la presión se aumenta. Por lo tanto, si la presión de CO se incrementa suficientemente, la velocidad de carboxilación disminuye -

hasta que la reacción se para. En la Fig. No. 6 se observa cuáles condiciones inducen a la reacción y la región en la cual la reacción se para. En la misma figura, se muestra la presión de vapor de la mezcla de la reacción, la cual consiste de 44.5 % de metacrilato de metilo, 48.7 % de metanol y 6.8 % de ácido metacrílico. Por consiguiente, la verdadera presión parcial del CO es la diferencia entre la verdadera presión parcial del CO es la diferencia entre la presión total y la presión de vapor.

Cuando la presión de CO decrece, la velocidad de descomposición del carbonilo de níquel aumenta. Por lo tanto, es muy importante seleccionar la temperatura y la presión apropiada con el objeto de obtener un buen nivel catalítico. Además, a presiones altas parece más fácil controlar la reacción. Por ejemplo, si se permite que la temperatura de la reacción suba muy rápidamente, la presión parcial del CO baja, entonces la presión total se mantiene constante por un regulador y la presión de vapor de la mezcla de la reacción aumenta con el incremento de la temperatura. Cuando la temperatura no pudo ser controlada a una presión alta, la influencia de la presión parcial de CO no fue seria y la reacción pudo proseguir sin peligro hasta que se alcanzaron las condiciones del estado estable de la reacción.

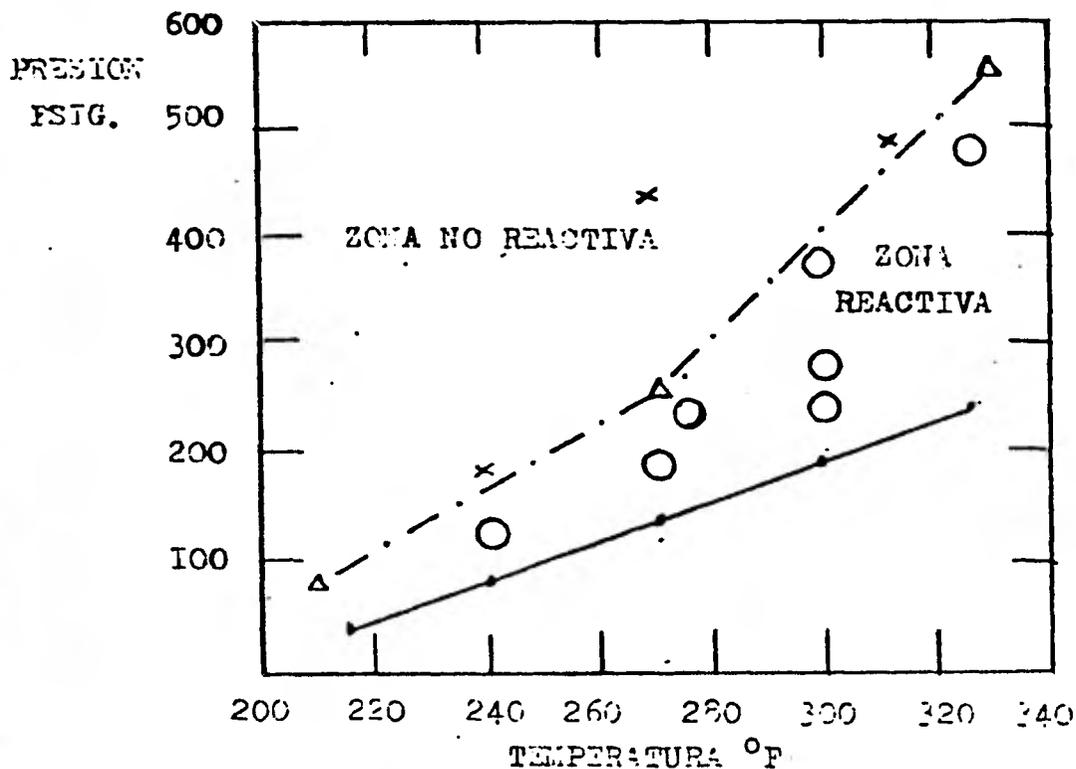


fig. 6

REPRESENTACION DE LAS CONDICIONES DE REACCION.

EN LA CARBOXILACION DE METIL ACETILENO PARA OBTENER MMA.

----- Línea que divide las Zonas reactiva y no reactiva.

○ La reacción ocurre fácilmente.

△ La reacción ocurre con dificultad.

× La reacción no puede iniciarse.

—●— Presión de vapor de la solución de MeOH - MMA - MAA

No obstante, a baja presión, un cambio súbito en la presión parcial de CO causará a menudo la desaparición gradual de la reacción. En este caso, es necesario empezar el procedimiento inicial otra vez para establecer la concentración del catalizador en el estado estable del sistema.

SUB PRODUCTOS -

En la carboxilación de metil acetileno, se obtuvieron como subproductos, dímero de metil acetileno y materiales de alta temperatura de ebullición ó también llamados polímeros. así como Metil crotonato. Estos tres compuestos tienen importancia en la obtención de una alta producción de metacrilato de metilo. Muchos otros subproductos se reportaron tales como: acetona (Sakakibara, 1964; Kunuchikara, 1968) - aldehídos (Bhattacharyya, 1964), etileno (Sakakibara, 1964) isobutirato (Sakakibara, 1964), propileno (Sakakibara, 1964) e hidrógeno (Sakakibara, 1964). Sin embargo, en éste caso se hizo poco esfuerzo para identificar los subproductos. La presencia de algunos, se detectó pero otros no fueron identificados.

Crotonato de Metilo - El crotonato de metilo puede formarse cuando la inserción del carbonilo se lleva a cabo en el átomo de carbón que no tiene el grupo metilo. La proporción de

metil crotonato a metil metacrilato formado, se incrementa por elevación de la temperatura de reacción, ó sea, que la producción de crotonato de metilo aumenta a temperaturas elevadas. Esta tendencia se demuestra en la Tabla No. 8. Por ejemplo: la producción de crotonato de metilo es 8.6 % a 270 °F., mientras que ésta es 13.5 % a 380 °F.

El crotonato de metilo se aisló del producto de la reacción por una columna de destilación con banda giratoria, y se identificó como trans-crotonato de metilo por el punto de ebullición, índice de refracción y espectro absorbido en el infrarojo: punto de ebullición = 119 °C (lit. 121 °C), índice de refracción $n_D^{25} = 1.4221$ (lit. 1.4242), trans, crotonato de metilo comercial = 1.4238. El espectro de crotonato de metilo aislado en el infrarojo fue idéntico al de la literatura conocida. Sin embargo, en éste caso se hizo poco esfuerzo para identificar los subproductos. La presencia de algunos fue acertada pero otros no lo fueron. La formación de trans-crotonato de metilo sugiere que la reacción de carboxilación es una adición cis de H - CO a los carbonos acetilénicos, lo que está de acuerdo con lo escrito por investigadores anteriores (Jones, 1951; Heck and Breslow, 1961).

Polímero - Se conoce poco acerca de la naturaleza del polímero producido a lo largo de la carboxilación; éste polímero puede disolverse en un grado considerable en metanol ó acetona y da un espectro infrarojo similar al del metacrilato de metilo, de acuerdo con ésto, se presume que no es un polímero alto y sería un polímero del metacrilato de metilo. En la Fig. No. 7, la concentración del polímero en el producto se grafica contra la concentración de metacrilato de níquel. A pesar de la baja exactitud en la determinación del polímero, es evidente que el metacrilato de níquel puede promover la polimerización del metacrilato de metilo durante la reacción de carboxilación. Además, de acuerdo con éstos datos, parece que la temperatura y la presión tienen poco efecto en la formación del polímero, ésto se ve porque apresión y temperaturas altas no hubo tendencia al incremento de la formación del polímero.

Dímero de Metil Acetileno - El cromatograma del gas del producto de la reacción, a menudo tiene varios picos antes del pico del metanol. El primer pico se debe al CO formado por la descomposición del carbonilo de níquel en parte de la muestra inyectada. El segundo pico no se identificó completamente pero se presume que es una mezcla de metil acetileno sin reaccionar e impurezas tales como butano.

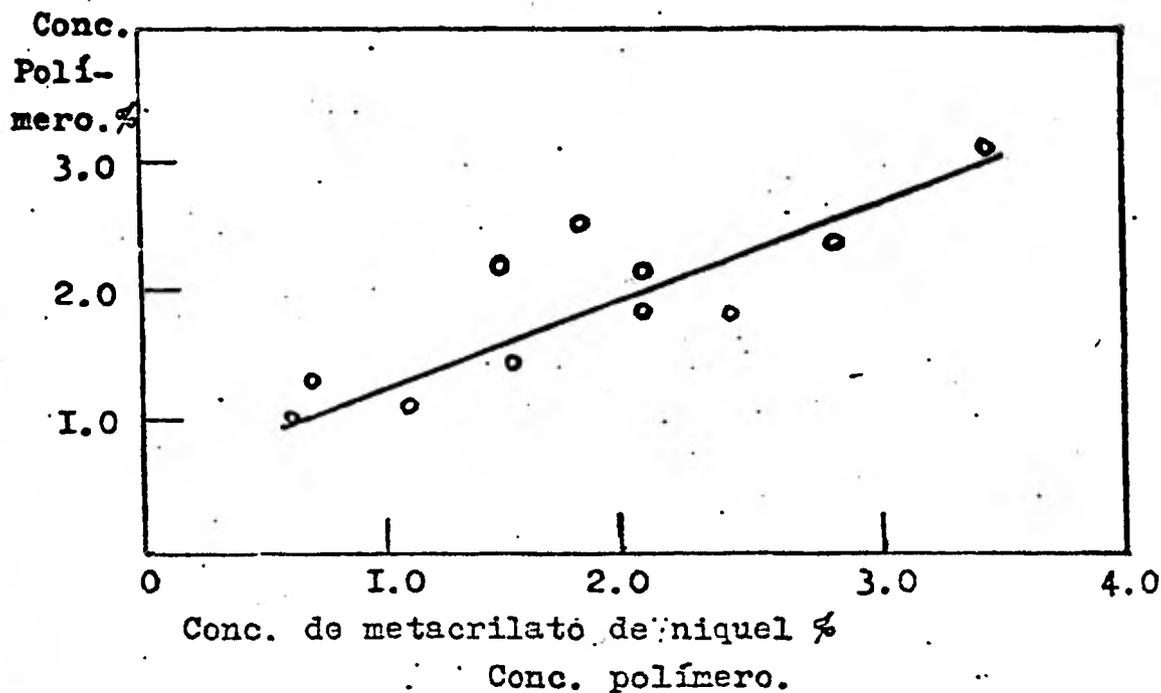
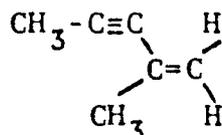
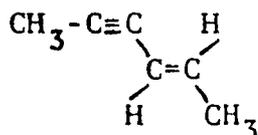


Fig. 7

EVIDENCIA DE QUE EL METACRILATO DE NI
FUEDE PROMOVER LA POLIMERIZACION DE MMA.

El tercer pico es probablemente un dímero de metil acetileno. Como éste pico no exhibe cola, ésta puede ser una substancia que no tiene grupo polar como - OH, C = O, etc. en su estructura molecular y de acuerdo con el tiempo de retención de éste pico, el peso molecular del compuesto -- probablemente sea menor de 100.

Meriwether (1961) estudió la formación de polímeros acetilénicos monosustituídos, los cuales se produjeron usando complejos de níquel como catalizador. El encontró dímero y trímero de metil acetileno; el dímero consistió de los dos siguientes compuestos:



Además, mencionó que el trímero consistió mayormente de material con una estructura cíclica y únicamente una pequeña -- proporción del trímero fue un compuesto lineal.

Cuando se condujo un experimento en la región donde no ocurre reacción, el producto de la reacción tuvo un tercer pico muy grande y no hubo un segundo pico en el cromatograma del gas y éste producto se usó para recoger la sustancia de éste tercer pico. Sin embargo, como se condensó menos de una-

gota en una trampa enfriadora de hielo seco, sólo infrarojo y n.m.r. pudieron llevarse a cabo.

Si éste tercer pico de la substancia es un trímero teniendo una estructura cíclica, el espectro infrarojo debe tener la absorción del ciclo benceno a una longitud de onda aproximadamente 800 - 870 cm.^{-1} y el espectro n.m.r. debe --- consistir de dos clases de picos, uno de los cuales es causado por el hidrógeno de la porción del metilo y por hidrógeno del anillo de benceno. El resultado del exámen, demuestra que ésta substancia no es un trímero teniendo un anillo tipo benceno. Por ésto, se presume que es un dímero lineal.

Con el objeto de encontrar las condiciones de la reacción - que son favorables para la formación del dímero, se investigaron nuevamente los resultados experimentales, obteniéndose la siguiente información:

- 1°- El dímero puede formarse fácilmente en la región donde no ocurre reacción.
- 2°- Cuando la descomposición de carbonilo de níquel es baja en la mezcla de la reacción, se observa más dímero como se demuestra en la Fig No. 8.

De éstas observaciones, se pueden hacer las siguientes presunciones. En la zona no reactiva, la alimentación de metil

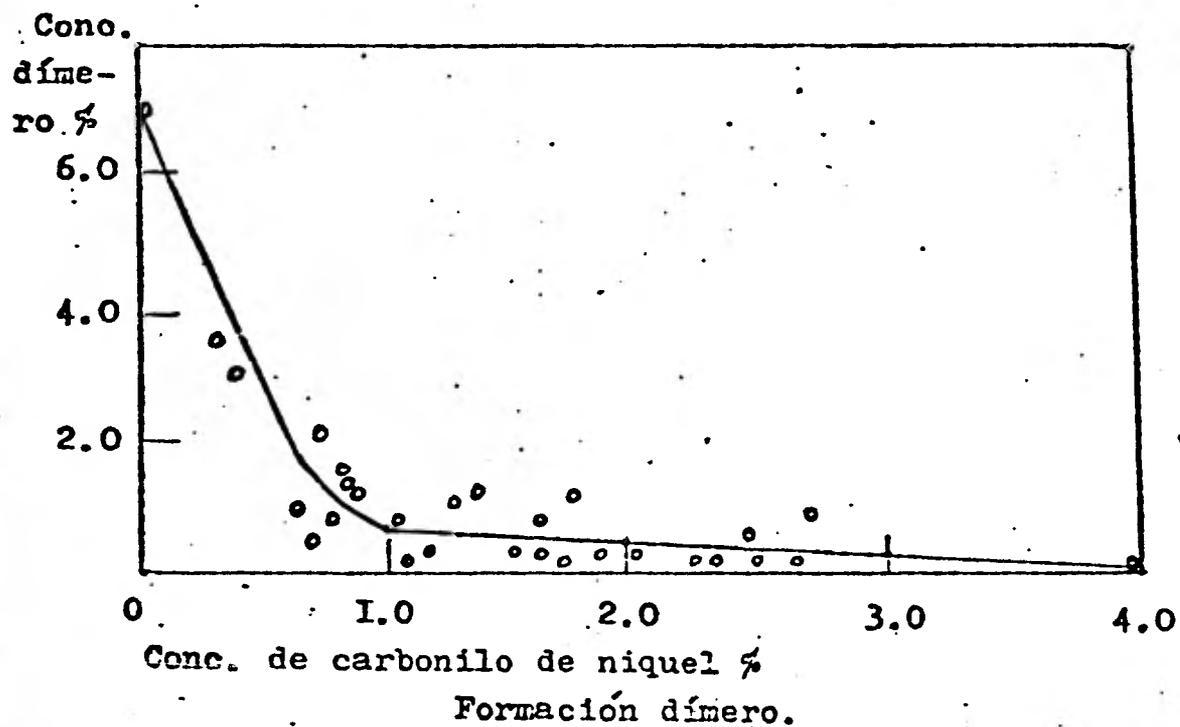


fig. 8

EVIDENCIA DE QUE EL DIMERO SE FORMA MAS FACIL EN LA REGION DONDE NO OCURRE REACCION O DESCOMPOSICION DE CARBONILO DE NIQUEL.

acetileno no se consume, de otro modo, la concentración de metil acetileno aumentaría y cuando la concentración de carbonilo de níquel es muy baja, la concentración de metil acetileno en la mezcla de la reacción también disminuye de acuerdo con la cinética (Kunichika, 1968).

En otras palabras, una condición necesaria para formar un dímero es una alta concentración de metil acetileno. Por esto la reducción de la formación de dímero debería ser -- favorecida en la mezcla de la reacción a su nivel más alto posible, no obstante que éste concepto no ha sido probado todavía experimentalmente.

OTROS SUB PRODUCTOS

El cromatograma de gas del gas extraído demuestra que muy poca cantidad de etano y propano estaban contenido en el gas, a pesar de la ausencia de etano y propano en la alimentación de materia prima, esto quiere decir que etano y propano se formaron durante la carboxilación.

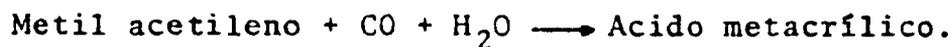
Mientras que no apareció ningún pico de hidrógeno en el -- cromatograma del gas. Si la descomposición de carbonilo de níquel ocurre de acuerdo con la ecuación (1), debía encontrarse hidrógeno en el gas extraído. Esto sugiere que todo

el hidrógeno se consumió por la hidrogenación de material insaturado tal como metacrilato de metilo ó el hidrógeno contenido en el gas extraído fué tan diluído que el cromatógrafo del gas no pudo detectarlo por la complejidad de la conductividad térmica del hidrógeno diluído. La cromatografía del gas no dió picos correspondientes a isobutirato, propionato y acetona. Es notable que el isobutirato no se formó en una cantidad apreciable. Esto sería esperado por el alto nivel catalítico de aproximadamente 98 %.

CARBOXILACION EN MEZCLA METANOL - AGUA

Si la carboxilación de metil acetileno procediera en agua, el producto de la reacción sería ácido metil acrílico. Pero el carbonilo de níquel, el catalizador, no se puede disolver en agua y con el objeto de obtener ácido metil acrílico por la carboxilación, la reacción tiene que llevarse a cabo en el solvente mezclado, el cual puede disolver carbonilo de níquel. Además el solvente debe ser inerte a las condiciones de la reacción y no debe causar ninguna otra reacción más que la carboxilación.

Por ésto, la formación de ácido metacrílico se investigó en una solución metanol - agua. Consecuentemente, el producto de la reacción consistió de metil metacrilato y ácido metacrílico.

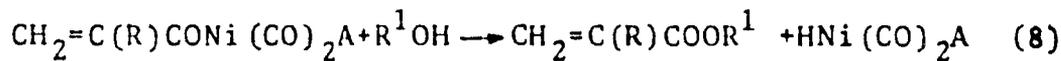
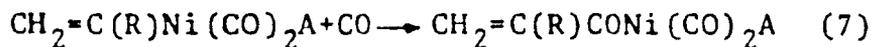
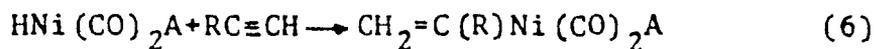
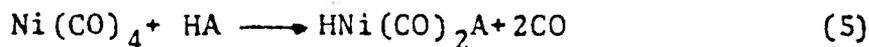


PROCEDIMIENTO -

Se usó el mismo porcedimiento que en el caso de la carboxilación en puro metanol como solvente. La única diferencia fue que la carga inicial contuvo una cantidad apropiada de agua y una tercera bomba se anexó para la alimentación de agua.

RAZON ACIDO : ESTER

El mecanismo de la reacción de carboxilación se asumió como sigue: (Kunichika.1968)



donde $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{H}$ ó CH_3 ; $\text{HA} = \text{ácido}$ ó agua

La reacción de carboxilación no procede sin agua ó ácido. Este efecto acelerador del agua, sugiere la existencia de $\text{HNi}(\text{CO})_2\text{OH}$ como una especie de reacción. Se cree que el paso limitante es el segundo (reacción 6). El último -- paso que es la alcoholólisis ó hidrólisis no es el limitante, ésto es debido a que éste paso es más rápido que el -- segundo. En otras palabras, el complejo intermediario puede reaccionar fácilmente con R^1OH , no importando el tipo de -- R^1 . Por lo tanto, el agua puede reaccionar tan bien como el metanol; de esta manera, la razón del producto de ácido metacrílico y metacrilato de metilo, ó razón de ácido de éster, puede esperarse que sea la misma razón de agua y metanol, donde ambas razones, por supuesto, deben ser expresadas en una base de mol a mol.

Los experimentos se llevaron en una manera continua porque los experimentos semicontínuos involucran algunas dificultades para analizar los resultados como se mencionó anteriormente, no obstante que algunas corridas semicontínuas se hicieron inicialmente. La Tabla No. 9 da el resultado a 360 °F y 800 psig. de presión total.

El ácido formado por la carboxilación de metil acetilenocon agua puede esterificarse bajo las condiciones de la -

TABLA No. 9
RESULTADOS DE LA PROD. EXP.
DE ACIDO METACRILICO

| | CORRIDA No. | | | | | |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 89 | 91 | 100 | 101 | 103 | 105 |
| Metil acetileno alimentado M/hr. | 2.72 | 2.84 | 2.87 | 2.68 | 2.94 | 2.93 |
| Acido formado mM/hr. | 189 | 436 | 214 | 489 | 526 | 718 |
| Acido esterificado. mM/Hr. | 93 | 456 | 82 | 265 | 257 | 263 |
| Acido en metacrilato de Ni.-mM/Hr. | 14 | 39 | 19 | 28 | 29 | 38 |
| Acido total mM/Hr. | 296 | 931 | 315 | 782 | 812 | 1019 |
| MMA formado. mM/Hr. excluyendo MMA esterificado | 1856 | 1079 | 1865 | 1506 | 1554 | 1425 |
| MC formado. mM/Hr. | 350 | 215 | 338 | 296 | 287 | 249 |
| Polímero. mM/Hr. | 70 | 92 | 49 | 43 | 49 | 37 |
| Ester total. mM/Hr. | 2276 | 1386 | 2252 | 1845 | 1890 | 1711 |
| Agua/Metanol (A) | 0.218 | 0.916 | 0.172 | 0.529 | 0.575 | 0.934 |
| Acido/Ester. (B) | 0.130 | 0.672 | 0.140 | 0.424 | 0.430 | 0.596 |
| (B)/(A) = K_a/K_e | 0.596 | 0.734 | 0.814 | 0.802 | 0.748 | 0.638 |
| K_a/K_e prom. = 0.722 | | | | | | |

reacción. La cantidad de ácido esterificado se estimó por la ecuación cinética de esterificación, la cual se discutirá en detalle más adelante.

Como se muestra en los resultados de la Tabla No. 9, la razón de ácido total formado y éster total formado, fue casi igual a la razón molar de agua y metanol en la mezcla de la reacción en el estado estable. Como se muestra en la última línea, la razón ácido: éster es ligeramente menor que la razón agua: metanol, el factor promedio encontrado es 0.722. Este factor significa que la hidrólisis del complejo intermediario es ligeramente más difícil que la metanólisis a pesar de que éstas reacciones son más fáciles que la del paso limitante.

Es bien conocido que una reacción solvolítica puede ser influenciada por la composición del solvente a causa de un cambio en la constante dieléctrica del solvente. En éste caso, sin embargo, no se ha encontrado ninguna relación entre la composición del solvente y el factor de las razones, por lo que la variación de la constante dieléctrica en el solvente no es la causa. La razón por ésta discrepancia, no es clara todavía.

Asumiendo que el factor de frecuencia ó factor de entropía en la velocidad de reacción constante es el mismo en ambas

reacciones, el factor de 0.722 puede deberse a la diferencia entre las energías de activación de ambas reacciones. Basados en ésto, la diferencia de energía de activación - se calculó en 0.3 Kcal./mol, ésto quiere decir que la energía de activación de la hidrólisis parece ser únicamente - 0.3 Kcal./mol más alta que la de metanólisis. Esta diferencia indica que la reacción limitante está en el segundo -- paso (reacción 6) y no se transferirá al paso de hidrólisis (reacción 8) aunque la carboxilación es más lenta en agua que en metanol.

ESTERIFICACION DEL ACIDO

El ácido metacrílico puede ser producido por la carboxilación, pero algo del ácido hasta aquí producido reacciona - con metanol y forma metacrilato de metilo. En otras palabras, el producto de la reacción es aparentemente metacrilato de metilo y ácido metacrílico, pero una porción de -- metacrilato de metilo se formó por carboxilación ordinaria y el resto vino del ácido. Debido a ésto, con el objeto de estimar la cantidad de ácido originalmente producido por - la carboxilación, es necesario encontrar cuándo ácido se - esterificó durante la carboxilación.

Varias notas tratando la cinética de la esterificación del

ácido orgánico se han reportado y sus conclusiones en general, son las siguientes:

- La velocidad de la reacción puede expresarse por la ecuación de Goldschmit, a saber: La reacción es de primer orden con respecto a la concentración de ambos ácidos y la del catalizador y el ácido ó el protón trabaja como un buen catalizador para la esterificación. De esta manera, se espera que la reacción sería de primer orden con respecto a la concentración del ácido metacrílico. Además, el metacrilato de metilo puede tener actividad como un catalizador. Hasta ahora, los experimentos se plantearon para poner en claro éstos puntos y para obtener valores absolutos de las constantes de velocidad de reacción, a saber dos experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de ácido inicial para encontrar el orden de la reacción con respecto a la concentración del ácido, y dos experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de metacrilato de níquel para observar el efecto catalizador y finalmente, tres experimentos se dedicaron para obtener el efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción y para estimar la energía de activación

Los resultados se resumieron como sigue:

- 1.- La reacción es de primer orden con respecto a la concentración de ácido y se obtuvo 0.375 hr^{-1} como un -- valor promedio para constante de la velocidad de esterificación a $360 \text{ }^\circ\text{F}$.
- 2.- La energía de activación de la esterificación se estimó en 19.5 Kcal./mol .
- 3.- La concentración de metacrilato de níquel tiene un -- efecto en la velocidad de reacción y el orden de reacción aparente fue de $1/2$ aproximadamente con respecto a la concentración de níquel.

Como se había mencionado, sin embargo, se esperaba que el orden de la reacción fuera I con respecto a la concentración del catalizador y parece que un orden calculado de -- $1/2$ puede ser causado por algunas fallas en las suposiciones. Otro experimento se hizo sin metacrilato de níquel y la constante de la velocidad calculada fue 0.129 Hr^{-1} .

Este resultado puede ser analizado de la siguiente manera: La reacción consistió de dos partes: una se catalizó por -- metacrilato de níquel y la otra fue no catalítica. En otras palabras, la velocidad de reacción puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$Y = K_1(\text{MAA})(\text{Ni})^n + K_2(\text{MAA}) = (K_1(\text{Ni})^n + K_2)(\text{MAA}) \quad (9)$$

Hasta aquí, la constante de velocidad K debe ser representada como:

$$K = K_1(\text{ni})^n + K_2 \quad (10)$$

K_2 se encontró como 0.129 hr^{-1} y K a diferentes (Ni) se obtuvo por varios experimentos.

Asumiendo que n es igual a 1 y usando estos resultados, K_1 se calculó como se muestra en la Tabla No. 10 y se obtuvieron valores constantes de K_1 , por ésto parece que la suposición de $n = 1$ fue correcta. Así, la velocidad de esterificación puede ser dada por la ecuación siguiente:

$$Y_{360} = (24.5(\text{Ni}) + 0.129)(\text{MAA}) \quad (11)$$

donde Y_{360} representa la velocidad de consumo de ácido a 360°F y (Ni) se refiere a la concentración de metacrilato de níquel en gramos por gramo de solución.

En éste experimento, aún cuando la conversión de ácido fue sobre 50 gr. la velocidad de reacción puede ser satisfactoriamente expresada por la ecuación antes mencionada.

Por ésto, es claro que la influencia de la reacción atrasada sobre la reacción completa es muy pequeña. Así, en la Tabla No. 9, la cantidad de ácido esterificado se calculó aplicando la ecuación (11) para el estado estable en el mezclado completo tipo reactor.

TABLA No. 10

K A DIFERENTES CONC. DE METACRILATO DE
NIQUEL

| Exp. No. | (Ni) | (Ni), g/g | K, Hr ⁻¹ | K ₁ Hr ⁻¹ g/g |
|-------------|------|-----------|---------------------|--|
| 1 | 1.0 | 0.01 | 0.370 | 24.1 |
| 2 | 1.0 | 0.01 | 0.380 | 25.1 |
| 3 | 0.5 | 0.005 | 0.250 | 24.2 |
| | | | | Prom. 24.5 |

4.1.1. SITUACION MUNDIAL DEL MERCADO DE M.M.A. (3)

Los productores de metacrilato de metilo en todas las partes del mundo están atrapados en una apretada relación costo-precio y en U.S.A. se observa un inactivo año por delante, con ventas un 10 % abajo en relación a 1980. Pero eso no detendrá los ambiciosos planes del fabricante más pequeño de U.S.A. de materia prima para plásticos claros, CY /RO Industries. La compañía es una venturosa unión de American Cyanamid y West Germany's -- Roehm, y está yendo adelante con planes para duplicar su producción en su planta de Fortier. LA, hasta alcanzar aproximadamente 180 millones lb/año para fines de 1981.

El Presidente de CY/RO, Frank W. Miner, considera que la nueva capacidad será necesaria para alcanzar a cubrir el crecimiento de la industria de 5 % y que ha empezado tarde éste año, y también para surtir materiales a las crecientes compañías que toman parte de los productos de metacrilato de metilo, tales -- como hojas de plástico.

Las hojas ocupan aproximadamente la mitad del mercado de metacrilato de metilo, los recubridores de superficies representan un 25 % y el resto de la resina se encamina a una gran varieie

dad de aplicaciones, incluyéndose plásticos acrílicos moldeados, poliéster modificado y resinas de cloruro de polivinilo, madera impregnada y fibras de acrílico modificadas.

Aún con la capacidad adicional, CY/RO continuará siendo el tercero entre los tres productores de metacrilato de metilo en U.S.A. El número uno con 660 millones de lb/año de capacidad, es Rohm & Haas; que es seguido por Du Pont con 360 millones --- lb/año. Además de los monómeros, Rohm & Haas fabrica un plástico claro llamado Plexiglas; el plástico de metacrilato claro de Du Pont se llama Lucite, y el de CY/RO Acrilite, Acrilite FF y Exolite.

American Cyanamid estuvo fabricando metacrilato de metilo en su planta propia hasta hace cuatro años, cuando se unió con West Germany's Roehm. Los competidores consideran que la unión fortaleció la unidad de U.S.A. porque Roehm desarrolló un proceso varios años antes para hacer hojas extruídas de doble cubierta. CY/RO empezó produciendo hojas extruídas en 1979 y ahora tiene una capacidad substancial para éstas. Roehm & Haas, -- empezó con la fabricación de hojas extruídas en otoño de 1980.

Existen tres tipos de hoja que compiten por una participación del gran mercado. La primera en desarrollarse fue la vacía da en celdas, obteniéndose un producto de alta calidad hecho en

moldes cerrados de vidrio. Un proceso de vaciado continuo se desarrolló por Swedlow en 1965 y ahora se usa por Swedecast -- que es una sección del negocio original de Swedlow y ahora propiedad de U.S. Steel. El tercer tipo es por extrucción, un proceso alcanzado en años recientes.

Roehm & Haas considera que su entrada en la hoja extruída, con Plexiglas MC (calandreo modificado) encamina su capacidad de hojas un 30 % más. El producto es unido con cemento ó solvente y su precio competitivo, la compañía cree que agregando Plexiglas MC en su línea, realza su posición en el mercado de exhibidores y productos vítreos.

Roehm & Haas considera que el suave descenso en edificaciones ha tenido un pequeño efecto en su negocio de vítreos porque el mercado reemplazante es fuerte. Un conferencista añade que las propiedades aislantes de Plexiglas han incrementado su atractivo en aplicaciones vítreas.

CY/RO a través del Sr. Miner, piensa que los valores aislantes de su Exolite, hoja extruída de doble capa, la hacen adecuada para invernaderos. El Exolite es extruído en la forma de dos hojas de plástico, separadas por costillas. El espacio de aire entre las hojas de plástico da el aislamiento. Se dice que algu

nas instalaciones resultan 55 % más económicas en el consumo de combustible, también como en el menor costo que representan estos materiales comparados con aislamientos de vidrio. Su marca-Acrilite que son hojas de vaciado en celdas, se recomienda para vítreo, señales y moldeado en formas complejas.

J. Thomas Axon, Gerente de los productos de metacrilato en el Departamento de Polímeros de Du Pont, culpa a la construcción y al autodescenso de la escasa demanda en la segunda mitad de -- 1980. Du Pont ha sido menos agresivo que Roehm & Haas en el mercado de hojas y tradicionalmente ha vendido una substancial parte de su producto a procesadores independientes. U.S.S. Chemicals Swedcast, es el más grande procesador no integrado.

Mientras que los fabricantes de U.S.A. se quejan de la fuerte competencia en el negocio de las hojas, sus rivales europeos tienen problemas más serios. Un variado número de factores empujó hacia arriba los costos de materia prima en los recientes años y ahora, se quejan de un excedente de metacrilato de metilo en el mercado y por lo tanto, un consecuente apretón en la relación costo - precio. Un cambio a la ruta potencialmente más económica de isobutileno; sin embargo, no es factible debido a la alta demanda de isobutileno para fabricar octano y mejorar las gasolinas, ésta situación presiona a los fabricantes de ese producto.

La situación en Japón es diferente, la ruta, poco favorable económicamente, de acetona - cianhidrina para fabricar metacrilato de metilo, está ocasionando que los fabricantes japoneses cambien a la ruta de oxidación de isobutileno. Este proceso se ve atractivo para los productores japoneses porque se tienen cantidades suficientes de isobutileno mientras que las materias primas tradicionales, acetona y cianuro de hidrógeno, existen - limitaciones. Los japoneses, sin embargo, no están construyendo arriba de su capacidad para realzar octano que podría competir con el metacrilato para el suministro de isobutileno.

La compañía Mitsubishi Rayon será la primera en hacer el cambio. Una planta de 110 millones de lb/año de isobutileno, -- alimentado trabajará en West Honshu. Estará funcionando a mediados de 1982, con un costo aproximado de 40 millones de U.S.D11s. Cuando élla empiece, la compañía arrojará la misma cantidad de la capacidad actual, usando acetona y cianuro de hidrógeno.

Mitsubishi Rayon y Sumitomo han acordado en principio, que Sumitomo detendrá la comercialización de su tecnología de oxidación de isobutileno por un período mínimo de dos años. Durante este tiempo, Sumitomo conseguirá metacrilato de metilo de Mitsubishi Rayon.

Mientras tanto, Asahi, desea comercializar su proceso similar para 1983. Sin embargo, al igual que Sumitomo, está vacilante porque el tamaño económicamente factible de 88 a 110 millones lb/año, excede su capacidad normal por un margen considerable.

4.1.2. CONCLUSIONES

En México, se produce Metacrilato de Metilo en Fenoquimia S.A.

La tecnología usada es la de acetona cianhidrina (ACH) y el arranque de su planta fue en 1976, satisfaciendo la demanda del mercado nacional.

El proceso de oxidación de isobutileno podría ser aplicado en México pues no se tienen limitaciones en gasolinas y por lo tanto, el isobutileno no estaría dirigido al campo de combustibles como sucede en Europa y U.S.A.

La carboxilación catalítica de metil acetileno sería menos factible por los bajos rendimientos de la reacción y la alta -- descomposición del catalizador.

A continuación, se encontrará un resumen de las condiciones de cada proceso, donde están señaladas aquéllas que han tenido dificultad para su control y que han limitado su comercialización.

CONDICIONES DE OPERACION EN LAS
DIFERENTES TECNOLOGIAS PARA LA OBTENCION
DE METACRILATO DE METILO

| <u>PROCESO</u> | <u>PRES. ATM.</u> | <u>TEMP. °C</u> | <u>CAT.</u> | <u>SUBPROD.</u> |
|--|-------------------|-----------------|----------------------------------|---|
| Acetona Cianhidrina(ACH) | 1.0 | 15 | No | (a) Bisulfito de Amonio |
| Oxidación de -- Isobutileno | 1.0 - 1.5 | 250 - 450 | (b) Complejos de óxido-molibdeno | Acido acético. Acetona |
| Carboxilación catalítica de -- metilacetileno | (c) 37.4 | (d) 165.4 | (c) Carbonilo - de níquel. | Metil-crotonato. Dímero de metil acetileno |

- (a) - Los subproductos han sido las principales limitantes para obtener buenos rendimientos de la reacción.
- (b) - El catalizar ha requerido de profundos estudios para hacer comercial éste proceso.
- (c) - La temperatura y la presión influyen grandemente en la descomposición del catalizador y en el desarrollo de la reacción.

5.1.1.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Applications of N.M.R. in Process Development of Acrylates S.Y.Kulkarni and V.S. Pansare.
J. appl. Chem. Biotechnical 1973, 23, 479 - 483.
- 2.- Carboxylation of Methylacetilene.
John Happel, Sumic Umemura, Yasumasa Sakakibara, - Hillard Blanck and Sango Kunichika.
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develpment, Vol.14, - No. I. 1975.
- 3.- Chemical Week.
July 1980
February 1981
- 4.- Enciclopedia de Tecnología Química
R.E. Kirk
R.F. Othmer
Uteha 1967.

- 5.- New Route to Methyl Methacrylate.
Y. Oda, I. Gotch, K. Uchida, T. Morimoto, J. Endoh
and T. Ueno.
Hydrocarbon Processing. October 1975.
- 6.- Plastics Technology.
R.V. Milby
Mc. Graw Hill Book Co. N. Y. 1973
- 7.- Organic Chemistry
R.T. Morrison
R. N. Boyd
Allyn And Bacon, Inc. 1966