

97  
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

"DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE  
REACCION PARA LA OBTENCION DE  
1,4-BUTILENGLICOL Y PRODUCTOS DERIVADOS  
A PARTIR DE 1,3-BUTADIENO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
MISAE L      MARTINEZ      OVANDO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. E.

1987



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

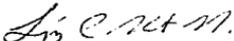
**JURADO ASIGNADO**

Presidente.	Prof.	MEDINA OROPEZA JAIME
Vocal.	Profra.	GAVILÁN GARCÍA IRMA CRUZ
Secretario.	Prof.	LÓPEZ CASTILLO NÉSTOR NOÉ
1er. Suplente.	Prof.	TORRES LOMELÍ MARÍA CRISTINA
2do. Suplente.	Prof.	HERNÁNDEZ ORTEGA SIMÓN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

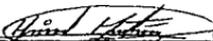
Asesor

  
M. en C. Néstor Noé López Castillo

Supervisor Técnico

  
Dr. M. Jirvior Cruz Gómez.

Sustentante

  
Miguel Martínez Ovando.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser un misterio inexplicable y por darme la vida y la capacidad para lograr mis objetivos.

A mis padres, Cira y Efrén, quienes fomentaron en mí la dedicación y la responsabilidad en mis acciones y porque si no se hubieran conocido, yo no existiría.

A mi asesor de tesis y amigo, el M. en C. Néstor N. López y al Dr. Javier Cruz, por brindarme todo el apoyo de que fueron capaces y enseñarme que la investigación es un mundo vasto e increíble.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que siempre me ha presentado puertas abiertas para la superación humana e intelectual.

A mis compañeros del Laboratorio 212, por hacer del trabajo algo más fácil y divertido.

A todos aquellos que de alguna manera ayudaron a que este proyecto haya fructificado.

## **DEDICO LA PRESENTE TESIS**

**A mamá Cira y a papá Efrén, porque su amor, paciencia y confianza depositadas en mí son la causa y la mejor herramienta para tenerle amor a la vida...**

**A los simios, Magdiel, Quitos y Efrén, por ser cada uno totalmente distinto a otro y porque con ellos he aprendido a compartir la vida y a ser feliz. A Paquito, quien es una alegría incontrolable en nuestras vidas...**

**A todos mis amigos. Porque con un amigo, los deseos, los anhelos y los pensamientos nacen y se comparten con una alegría que no necesita proclamarse con palabras:**

**A Hugh, por ser como un hermano elegido...**

**A Tavo y a Tere, por su paciencia y humor increíbles. A todos los escolapios de la Escuelita ...**

**A Jav y a Manu, mis viejos amigos (de tantos años) de la gloriosa prepa...**

**A Nes y a Isa, mis amigos del laboratorio, por su gran ayuda y porque con ellos la fiesta nunca termina...**

**A mis cuates los ingenieros: Feru, el Mosh, Yumiko, Ligia y Oscar...**

**A la memoria de mi abuelita Victoria y de Noemí. Porque lo que más se ama en alguien, se hace más claro en su ausencia...**

## ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.

ÍNDICE DE FIGURAS.

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

ABREVIATURAS.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

6

2.1. BUTILENGLICOL

6

2.1.1. Propiedades físicas y químicas del 1,4-BG.

6

2.1.2. Rutas de obtención del 1,4-BG.

9

2.1.2.1. Proceso Reppe.

9

2.1.2.2. Proceso de hidrotformilación.

9

2.1.2.3. Proceso de acetoxilación.

10

2.1.3. Usos y datos de mercado del 1,4-BG.

12

2.2. BUTADIENO.

14

2.2.1. Propiedades físicas y químicas del 1,3-butadieno.

14

2.2.1.1. Reacciones de adición.

15

2.2.1.2. Reacciones de hidrogenación.

16

2.2.1.3. Reacciones de oxidación.

17

2.2.1.4. Reacciones de dimerización y oligomerización.

18

2.2.1.5. Reacciones de polimerización.

19

2.2.2. Producción de 1,3-butadieno.	19
2.2.3. Usos y datos de mercado del 1,3-butadieno.	21
<b>2.3. ÁCIDO ACÉTICO.</b>	<b>23</b>
2.3.1. Propiedades físicas y químicas del ácido acético.	23
2.3.1.1. Propiedades ácido-base.	24
2.3.1.2. Reacciones de descomposición.	24
2.3.1.3. Reacciones de acetoxilación.	25
2.3.2. Producción del ácido acético.	26
2.3.2. Usos y cifras de mercado del ácido acético.	27
<b>2.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.</b>	<b>28</b>
2.4.1. Mecanismo para la acetoxilación del butadieno.	29
2.4.1.1. Radicales libres.	29
2.4.1.2. Adición electrofílica del ácido acético al 1,3-butadieno.	32
2.4.2. Mecanismo para la hidrogenación (catalítica).	34
2.4.3. Mecanismo para la hidrólisis.	37
2.4.3.1. Hidrólisis ácida.	38
2.4.3.2. Hidrólisis básica.	39
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS</b>	
<b>DE RESULTADOS.</b>	<b>42</b>
<b>3.1. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE LAS REACCIONES.</b>	<b>42</b>
<b>3.2. EQUIPO Y METODOLOGÍA UTILIZADOS EXPERIMENTALMENTE.</b>	<b>45</b>
3.2.1. Técnica para el desarrollo de las reacciones.	46

3.2.2. Técnica de separación y purificación de las mezclas de reacción.	47
3.2.3. Técnica para el análisis de los productos.	48
<b>3.3. REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.</b>	<b>49</b>
3.3.1. Acetoxilaciones realizadas en el reactor batch de acero inoxidable.	51
3.3.2. Acetoxilaciones realizadas en el reactor semicontinuo.	55
3.3.3. Resumen de resultados.	65
3.3.4. Separación de las mezclas resultantes de las acetoxilaciones.	71
<b>3.4. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.</b>	<b>72</b>
3.4.1. Desarrollo de las reacciones.	72
<b>3.5. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.</b>	<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.</b>	<b>81</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>86</b>
<b>APÉNDICE A.</b>	<b>i</b>
<b>APÉNDICE B.</b>	<b>vi</b>
<b>APÉNDICE C.</b>	<b>xvii</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1.	PROPIEDADES FÍSICAS DEL 1,4-BG.	7
TABLA 2.2.	PLANTAS PRODUCTORAS DE 1,4-BG.	13
TABLA 2.3.	PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL 1,3-BUTADIENO.	15
TABLA 2.4.	USOS PRINCIPALES DEL BUTADIENO.	21
TABLA 2.5.	CIFRAS DE MERCADO DEL BUTADIENO EN MÉXICO.	22
TABLA 2.6.	PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO.	23
TABLA 2.7.	CIFRAS DE MERCADO DEL ÁCIDO ACÉTICO EN MÉXICO.	28
TABLA 3.1.	PRESIÓN DE VAPOR DEL BUTADIENO.	43
TABLA 3.2.	PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE PRODUCTOS Y REACTIVOS.	44
TABLA 3.3.	CONSTANTES TERMODINÁMICAS PARA CADA REACCIÓN.	44
TABLA 3.4.	REACCIONES DE ACETOXILACIÓN REALIZADAS.	50
TABLA 3.5.	ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE LAS ACETOXILACIONES.	61
TABLA 3.6.	INFLUENCIA DEL BURBUJEADOR EN LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.	63
TABLA 3.7.	EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN EN EL REACTOR SEMICONTINUO.	65
TABLA 3.8.	RESULTADOS FINALES DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN	

EN EL REACTOR SEMICONTINUO.	66
<b>TABLA 3.9.</b> EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN EN EL REACTOR BATCH.	67
<b>TABLA 3.10.</b> RESULTADOS FINALES DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN EN EL REACTOR BATCH.	68
<b>TABLA 3.11.</b> DATOS DE LA HOJA DE CONTROL DE LA REACCIÓN 16.	69
<b>TABLA 3.12.</b> ANÁLISIS OPERACIONAL DE LA REACCIÓN 16.	70
<b>TABLA 3.13.</b> REACCIONES DE HIDROGENACIÓN REALIZADAS.	73
<b>TABLA 3.14.</b> RESULTADOS DE LA PRIMERA HIDROGENACIÓN.	73
<b>TABLA 3.15.</b> RESULTADOS DE LA SEGUNDA HIDROGENACIÓN.	74
<b>TABLA 3.16.</b> REACCIONES DE HIDRÓLISIS REALIZADAS.	77
<b>TABLA 3.17.</b> RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 1.	78
<b>TABLA 3.18.</b> RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 2.	78
<b>TABLA 3.19.</b> RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 3.	79
<b>TABLA 3.20.</b> RENDIMIENTOS GLOBALES DEL PROCESO.	80
<b>TABLA B.1.</b> CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.	vi
<b>TABLA C.1.</b> CONSTANTES TERMODINÁMICAS POR CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.	xix
<b>TABLA C.2.</b> PROPIEDADES ESTÁNDAR PARA CADA COMPUESTO.	xx
<b>TABLA C.3.</b> ENTALPÍAS DE FORMACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	xx
<b>TABLA C.4.</b> ENTROPÍAS DE FORMACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	xxi

**TABLA C.5. CONSTANTES TERMODINÁMICAS GLOBALES PARA CADA  
REACCIÓN.**

**xxiii**

**TABLA C.6. AVANCES TEÓRICOS PARA LAS REACCIONES DE  
ACETOXILACIÓN.**

**xxvi**

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. PRODUCCIÓN DE 1,4-BG MEDIANTE EL PROCESO REPPE.	9
FIGURA 2.2. PRODUCCIÓN DE 1,4-BG MEDIANTE EL PROCESO DE HIDROFORMILACIÓN.	10
FIGURA 2.3. MECANISMOS DE ADICIÓN AL 1,3-BUTADIENO.	16
FIGURA 2.4. EJEMPLOS DE SIMBOLIZACIÓN DE RADICALES LIBRES.	29
FIGURA 2.5. DESCOMPOSICIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	30
FIGURA 2.6. REACCIONES DE PROPAGACIÓN PARA LA DESCOMPOSICIÓN DEL $H_2O_2$ .	31
FIGURA 2.7. REACCIONES DE PROPAGACIÓN PARA LA MEZCLA ÁCIDO ACÉTICO- $H_2O_2$ .	31
FIGURA 2.8. REACCIONES DE TERMINACIÓN PARA LA MEZCLA ÁCIDO ACÉTICO- $H_2O_2$ .	32
FIGURA 2.9. DOS FORMAS RESONANTES DE UN RADICAL ALÍLICO.	33
FIGURA 2.10. FORMAS DE ADICIÓN 1,4- Y 1,2- DEL ÁCIDO ACÉTICO AL 1,3-BUTADIENO.	34
FIGURA 2.11. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.	35
FIGURA 2.12. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA.	38
FIGURA 2.13. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDRÓLISIS BÁSICA.	39
FIGURA 3.1. REACTOR DE ACERO INOXIDABLE UTILIZADO PARA	

EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE 1,4-BG.	45
FIGURA 3.2. SISTEMA DE REACCIÓN SEMICONTINUO PARA LAS ACETOXILACIONES.	58
FIGURA 3.3. DISPOSITIVOS PARA BURBUJEO Y EMPAQUE DE CATALIZADOR UTILIZADOS EL SEGUNDO SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA ACETOXILACIÓN	62
FIGURA A.1. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.	ii
FIGURA A.2. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.	iii
FIGURA A.3. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.	iv
FIGURA A.4. HOJA DE CONTROL PARA LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE REACCIÓN.	v
FIGURA B.1. CROMATOGRAMA DEL ÉSTER ALÍLICO.	vii
FIGURA B.2. CROMATOGRAMA DEL ÉSTER GERANÍLICO.	viii
FIGURA B.3. CROMATOGRAMA DEL ÉSTER HEPTÍLICO.	ix
FIGURA B.4. CROMATOGRAMA DEL ÉSTER NONÍLICO.	x
FIGURA B.5. CROMATOGRAMA DEL 1,4-DIACETOXI-2-BUTENO.	xi
FIGURA B.6. CROMATOGRAMA DEL 1,4-DIACETOXIBUTANO.	xii
FIGURA B.7. CROMATOGRAMA DEL 3-OCTANOL.	xiii
FIGURA B.8. CROMATOGRAMA DEL 1,2-BUTILENGLICOL.	xiv
FIGURA B.9. CROMATOGRAMA DEL 1,4-BUTILENGLICOL.	xv
FIGURA B.10. CROMATOGRAMA DEL ÁCIDO ACÉTICO.	xvi

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

GRÁFICA 3.1. PERFIL DE TEMPERATURA DE LAS ACETOXILACIONES REALIZADAS EN EL REACTOR BATCH.	53
GRÁFICA 3.2. PERFIL DE PRESIÓN DE LAS ACETOXILACIONES REALIZADAS EN EL REACTOR BATCH.	54
GRÁFICA 3.3. PERFIL DE TEMPERATURA DE LAS ACETOXILACIONES REALIZADAS EN EL REACTOR SEMICONTINUO.	59
GRÁFICA 3.4. INFLUENCIA DEL BURBUJEADOR EN LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.	64
GRÁFICA 3.5. EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN EN EL REACTOR SEMICONTINUO.	66
GRÁFICA 3.6. EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN EN EL REACTOR BATCH.	68
GRÁFICA 3.7. EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.	76

## ABREVIATURAS

ABS	Siglas en inglés del copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.
A.C.	Antes de Cristo.
1,4-BG	1,4-butilenglicol.
BR	Siglas en inglés del polibutadieno (butadiene rubber).
°C	Grados Celcius, unidad de temperatura.
cm	Centímetros, unidad de longitud.
COD	1,5-ciclooctadieno.
cP	Centipoises, unidad de viscosidad.
Cp	Capacidad calorífica.
dyn/cm	Dynas sobre centímetro, unidad de tensión superficial.
ENB	Etiliden-norboneno.
E.U.	Estados Unidos.
h	Horas, unidades de tiempo.
IR	Infrarrojo.
J	Joule, unidad de energía.
K	Kelvin, unidad de temperatura.
kcal	Kilocalorías, unidad de energía.
kg/cm <sup>2</sup>	Kilogramos fuerza sobre centímetro cuadrado, unidades de presión.
kJ	Kilojoules, unidad de energía.
Kr	Constante de reacción.
L	Litro, unidad de volumen.
min	Minutos, unidad de tiempo.
mL	Mililitros, unidad de volumen.
n <sub>i</sub>	Cantidad de moles de un componente <i>i</i> .
NR	Siglas en inglés del hule de nitrilo (Nitrile Rubber).
P	Presión.

<b>PBT</b>	Politereftalato de butileno.
<b>S</b>	Entropía.
<b>SBL</b>	Siglas en inglés del látex de estireno-butadieno (Styrene-Butadiene Látex).
<b>SBR</b>	Siglas en inglés del hule de estireno-butadieno (Styrene-Butadiene Rubber).
<b><i>t</i>-</b>	Prefijo de <i>ter</i> -.
<b>T</b>	Temperatura.
<b>TM</b>	Tonelada métrica, unidad de masa.
<b>ton</b>	Tonelada, unidad de masa.
<b><math>\epsilon</math></b>	Avance de reacción.
<b><math>\Delta H</math></b>	Diferencia de entalpía.
<b><math>\Delta G</math></b>	Diferencia de energía de Gibbs.
<b><math>\nu_i</math></b>	Coefficiente estequiométrico del componente <i>i</i> en alguna reacción química.
<b><math>\theta_{reacc}</math></b>	Tiempo de reacción.
<b><math>\chi_i</math></b>	Fracción molar del componente <i>i</i> en una mezcla.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

A lo largo del desarrollo del vasto universo científico han sobresalido las llamadas Ciencias de la Ingeniería, las cuales ocupan actualmente uno de los lugares más importantes en dicho universo. De ellas, se destaca la Ingeniería Química como una de las disciplinas que presentan el mejor desarrollo científico-tecnológico y que pueden tener los mayores alcances desde un laboratorio hasta el nivel industrial.

Hace algunas décadas se inició un crecimiento fantástico de una de las ramas de la Ingeniería Química y la Ciencia de los Materiales: los polímeros. Actualmente la industria de los polímeros (junto con la industria petroquímica) se considera el pilar que sostiene la economía mundial, tanto de países de primer mundo como de aquellos que se encuentran en vías de desarrollo, por lo que se ha llegado a decir que vivimos en la era de los polímeros.

Plásticos, fibras, recubrimientos, adhesivos, hule, proteínas, celulosa, etc., son palabras comunes en nuestro lenguaje actual y surgieron del fascinante mundo de la química de los polímeros. Innumerables ejemplos de polímeros sintéticos pueden ser citados: fibras textiles de poliéster y nylon, fibras de poliamidas de alta resistencia para chalecos antibalas, recubrimientos de polietileno para envases de leche y jugos, plásticos de poliuretano para órganos artificiales (como el corazón), hule para las llantas de los automóviles, elastómeros fluorados de fosfógeno que se vuelven flexibles en ambientes polares, etc. Cualquier ejemplo o aplicación que se elija, involuera un polímero en particular, que, por razones de sus propiedades únicas y/o de su economía, es utilizado porque cumple sus funciones mejor que otros materiales existentes.

Sin embargo, un polímero no cumple sus funciones eficazmente por sí solo, ya que necesita de una o más sustancias adicionales que le confieran las propiedades deseadas: los aditivos<sup>1</sup>. Virtualmente todo polímero comercial contiene más de un aditivo, que se utilizan por dos razones principales: modificar las propiedades del polímero y facilitar su procesamiento.

Aquellos aditivos que cubren la necesidad de modificar las propiedades del polímero pueden ser, desde pigmentos y aromatizantes (por razones estéticas), hasta plastificantes (por razones de modificación de propiedades mecánicas). Los aditivos utilizados para facilitar el procesamiento varían, desde lubricantes para prevenir el atascamiento de la maquinaria de proceso, hasta compuestos que alteran la estructura química, como agentes enlazantes.

Es por ello que otra industria derivada y con un desarrollo paralelo a la producción de polímeros es la de búsqueda y obtención de aditivos, de los que a su vez se destaca la industria de los plastificantes.

Los aditivos plastificantes deben tener altos puntos de ebullición, bajos pesos moleculares y también deben ser compatibles con el polímero en cuestión. Un plastificante incrementa la flexibilidad del polímero y reduce su viscosidad para facilitar el moldeo o la extrusión del mismo. Se piensa que el movimiento térmico de los plastificantes con bajo peso molecular incrementa el volumen libre del polímero, permitiendo mayor "campo de acción" para el movimiento segmentado de largo alcance de las moléculas del polímero.

La producción de plastificantes es determinante para mantener el valor comercial y cubrir la demanda de polímeros en el mundo entero, ya que, como se mencionó anteriormente, un polímero vale por sus propiedades modificadas (por los plastificantes) para cubrir las necesidades del mercado de consumo. Consecuentemente, otro parámetro también muy importante es el abastecimiento de materias primas para la manufactura de plastificantes.

Una materia prima para la producción de plastificantes y plásticos de ingeniería es el 1,4-butilenglicol, el cual se puede obtener a través de varias rutas de reacción. Sin embargo, este compuesto tiene que ser importado para cubrir la demanda nacional, ya que no se produce en México<sup>7</sup> (el único diol producido en el país es el etilenglicol) ni se tienen estudios a nivel laboratorio enfocados hacia su posible obtención y/o escalamiento.

El objetivo central de este trabajo de investigación es el abrir un poco el camino hacia el establecimiento de las condiciones, a nivel laboratorio, para la obtención de productos utilizados como materias primas en la manufactura de plastificantes, en este caso del 1,4-butilenglicol.

La ruta seleccionada es a partir de butadieno y ácido acético, que son dos productos principales de la industria química mexicana, por lo que otro objetivo importante es el de promover el desarrollo de técnicas (o tecnologías) para la síntesis de especies químicas, basadas en el aprovechamiento de los recursos existentes en el país.

En este momento es necesario mencionar la importancia que tiene la continuación del gran proceso de cambio, tanto tecnológico como administrativo, que se inició hace algunos años en la industria química nacional, principalmente en la empresa parastatal más importante y quizás la más burocratizada: PEMEX. Sería prácticamente imposible competir en los mercados internacionales (o formar parte de los grandes bloques comerciales que se siguen conformando en el mundo) si se siguen utilizando tecnologías, sistemas, procesos y plantas diseñadas hace más de 50 años, cuando lo único que interesaba era cubrir necesidades de consumo, con cantidad y no calidad.

Un proceso básico en dicha transformación global industrial es la optimización de los procesos ya existentes con el equipo ya instalado, arrancando plantas o equipos bajo nuevas condiciones de operación que proporcionen mayores rendimientos económicos o la necesaria suspensión de los procesos y equipos cuya operación ya no es justificable desde un punto de vista ambiental o económico.

Otras herramientas que serían muy útiles para mejorar el estado de la balanza comercial son el seguimiento de rutas alternativas de síntesis de productos químicos básicos o secundarios, con innovaciones determinantes a nivel del proceso experimental y la creación de nuevos procesos que cubran la demanda de materias primas actualmente importadas (necesarias en industrias crecientes como la de los plastificantes). La presente investigación sólo representa un ladrillo de la pared que se necesita erigir para lograr el cambio global descrito anteriormente, el que con la proyección y enfoque adecuado, contribuirá a mantener la competitividad de la industria química mexicana.

El presente trabajo se divide en varias secciones, que son: la fundamentación teórica, la evolución del método experimental seleccionado y las subsecuentes modificaciones a la misma, el análisis de resultados, paralelo a la experimentación y las conclusiones que se obtienen de todo el proceso anterior.

En la primera parte se presenta la información necesaria para el entendimiento y el seguimiento del proceso experimental inicial, ya que en este proceso siempre surgen nuevas dudas e hipótesis respecto a las causas del comportamiento de una reacción o de la ausencia de buenos resultados.

En la parte inicial del desarrollo experimental se describen algunos cálculos teóricos que se realizaron con el objeto de tener un parámetro de comparación después de terminar la experimentación. Posteriormente se describe los experimentos realizados, las condiciones iniciales de reacción, las variables consideradas como controlantes y los resultados parciales. Paralelamente a esta segunda parte se realizaron los correspondientes análisis y se propusieron nuevas hipótesis referentes a la presencia o ausencia de resultados inesperados.

Cabe mencionar que fue necesario modificar varias veces los sistemas de reacción, resultado de una búsqueda constante de las condiciones de operación alternativas que llevaran a un mejor entendimiento y control del proceso de síntesis.

Finalmente, en base a los resultados, algunas veces desalentadores y otras muy aceptables, se llegó al punto en que es necesario presentar conclusiones y dar comentarios referentes al trabajo experimental.

Esta parte está conformada por los valores establecidos experimentalmente para las variables de control, como presión, temperatura, catalizadores utilizados, etc.; por los procedimientos seguidos para la realización de las reacciones, los procesos de separación y de análisis utilizados y por los comentarios y recomendaciones para las posibles investigaciones posteriores con respecto a la obtención de butilenglicol, mediante la ruta de acetoxilación de butadieno.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se presenta la información necesaria para sentar las bases teóricas de la posterior investigación, así como para comprender y definir los factores que controlarán la investigación en el proceso experimental.

Recientemente se ha incrementado en el mundo entero la demanda de diversos polímeros, de productos plastificantes y de las materias primas para su manufactura. Dentro de tales compuestos se encuentra el 1,4-butilenglicol (1,4-BG), cuyas características se describen a continuación.

#### 2.1. BUTILENGLICOL<sup>1,2</sup>.

El 1,4-butanodiol, tetrametilenglicol o 1,4-butilenglicol, fue obtenido por primera vez en 1890 mediante la hidrólisis ácida de la N,N'-dinitro-1,4-butanodiamina<sup>2</sup>. Otros métodos iniciales consistían en la reducción de succinaldehído o ésteres succínicos y por saponificación de los diacetatos obtenidos de 1,4-dihalobutanos, la hidrogenación catalítica del butinodiol también fue reportada desde 1910.

##### 2.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL 1,4-BG.

En la siguiente página se presenta la tabla 2.1, en la que se enlistan las propiedades físicas de este glicol.

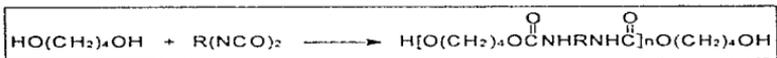
TABLA 2.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL 1,4-BG<sup>24</sup>.

Fórmula Molecular	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Viscosidad a 20°C (cP)	84,9
Número de Registro CAS	[110-63-4]	Tensión Sup. a 20°C (dyn/cm <sup>2</sup> )	44,6
Punto de Fusión (°C)	20,2	Constante Dieléctrica a 20°C	31,5
Punto de Ebullición (°C) a mmHg		Solubilidad (g/100 mL solvente)	
1	86	a 25°C en: agua	miscible
10	123	etanol	miscible
100	171	acetona	miscible
760	228	éter	3,1
Densidad a 20°C (g/mL)	1,017	benceno	0,3
Índice de Refracción n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4445	hexano	0,1
Punto de Flama (°C)	121		

Las propiedades químicas del butanodiol están determinadas por los dos hidroxilos primarios que posee en los extremos de la molécula, por lo que interviene en un campo muy amplio de reacciones.

La esterificación y transesterificación son reacciones en las que el butanodiol se utiliza comúnmente. Pueden ser reacciones de tipo catalítico, pero es recomendable no utilizar catalizadores ácidos para evitar la deshidratación cíclica.

Anteriormente se había mencionado un proceso comercialmente importante del 1,4-BG, que al reaccionar con diisocianatos forma poliuretanos, como se muestra en la siguiente reacción:



Otras reacciones importantes en las que interviene el butilenglicol son las siguientes:

- ◆ Con aldehidos o sus derivados, forma acetales, poliacetales lineales y anillos con 7 miembros, los anillos y las cadenas pueden ser intraconvertidos fácilmente.
- ◆ Calentándolo con acetileno en presencia de una sal ácida de mercurio, se produce el acetal cíclico esperado de la reacción con acetaldehído.
- ◆ Con varios catalizadores, se le adiciona el monóxido de carbono para formar ácido adipico.
- ◆ El calentamiento junto con catalizadores ácidos lo deshidrata hacia tetrahidrofurano.
- ◆ Con catalizadores para deshidrogenación, tales como cromito de cobre, se produce butirólactona.
- ◆ Con algunos catalizadores de cobalto se producen al mismo tiempo la deshidratación y la deshidrogenación, para producir 2,3-dihidrofurano.
- ◆ Al ser calentado con amoníaco o con alguna amina, en presencia de un catalizador heterogéneo ácido, se obtienen piperolidinas.
- ◆ La oxidación en fase vapor, sobre un catalizador promovido con pentóxido de vanadio, se obtiene un 90% de anhídrido maléico.
- ◆ Finalmente, la oxidación en fase líquida con un catalizador de paladio soportado en carbón, da como resultado un 55% de anhídrido succínico.

### 2.1.2. RUTAS DE OBTENCIÓN DEL 1,4-BG.

Existen varias rutas de proceso para la obtención del butanodiol, pero son tres las que se desarrollan comercialmente en la actualidad; a continuación se describen brevemente.

#### 2.1.2.1. Proceso Reppe.

El proceso Reppe consiste en:

1. Formación de butinodiol a partir de acetileno y formaldehído.
2. Hidrogenación del butinodiol para producir el 1,4-BG:

Estas dos reacciones se pueden observar en la figura 2.1.

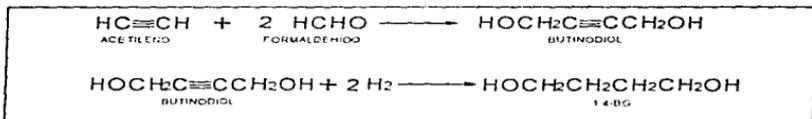


FIG. 2.1. PRODUCCIÓN DE 1,4-BG MEDIANTE EL PROCESO REPPE.

#### 2.1.2.2. Proceso de Hidroformilación.

Este es un proceso que consta de tres pasos:

1. La materia prima es el metil-oxirano, del que se produce el alcohol alílico.

2. El producto anterior se hace reaccionar con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno, produciendo el 4-hidróxi-butanal

3. Hidrogenación de este último compuesto para obtener el producto deseado. Las tres reacciones del proceso se presentan en la figura 2.2.

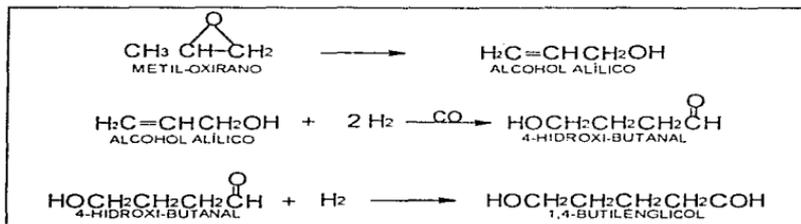
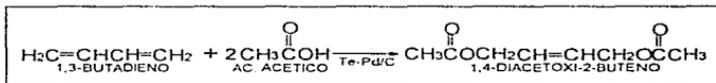


FIGURA 2.2. PRODUCCION DE 1,4-BG MEDIANTE EL PROCESO DE HIDROFORMILACIÓN.

### 2.1.2.3. Proceso de Acetoxilación.

Esta es la ruta elegida para desarrollarse en este proyecto y consta de tres reacciones consecutivas, que son las que se han reportado en la literatura<sup>4</sup>:

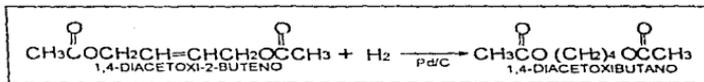
1. Reacción de adición del ácido acético al 1,3-butadieno, para formar el 1,4-diacetoxi-2-buteno.



La reacción tiene como condiciones de operación una presión de 6 a 10 kgf/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60 °C, sin llegar al límite de 80 °C, utilizando un catalizador de Te-Pd/C.

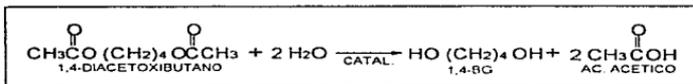
En este proceso se utiliza oxígeno del aire como iniciador de la reacción, sin embargo, en la presente investigación el agente iniciador a utilizar será el peróxido de hidrógeno. Este paso inicial obedece teóricamente a un mecanismo de reacción via radicales libres que se presenta en la sección 2.4.

2. Reacción de hidrogenación del producto obtenido en la reacción anterior. Se utiliza el 1,4-diacetóxi-2-buteno (el producto de la primera reacción) para hidrogenarlo y obtener el diacetato de butano.



La hidrogenación tiene como condiciones de operación 60 °C de temperatura y una presión en el sistema de 50 kgf/cm<sup>2</sup>. En este caso, también se utiliza un catalizador de Pd/C u otro catalizador convencional para hidrogenación.

3. La tercera reacción es la hidrólisis del diacetato de butano para obtener el 1,4-butilenglicol y ácido acético que puede ser utilizado como materia prima para la primera reacción.



En este caso, la temperatura utilizada para la hidrólisis es aproximadamente 60 °C y la presión que tenga el sistema a tal temperatura. En realidad esta operación se hace en dos pasos:

a) Reacción de la mezcla de diacetoxibutanos con agua en exceso, utilizando una resina de intercambio iónico. El agua no reaccionada y el ácido acético formado son removidos de la mezcla por medio de una destilación.

b) La mezcla de 1,4-BG, monoacetato y diacetato no reaccionado se somete a una segunda etapa de hidrólisis con agua nueva y la resina de intercambio iónico.

Finalmente se remueven los subproductos y se separa el butilenglicol.

### 2.1.3. USOS Y DATOS DE MERCADO DEL 1,4-BG.

El butilenglicol tiene varios usos importantes, entre los que se encuentran los siguientes:

- Su mayor aplicación es como materia prima para la fabricación de tetrahidrofurano (THF) y butirólactona.
- Se utiliza como materia prima para la producción de plásticos de ingeniería como resinas de poli-(tereftalato de butileno) (PBT) y para producir poliuretanos, ya sea

como extensor de cadenas poliméricas o como aditivo principal en poliésteres hidróxi-terminales utilizados como macroglicoles.

- Asimismo, es utilizado como solvente, como monómero para varios polimeros de condensación y como intermediario en la manufactura de otras especies químicas.

La producción del 1,4-BG en 1970 era de 70,000 TM, mientras que en 1990 fue estimada en 428,000 TM<sup>3</sup>, esto indica la gran demanda y el incremento en la capacidad mundial para su obtención.

La mayor parte del butilenglicol producido en el mundo se hace por medio del proceso Reppe, el cual se ha utilizado durante muchos años por cinco plantas productoras internacionales. Hace algunos años (a finales de los 80's) se empezó a utilizar el proceso de acetoxilación en una planta química en Japón y recientemente se comenzó a explotar comercialmente el proceso de hidroformilación en una planta química estadounidense. En la tabla 2.2 se mencionan las empresas productoras del 1,4-butilenglicol.

TABLA 2.2. PLANTAS PRODUCTORAS DE 1,4-BG<sup>3</sup>.

PRODUCTOR	LOCALIZACIÓN	PROCESO DE PRODUCCIÓN
BASF	ALEMANIA Y U.S.	REPPE
DU PONT	U.S.A.	REPPE
GAF	U.S.A.	REPPE
GAF-HÜLS	ALEMANIA	REPPE
DU PONT-IDEMITSU	JAPÓN	REPPE
MITSUBISHI-KASEI	JAPÓN	ACETOXILACIÓN
ARCO	U.S.A.	HIDROFORMILACIÓN

## 2.2. BUTADIENO<sup>66</sup>.

El butadieno existe en dos formas isoméricas: 1,3-butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y 1,2-butadieno ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ). El isómero 1,3 es un producto principal de la industria petroquímica mundial, en la actualidad se obtiene principalmente como un subproducto del cracking de crudo para producir etileno. La mayor parte de este isómero se utiliza en la industria de los elastómeros, principalmente en la producción de hule estireno-butadieno (SBR, por las siglas en inglés, styrene-butadiene rubber).

El otro isómero, el 1,2-butadieno, es un producto minoritario comparado con la cantidad de 1,3-butadieno producido, por lo que no representa gran interés comercial.

### 2.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL 1,3-BUTADIENO.

El 1,3-butadieno es un gas inflamable, incoloro, no corrosivo y posee un olor medianamente aromático a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es muy poco soluble en agua, ligeramente soluble en metanol y etanol y completamente soluble en solventes orgánicos como éter dietílico, benceno o tetracloruro de carbono. Sus propiedades fisicoquímicas más importantes se resumen en la tabla 2.3.

Este compuesto es el dieno conjugado más simple, por lo que ha sido objeto de profundos estudios teóricos y experimentales para entender sus propiedades químicas. La conjugación de sus enlaces dobles le confieren una estabilidad termodinámica de 15 kJ/mol más que una molécula con dos enlaces dobles aislados; por otro lado, también resulta que la forma *trans*- es más estable que la *cis*-. Debido a la conjugación de sus enlaces, el 1,3-butadieno (que se puede mencionar solo como 'butadieno') puede ser utilizado en un extenso número de reacciones, ya sea en la posición 1,2- o 1,4-

TABLA 2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL 1,3-BUTADIENO\*\*.

Fórmula Molecular	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Viscosidad (líquido), cP, a:	
Número de Registro CAS	[106-99-0]	-40 °C	0.33
Punto de congelamiento (°C)	-108.9	0 °C	0.25
Punto de Ebullición (°C) a 1 atm.	-4.41	40 °C	0.2
Temperatura Crítica (°C)	152	Cap. Calorífica a 25°C, J/(mol K)	79.538
Presión Crítica (atm)	42.6	Calor de Formación, gas, (KJ/mol)	110.17
Volumen Crítico (cm <sup>3</sup> /mol)	221	Calor de Formación, liq. (KJ/mol)	88.7
Densidad Crítica (g/mL)	0.245	Energía Libre de Form. (KJ/mol)	150.66
Densidad (líquido), en g/mL a:		Calor de vaporización (J/g) a:	
0 °C	0.6542	25 °C	389
15 °C	0.6274	Temp. Ebullición	418
20 °C	0.6211	Lim. de Exposición en aire (%vol)	
25 °C	0.6194	Inferior	2
50 °C	0.5818	Superior	11.5
Densidad (gas) (aire=1)	1.9	Mínima cantidad de O <sub>2</sub> para la combustión (%V/VO <sub>2</sub> )	
Índice de Refracción n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4292	N <sub>2</sub> -Aire	10
Solubilidad en agua a 25°C (ppm)	735	CO <sub>2</sub> -Aire	13
Punto de Flama (°C)	-85		
Temperatura de autoignición (°C)	417.8		

### 2.2.1.1. Reacciones<sup>tm</sup> de adición.

El butadieno reacciona rápidamente en adiciones electrofílicas o vía radicales libres, en las posiciones 1,2- y 1,4-, para producir especies sustituidas de 1-buteno o 2-buteno, respectivamente. En el caso de una reacción con la especie XY, se adiciona Y en la posición 1-, esto favorece la formación de un intermediario alílico y posteriormente se adiciona X en 2- o en 4-, para dar cualquiera de los dos productos finales que se muestran en la figura 2.3.

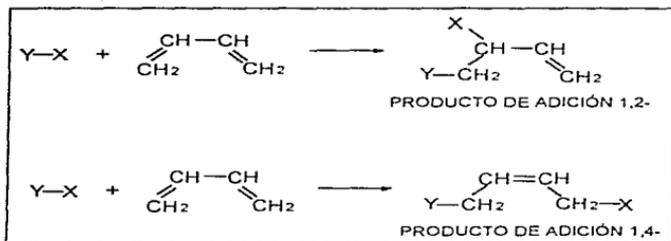


FIGURA 2.3. MECANISMOS DE ADICIÓN DEL BUTADIENO.

En los estudios de la adición de HX (donde X=halógeno) se ha observado que la formación del producto 1,2- o 1,4- depende en gran manera de las condiciones de reacción. Por ejemplo, en la reacción con HCl a bajas temperaturas se produce 75-80% del producto de adición 1,2-, mientras el producto 1,4- se favorece a temperaturas altas. Asimismo, gracias a los estudios sobre la halogenación del butadieno se ha postulado que la formación del isómero *trans*-1,4- se debe a que el electrófilo X<sup>+</sup> forma un intermediario cíclico 1,2- y no el 1,1-, el cual formaría el producto de adición *cis*-1,4-.

Algunos productos comerciales que se obtienen mediante reacciones de adición de halógenos al butadieno son el cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno) y el 1,4-dicloro-2-buteno, que se hidroliza con NaOH para producir el 2-buten-1,4-diol y finalmente se hidrogena para producir el butilenglicol.

### 2.2.1.2. Reacciones de hidrogenación.

El butadieno puede ser hidrogenado a *n*-butenos y *n*-butano utilizando una amplia variedad de catalizadores homogéneos y heterogéneos.

La importancia de ello es que muchos catalizadores han sido desarrollados y utilizados comercialmente para obtener una mejor selectividad en la reacción. El catalizador más utilizado es el paladio soportado, sin embargo, también pueden utilizarse catalizadores metálicos que contengan Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Cu, MgO, etc.

Otro método para hidrogenar butadieno ocurre durante la reacción de óxido-reducción en la cual un alcohol se oxida y el butadieno se reduce; los alcoholes más utilizados en esta reacción son 2-butanol y 2-propanol.

### 2.2.1.3. Reacciones de oxidación.

Como en todas las reacciones de oxidación de hidrocarburos, la oxidación completa del butadieno es controlada limitando la cantidad de oxígeno utilizado y operando en rangos específicos de temperatura.

Otras variables que controlan la selectividad de los productos es el uso de catalizadores y/o la presencia de otros reactivos. Algunos de los productos principales de la oxidación del butadieno son:

• Furano
• Tetrahydrofurano

• Ácido acético
• Butanodiol

• Anhídrido Maléico
• Antraquinona

La oxidación en fase vapor del butadieno en presencia de aire, con catalizadores basados en óxidos de vanadio y molibdeno, con temperatura de 200-500 °C produce anhídrido maléico. Alternativamente, si se usa un catalizador que contenga Al, Mo y Ti, se presenta una serie de complejas condensaciones y oxidaciones para formar antraquinona a 250°C.

Si la reacción entre oxígeno y butadieno se realiza en fase líquida, se producen peróxidos poliméricos que pueden ser muy riesgosos y explosivos. Estos peróxidos, que se forman vía adición 1,2- y 1,4-, pueden ser hidrogenados para producir el correspondiente 1,2- o 1,4-butanodiol. La misma reacción puede tener dos variantes: en presencia de CO<sub>2</sub> o SO<sub>2</sub> y agua, o en presencia de I<sub>2</sub> y un metal de transición del grupo VIII (como paladio), se produce butanodiol, que puede ser hidrogenado posteriormente a butanodiol.

Existen otros procesos de oxidación del butadieno para producir butanodiol, uno es el que ocupa a este trabajo (adición 1,4- de radicales acetoxi, para hidrogenar e hidrolizar posteriormente) y otro que se basa también en la adición 1,4- del hidroperóxido de *t*-butilo, catalizada por Co/silicio e hidrogenar finalmente para obtener butilenglicol y *t*-butanol.

### 3.2.1.4. Reacciones de dimerización y oligomerización

El butadieno presenta este tipo de reacciones para producir especies lineales o cíclicas, las cuales pueden ser muy selectivas si se utilizan los catalizadores apropiados. Las dimerizaciones no catalizadas o catalizadas por la luz producen compuestos como divinilciclobutanos.

Uno de los productos de este tipo de reacciones del butadieno, el 1,5-ciclooctadieno (COD), es fabricado y utilizado comercialmente como intermediario en el proceso de producción de dienos  $\alpha,\omega$ -lineales.

La dimerización y oligomerización también se pueden llevar a cabo utilizando sistemas de catalizadores a base de Pd, Ni y Fe, o con otros reactivos. Por ejemplo, el 1,7-octadieno se puede obtener selectivamente cuando la dimerización se realiza en presencia de un agente reductor como ácido fórmico o H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

### **2.2.1.5. Reacciones de polimerización.**

La polimerización del butadieno consigo mismo y con otros monómeros representa su uso comercial más extenso. Los polímeros más importantes comercialmente son hule de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), látex de estireno-butadieno (SBL), polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y hules de nitrilo (NR). La obtención de dichos polímeros depende de la naturaleza de los iniciadores o catalizadores utilizados, por lo que los mecanismos de reacción pueden ser por radicales libres, aniónicos, catiónicos o coordinados.

Los distintos grados de copolímeros de SBR son preparados mediante polimerización en emulsión (iniciada por radicales libres) o polimerización en solución aniónica. Las propiedades de estos polímeros son tan buenas que el hule natural ha sido sustituido casi en su totalidad.

La homopolimerización del butadieno se puede dar vía adición 1,4- o 1,2-. La primera produce las estructuras cis- o trans- (geométricamente distinguibles) con dobles ligaduras internas en la cadena polimérica; el segundo tipo de adición puede producir estructuras poliméricas atácticas, isotácticas o sindiotácticas, con grupos vinilo en las ramas de la cadena principal.

### **2.2.2. PRODUCCIÓN DE 1,3-BUTADIENO.**

El desarrollo de la producción comercial del butadieno ha sido paralelo al de la industria petroquímica global. El butadieno se ha producido de muchas maneras desde su descubrimiento mediante la pirólisis de varios compuestos orgánicos. Solo por mencionar tales procesos, tenemos:

- I.** A partir de acetileno o etanol, ambos via butanodiol (1,3- y 1,4-) como intermediarios.
- II.** Deshidrogenación de n-butano, bajo presión de vacío (5-11 psi) y temperaturas de 535-650 °C en un lecho catalítico fijo.
- III.** Oxideshidrogenación de n-butenos, en presencia de vapor en altas concentraciones, por debajo de 600 °C y de 5 a 15 psi

Sin embargo, a nivel global, la importancia de estos procesos ha decaído substancialmente debido a la creciente producción de butadieno a partir de fuentes del petróleo. Actualmente es obtenido como subproducto en el cracking con vapor de corrientes de hidrocarburos utilizadas para producir etileno.

- IV.** El cracking con vapor es una compleja reacción de pirólisis altamente endotérmica. Durante este proceso, una corriente de alimentación de hidrocarburo es calentada hasta aproximadamente 800 °C y 5 psi durante menos de un segundo, que es el tiempo en el cual se rompen los enlaces C-C y C-H.

El resultado es una mezcla de olefinas, aromáticos, alquitrán y gases, que son enfriados y separados en fracciones de C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, etc. La fracción de C<sub>4</sub> contiene butadieno, isobutileno, 1-buteno, 2-buteno y otras especies minoritarias; la separación de dichos compuestos se logra principalmente mediante destilación extractiva. Generalmente, las corrientes de alimentación más pesadas son las que producen mayores cantidades de butadieno como subproducto.

### 2.2.3. USOS Y DATOS DE MERCADO DEL 1,3-BUTADIENO.

Como ya se mencionó anteriormente, el uso principal del butadieno es en la producción de polímeros, que incluye SBR, BR, ABS, SBL y NR. De estos productos, el que más monómero consume es el SBR, con un 32 % de la producción total; en la tabla 4 se presentan los porcentajes de consumo de los productos restantes

TABLA 2.4. USOS PRINCIPALES DEL BUTADIENO\*\*.

USO FINAL	% DEL BUTADIENO TOTAL
Elastómeros Sintéticos	63.3
Hule de Butadieno-Estireno (SBR)	32
Polibutadieno	23
Policloropreno (Neopreno)	5.6
Hule de Nitrilo (NR)	2.7
Polímeros y Resinas	15.7
Acilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	4.7
Copolímero de estireno-butadieno (látex)	11
Otros químicos	21
Adiponitrilo	13
Otros	8

NOTA: Los datos reportados son del mercado de E. U. en 1989.

En la tabla 2.4 se menciona otro uso importante del butadieno, que es en la fabricación de adiponitrilo,  $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ , un precursor para la producción del nylon-6,6. Algunos de los otros productos que representan el 8% del butadieno total son: etiliden-norboneno (ENB), sulfolano, *t*-1,4-hexadieno,  $\alpha$ -,  $\omega$ -diolefinas, cloropreno y butilenglicol.

Además, en la tabla 2.5 se reportan los datos estadísticos del mercado de este hidrocarburo, tanto la producción como el consumo en México (de 1990 a 1995)

TAHLA 2.5. CIFRAS DE MERCADO DEL BUTADIENO EN MÉXICO<sup>2</sup>.

AÑO	1990	1991	1992	1993	1994	1995
PRODUCCION	20,562	10,620	31,218	24,000	27,000	21,583
IMPORTACION	71,480	59,505	62,056	65,774	63,179	82,211
EXPORTACION	0	0	0	0	2,000	0
CAP. APARENTE	92,042	70,125	93,274	89,774	88,179	103,794
INCREMENTO C.A.	-16.9	-23.3	33	-3.8	-1.8	17.7
CAP. INSTALADA	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000

NOTA: Las cifras están reportadas en toneladas, excepto el Incremento en la Capacidad Instalada.

Debido a que la mayor parte del butadieno se extrae del cracking con vapor, su economía es muy sensible a la selección de la materia prima, a las condiciones de operación y la demanda de los productos, finalmente, el suministro de butadieno (al igual que su precio) está influenciado fuertemente por la demanda de etileno, que es el producto principal del cracking.

Actualmente se advierte una tendencia mundial de aumento en la producción de butadieno, lo que daría como resultado un suministro más que eficiente para cubrir la demanda mundial de polímeros y otros productos derivados. Lo anterior significa que existe un excedente en el suministro de dicho hidrocarburo, sin embargo, esto no representa problema alguno, ya que las mismas plantas productoras pueden recircularlo como materia prima para la síntesis de etileno y adicionalmente se puede impulsar el desarrollo o el incremento en la producción de otros compuestos derivados del butadieno, entre los que se encuentra el butilenglicol.

### 2.3. ÁCIDO ACÉTICO<sup>®</sup>.

Este ácido orgánico es un líquido incoloro, corrosivo, con un característico olor muy penetrante e irritante y posee propiedades corrosivas de riesgo. Se encuentra en el océano, en los campos petroleros, en la lluvia, y a muy bajas concentraciones en fluidos de plantas y animales. La fermentación de frutas y jugos vegetales produce soluciones de ácido acético diluidas del 2 al 12%, llamadas generalmente vinagre. Fue a partir de éste que se descubrió el ácido acético, y los primeros estudios científicos de que se tiene registro fueron realizados por Teophrastus Paracelsus (372-287 A.C.) acerca de sus propiedades y uso en la manufactura de plomo blanco; uno de los estudios finales acerca de su naturaleza fue realizado por Kolbe en 1847, quien lo preparó por primera vez a partir de sus elementos.

#### 2.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO.

Las propiedades comunes de este compuesto se presentan en la siguiente tabla

TABLA 2.6. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO<sup>®</sup>.

Fórmula Molecular	CH <sub>3</sub> COOH	Viscosidad (líquido), cP, a	
Número de Registro CAS	[64-19-7]	20 °C	11.83
Punto de congelamiento (°C)	16.64	25 °C	10.97
Punto de Ebullición (°C) a 1 atm	117.9	40 °C	8.18
Temperatura Crítica (°C)	321.6	Calor Esp (vap) a 124°C, J/(g K)	5.029
Presión Crítica (atm)	571.1	Calor Esp (sol) a -173°C, J/(g K)	0.837
Índice de Refracción $n_{D}^{20}$	1.3696	Calor de Formación, gas, (KJ/mol)	-432.25
Tensión Sup. a 20°C (dyn/cm)	27.57	Calor de Formación, liq. (KJ/mol)	-484.5
Densidad (líquido), en g/mL a:		Calor de fusión (J/g)	207.1
20 °C	1.049	Calor de vaporización (J/g) a T <sub>ev</sub>	394.5
25 °C	1.043	Límite inf. de inflamabilidad (°C)	40
30 °C	1.038	Límite inf. de flam. a 100°C (%vol)	5.4
47 °C	1.019	Punto de Flama (°C)	57
67 °C	0.996	Temperatura de autoignición (°C)	465
87 °C	0.973	Conduct. Térmica a 20°C (W/m K)	0.158

Aunque la masa molecular del ácido acético es 60.06, ésta varía con la temperatura y la presencia de otras sustancias con las que se asocia. A presiones bajo el punto de saturación y en el rango de temperatura de 25 a 120 °C, el vapor es descrito como una mezcla de dos gases en equilibrio



La dimerización explica muchas anomalías aparentes encontradas en sus ecuación de estado, funciones termodinámicas, propiedades de transporte, etc. Otra reacción en equilibrio que afecta la naturaleza física del ácido acético es la reacción consigo mismo para formar anhídrido acético y agua, que ocurre en el punto de ebullición y produce aproximadamente 42 mmol/l. de anhídrido. Otras propiedades químicas importantes del ácido acético se indican a continuación.

#### 2.3.1.1. Propiedades ácido-base.

El ácido acético se disocia en agua con un  $\text{pK}_a = 4.76$  a 25 °C. Es un ácido de fuerza media que puede ser utilizado para análisis de bases demasiado débiles para ser detectadas en agua. Neutraliza rápidamente los hidróxidos comunes de los metales alcalinos y alcalinotérreos para formar los correspondientes acetatos. Asimismo, puede aceptar protones de ácidos más fuertes como sulfúrico y nítrico. Otros ácidos adquieren propiedades superácidas en soluciones de ácido acético, por lo que son muy útiles como catalizadores para la esterificación de olefinas y alcoholes.

#### 2.3.1.2. Reacciones de descomposición.

Cuando el ácido acético puro es destilado, se forman cantidades mínimas de anhídrido acético, el equilibrio de esta reacción es alcanzado después de 7 horas de ebullición, pero con trazas de catalizadores ácidos el equilibrio se alcanza en 20 min.

La termólisis del ácido acético ocurre a 442 °C y 1 atmósfera, formando por mecanismos paralelos metano y CO<sub>2</sub> o acetona y agua. La descomposición fotoquímica produce metano, dióxido de carbono y varios radicales libres que tienen complejas rutas de formación; los mismos productos parecen ser generados mediante impactos con electrones y rayos gamma.

### 2.3.1.3. Reacciones de acetoxilación.

Los alcoholes pueden ser esterificados sin catalizador utilizando un gran exceso de ácido acético, por medio de la reacción:



La rapidez de reacción se incrementa al utilizar agentes enlazantes como hexano, benceno, tolueno o ciclohexano, dependiendo del alcohol reaccionante, para remover el agua formada.

La acetoxilación catalítica de alcoholes requiere el uso de algún ácido inorgánico, tal como perclórico, fosfórico, sulfúrico o alguno orgánico fuerte, como el bencensulfónico. También se pueden utilizar ciertas resinas de intercambio iónico, pero muchas veces tienden a descomponerse en el ácido acético caliente.

Las olefinas reaccionan con anhídrido acético para producir ésteres, frecuentemente de alcoholes secundarios o terciarios, por ejemplo, el propileno da acetato de isopropilo, el isobutileno da acetato de ter-butilo, etc. También se sabe que pequeñas cantidades de agua pueden inhibir la reacción.

Los ésteres insaturados se pueden preparar mediante un proceso combinado de oxidación y esterificación en presencia de catalizadores de metales nobles. El acetato de vinilo se produce a partir de etileno, oxígeno y ácido acético sobre Pd-Li; el butadieno, el propileno, el benceno y otros numerosos hidrocarburos insaturados reaccionan de la misma manera, sin embargo, al variar las condiciones de operación o los catalizadores, es posible formar diacetatos de los correspondientes glicoles. Un ejemplo es el paso intermedio para la obtención de butilenglicol a partir de butadieno, en el que se produce diacetato de butano a partir de butadieno y el diacetato de etilenglicol a partir de etileno.

### 2.3.2. PRODUCCIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO.

La producción comercial del ácido acético fue revolucionada en la década de 1978-1988, por lo que la oxidación catalítica en fase líquida de naftas y butanos ha decaído precipitadamente. Los nuevos procesos que han desplazado comercialmente al anteriormente mencionado son:

- a) La carbonilación del metanol, que representa el 50% de la producción mundial,
- b) La oxidación de acetaldehído, con un 30% de la producción mundial, y
- c) La oxidación en fase líquida de hidrocarburos ligeros, con un 10%.

Comparativamente, pequeñas cantidades de este ácido orgánico son generadas a través de otros procesos como son la oxidación en fase líquida de butano, la oxidación directa de etanol y a partir de gas de síntesis, los cuales en conjunto cubren el 10 % restante. Adicionalmente, existen procesos (no considerados como de producción) en los que son reutilizadas industrialmente grandes cantidades de ácido acético, como la producción de acetato de celulosa, la de alcohol polivinílico y en la producción de aspirinas.

### 2.3.3. USOS Y CIFRAS DE MERCADO DEL ÁCIDO ACÉTICO<sup>RD</sup>.

La importancia que posee el ácido acético en los procesos orgánicos es comparable a la del ácido sulfúrico en las industrias químicas minerales y sus variaciones controlan la industria.

La aplicación más extensa de este ácido orgánico es como reactivo esencial en procesos industriales importantes y como materia prima para la manufactura de una gran cantidad de productos comerciales, por ejemplo

- Acetato de vinilo, que se utiliza para producir emulsiones resinosas de látex para pinturas, adhesivos, recubrimientos para papel y agentes para acabados textiles.
- Ácido tereftálico, en donde el ácido acético se utiliza como solvente.
- Anhídrido acético, utilizado para producir fibras de acetato de celulosa, filtros para cigarrillos y plásticos celulósicos
- Resinas acetálicas, que representan una industria creciente con un sin número de aplicaciones: accesorios para automóviles, cuerpos para computadoras, equipo especializado para transportar y contener alimentos, bombas, tuberías, válvulas, envases y contenedores de todo tipo, plumas, juguetes, etc
- Productos varios, como acetato de celulosa, alcohol polivinílico, acetatos de todo tipo, aspirinas, etc

Por lo que respecta a la producción en México<sup>9</sup>, ésta registró un incremento de 144,130 ton en 1990 a 225,242 ton en 1995, lo que refleja un aumento en la capacidad de producción de artículos derivados del ácido, como acetato de vinilo, acetato de celulosa y anhídrido acético. En el país existen dos empresas productoras de ácido acético: Celanese

Mexicana e Industrias Monfel y las cifras de mercado a nivel nacional se presentan en la tabla 2.7.

TABLA 2.7. CIFRAS DE MERCADO DEL ÁCIDO ACÉTICO<sup>1</sup>.

AÑO	1990	1991	1992	1993	1994	1995
PRODUCCION	144,130	198,024	190,322	174,030	189,640	225,242
IMPORTACION	7,794	4,314	962	3,495	1,157	485
EXPORTACION	8543	45404	18,624	8114	15,895	15540
CAP. APARENTE	143,381	156,934	172,660	169,411	174,902	210,187
INCREMENTO. C.A.	1.6	9.5	10	-1.9	3.2	20.2
CAP. INSTALADA	202,000	202,000	202,000	202,000	228,000	228,000

NOTA: Las cifras están reportadas en toneladas, excepto el incremento en la Capacidad Instalada.

Como se puede apreciar en la tabla 2.7, la capacidad aparente nacional para el ácido acético ha ido en aumento desde principios de la década, lo que representa el incremento en su demanda, tanto industrial como comercial para la gran cantidad de los artículos mencionados anteriormente.

#### 2.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.

Debido a que en el trabajo experimental se desarrollarán varios tipos de reacciones, es necesario presentar los mecanismos teóricos mediante los cuales se llevarán a cabo las reacciones en cuestión.

Los mecanismos descritos siguen el orden de las reacciones que constituyen el proceso global para la obtención del butanodiol.

## 2.4.1. MECANISMO PARA LA ACETOXILACIÓN DEL BUTADIENO.

### 2.4.1.1. Radicales Libres<sup>10a, 11a</sup>.

El término radical libre designa cualquier átomo, o grupo de átomos, que tienen un número impar de electrones. Ya que el número de electrones es impar, los electrones en un radical libre no pueden estar todos apareados. Aunque un radical libre ordinario no tiene carga positiva o negativa, constituye una especie altamente reactiva a causa del electrón no apareado. Un radical libre se encuentra, por lo general, como un intermediario de reacción de alta energía, no aislable

Un compuesto intermediario tiene un tiempo de vida finito, mientras que un intermediario no. En el estado de transición, las moléculas experimentan ruptura y formación de enlaces. En un intermediario no hay ni ruptura ni formación de enlaces.

La acumulación de átomos en las estructuras se llama impedimento estérico. Cuando hay grupos grandes en un espacio pequeño, las repulsiones entre los grupos son fuertes y, por lo tanto, la energía del sistema es alta.

Por lo general, simbolizamos un radical libre como un único punto, que representa el electrón no apareado. La forma de simbolizarse se observa en la figura 2.4.

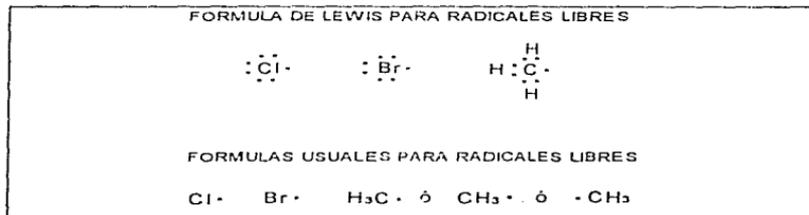


FIGURA 2.4. EJEMPLOS DE REPRESENTACIÓN DE RADICALES LIBRES.

El mecanismo de una reacción por radicales libres se considera como una serie gradual de reacciones:

1. Reacción de iniciación de los radicales libres.
2. Reacción de propagación de los radicales libres.
3. Terminación de la reacción de radicales libres.

### I. Iniciación.

Como el término lo indica, el paso de iniciación es la formación inicial de radicales libres. En el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno, el paso de iniciación puede darse por la ruptura homolítica de enlaces O-H u O-O, ambas reacciones y sus respectivas energías de reacción se presentan en la figura 2.5.

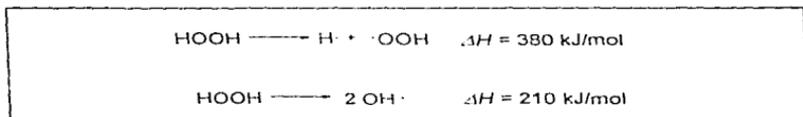


FIGURA 2.5. DESCOMPOSICIÓN DEL PEROXIDO DE HIDROGENO

La primera reacción predomina en descomposición en fase vapor sin catalizador reacciones iniciadas fotoquímicamente. En reacciones catalizadas y especialmente en solución, la naturaleza de los reactivos determina cual reacción predomina.

### II. Propagación.

Después de su formación, el radical libre hidroxilo inicia una serie de reacciones en las que se forman nuevos radicales libres. Estas reacciones se llaman colectivamente, pasos

de propagación de la reacción por radicales libres. En efecto, la formación inicial de unos cuantos radicales libres lleva a la propagación de nuevos radicales libres en una reacción que se perpetua a sí misma, llamada reacción en cadena.

En el caso de la mezcla de acético con peróxido, se pueden seguir dos rutas de reacción. La primera, de descomposición del  $H_2O_2$ , se presenta cuando el peróxido es atacado por el hidroxilo y se forma un radical libre peróxido ( $\cdot OOH$ ), el cual a su vez formará un hidroxilo mediante el mismo mecanismo de ataque al peróxido de hidrógeno.

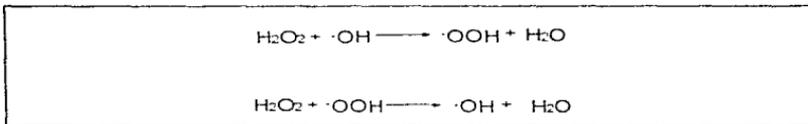


FIGURA 2.6. REACCIONES DE PROPAGACIÓN PARA LA DESCOMPOSICIÓN DEL  $H_2O_2$ .

En la segunda ruta, el radical libre hidroxilo sustrae un átomo de hidrógeno del ácido acético, para formar el radical libre acetóxi y agua. El radical formado es también reactivo, por lo que puede sustraer un átomo de hidrógeno del  $H_2O_2$  y generar otro radical libre.

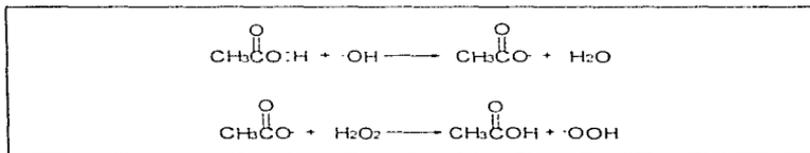


FIGURA 2.7. REACCIONES DE PROPAGACIÓN PARA LA MEZCLA ÁCIDO ACÉTICO- $H_2O_2$ .

En este paso también se generó la especie  $\cdot OOH$ , que puede sustraer un átomo de hidrógeno de otra molécula de peróxido y comenzar de nuevo la secuencia de la propagación.

En teoría, el proceso podría continuar indefinidamente, ya que un radical libre HO· origina una reacción y produce un radical  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ , el que a su vez produce un radical  $\text{HOO}\cdot$ . Sin embargo, es de imaginar, que la reacción no continúa indefinidamente. El número de ciclos (es decir, el número de veces que se pasa a través de las etapas de propagación), se llama longitud de la cadena. La longitud de la cadena de una reacción por radicales libres depende parcialmente de las energías de los radicales libres que intervienen en la propagación.

### III. Terminación.

El ciclo de propagación se rompe por las reacciones de terminación. Cualquier reacción, que lleva a la destrucción de radicales libres o a la formación de radicales libres estables, no reactivos, puede terminar el ciclo de propagación de radicales libres.

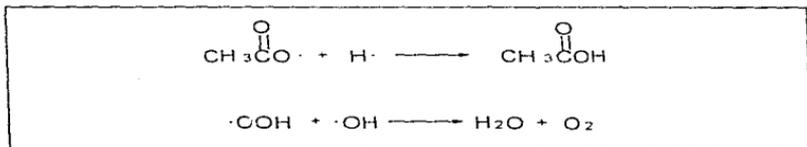


FIGURA 2.8. REACCIONES DE TERMINACIÓN PARA LA MEZCLA ÁCIDO ACÉTICO- $\text{H}_2\text{O}_2$ .

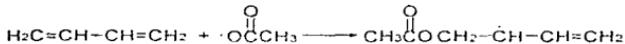
#### 2.4.1.2. Adición electrofílica del ácido acético al 1,3-butadieno<sup>11b</sup>.

Como ya se mencionó anteriormente, para la primera reacción se utiliza el agente oxidante que es generador de radicales libres e iniciador de la reacción. Los pasos propuestos para la acetoxilación se describen a continuación:

1. La especie HO· generado por la descomposición del peróxido de hidrógeno, reacciona con el ácido acético para formar el radical libre acetóxi, de la forma:



2. El radical libre formado anteriormente se adiciona al butadieno, con la posterior formación de un radical alílico



El resultado se debe a que cuando el enlace  $\pi$  (rico en electrones) del 1,3-butadieno se rompe, es posible la formación de dos intermediarios carbonílicos: un radical primario y uno alílico secundario. Dado que un radical alílico se encuentra estabilizado por resonancia, éste se forma preferentemente en vez de uno primario, que es mucho menos estable. Las formas resonantes del radical alílico se presentan en la figura 2.9.



FIGURA 2.9. DOS FORMAS RESONANTES DE UN RADICAL ALÍLICO.

3. Cuando el radical alílico se encuentra con otro radical acetóxi-, es posible que se complete la reacción de adición electrofílica. El ataque puede ocurrir en el carbono 2 o

4, puesto que ambos carecen de un electrón para completar su octeto y el resultado es una mezcla de productos de adición 1,4 y 1,2.

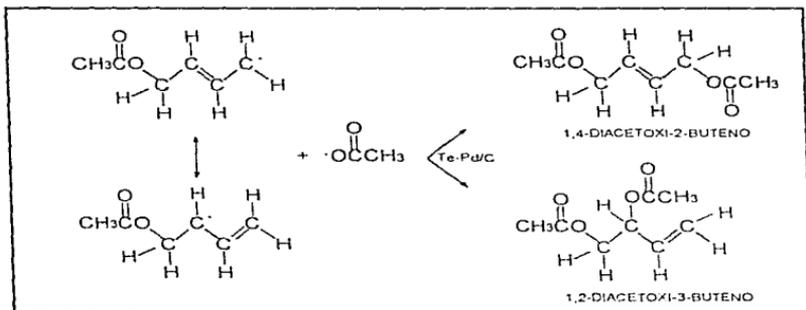
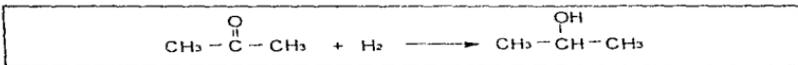


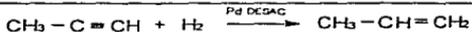
FIGURA 2.10. FORMAS DE ADICIÓN 1,4- Y 1,2- DEL ÁCIDO ACÉTICO AL BUTADIENO.

#### 2.4.2. MECANISMO PARA LA HIDROGENACIÓN (CATALÍTICA)<sup>10b</sup>.

La hidrogenación catalítica con hidrógeno gaseoso a un alqueno o a un alquino es una reducción del compuesto insaturado. La reacción es general para alquenos, alquinos y otros compuestos con enlaces pi ( $\pi$ ).



Para hidrogenar un alquino a alqueno sin llegar a alcano se emplea un catalizador envenenado (es decir, un catalizador que este parcialmente desactivado).



El mecanismo general para una hidrogenación catalítica se observa en la figura 2.11 y se puede describir en cuatro pasos.

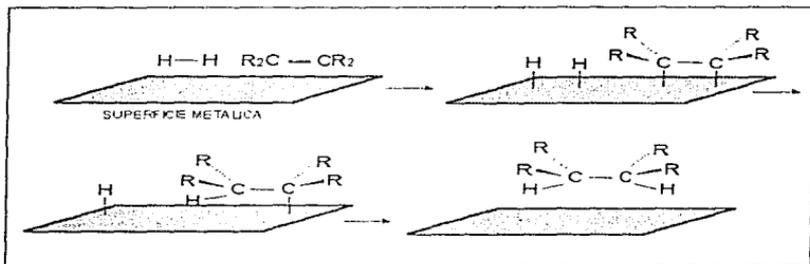


FIGURA 2.11. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.

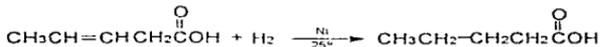
1. Inicialmente se adsorben las moléculas de hidrógeno sobre la superficie metálica.
2. Se rompen los enlaces sigma del  $\text{H}_2$  y se forman enlaces metal-hidrógeno.
3. El alqueno también se adsorbe sobre la superficie metálica y se forma un complejo mediante la superposición de orbitales vacíos del metal con el orbital  $\pi$  lleno del compuesto insaturado.
4. La molécula de alqueno se mueve alrededor de la superficie hasta que choca con un átomo de hidrógeno enlazado al metal, llevándose a cabo la reacción y se desprende del metal como producto hidrogenado.

El efecto global del catalizador es suministrar una superficie sobre la cual la reacción pueda ocurrir y debilitar los enlaces de  $H_2$  y del alqueno.

El enlace  $\pi$  de un grupo carbonilo se puede hidrogenar catalíticamente al igual que el de un alqueno. Los alquenos se pueden hidrogenar a baja presión y a temperatura ambiente; para hidrogenar un grupo carbonilo se requiere de calor y presión.

Si en una estructura determinada están presentes un doble enlace y un grupo carbonilo, el doble enlace se puede hidrogenar, permaneciendo intacto el grupo carbonilo, o bien, se pueden hidrogenar ambos. Sin embargo, no se puede hidrogenar el grupo carbonilo independientemente del doble enlace. Si se desea reducir el grupo carbonilo respetando el doble enlace, el método de elección de reducción es utilizar un hidruro metálico.

A. Se reduce  $C=C$  pero no  $C=O$ .

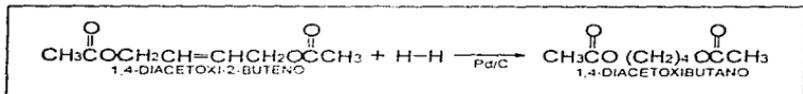


B. Se reduce  $C=C$  y  $C=O$ .



En la presente investigación se pretende realizar la hidrogenación (catalítica) del diacetato de buteno, obtenido en la etapa de adición descrita con anterioridad. La etapa de hidrogenación parece ser muy sencilla, ya que solo se trata de lograr la saturación de la única ligadura doble que posee el compuesto carboxílico mencionado. Esto nos lleva a que

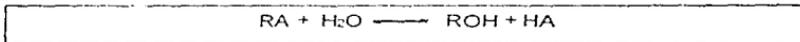
la reacción se realiza exactamente por el mecanismo del tipo A, en el que se reduce el doble enlace, pero no el grupo carbonilo y se puede expresar como:



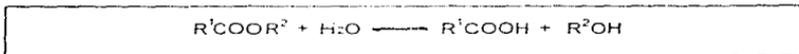
En la figura 2.11 también se puede observar que la hidrogenación posee una estereoquímica *syn*, ya que los dos átomos de hidrógeno se unen al doble enlace a partir de la superficie del catalizador, es decir, se unen desde el mismo lado.

#### 2.4.3. MECANISMO PARA LA HIDRÓLISIS<sup>11c</sup>.

La hidrólisis es una reacción característica de los ésteres para la obtención de alcoholes, fenoles y ácidos, de acuerdo a la ecuación:



En donde R es un grupo hidrocarburo y A es un grupo aniónico de un ácido orgánico. Para ésteres de ácidos carboxílicos, la reacción puede presentarse como:



Donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser el mismo o diferentes radicales. La reacción en el sentido opuesto constituye el método general para la preparación de ésteres.

La hidrólisis puede ser catalizada por ácidos o por bases. Para la mayoría de los ésteres sólo dos rutas de reacción son importantes, ambas involucran un intermediario tetraédrico y reacciones de adición-eliminación.

### 2.4.3.1. Hidrólisis ácida.

Este tipo de reacción da como resultado una mezcla en equilibrio de éster, alcohol y ácido carboxílico libre. La reacción solo puede ser completa mediante la remoción del alcohol o el ácido formados. Los ésteres son poco solubles en agua y la rapidez de reacción en ácidos diluidos es muy baja, por lo que algunas veces se utilizan agentes emulsificantes como ácido oléico sulfonado o compuestos aromáticos sulfonados para facilitar la reacción.

La hidrólisis ácida se da por un mecanismo de adición nucleofílica, como se muestra en la figura 2.12, después de la cual se describen los pasos elementales.

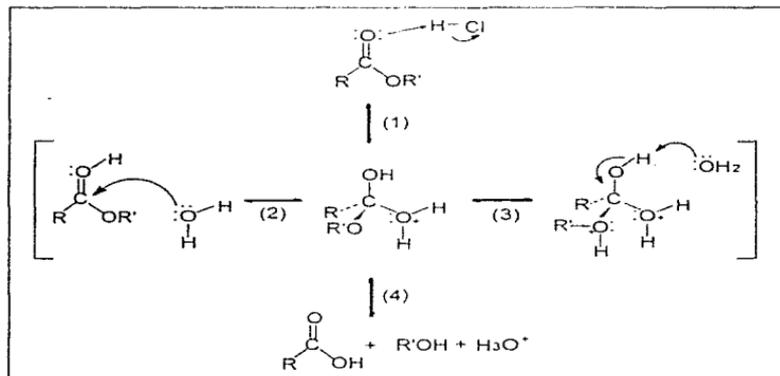


FIGURA 2.12. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDRÓLISIS ÁCIDA.

1. El éster es activado por la protonación del grupo carbonilo.
2. El agua realiza un ataque nucleofílico hacia el carbono central para generar el intermediario tetraédrico.
3. La transferencia de un protón hacia el agua convierte el OR' en un buen grupo saliente.
4. La transferencia del par electrónico hacia el carbono central genera la expulsión del alcohol y el ácido carboxílico libre como producto, regenerando el catalizador ácido.

#### 2.4.3.2. Hidrólisis básica.

La hidrólisis de ésteres en soluciones básicas se llama saponificación. También ocurre por vía de sustitución nucleofílica y se puede describir en cuatro pasos.

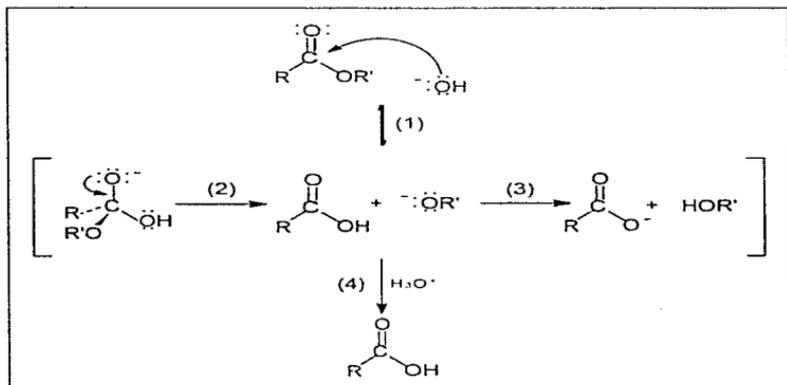


FIGURA 2.13. ESQUEMA GENERAL DE LA HIDRÓLISIS BÁSICA.

1. La adición nucleofílica del ión hidróxido al grupo carbonilo del éster produce el intermediario alcoxi tetraédrico.
2. La eliminación del ión alcoxi genera el ácido carboxílico.
3. El ión alcóxido sustrae el protón ácido del ácido carboxílico y produce un ión carboxilato.
4. La protonación del ión carboxilato por adición de ácido mineral acuoso produce el ácido carboxílico libre.

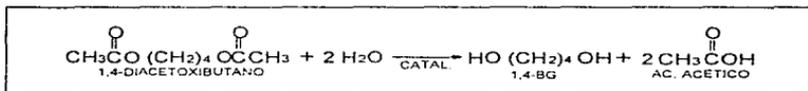
Las reacciones de hidrólisis que involucren intermediarios tetraédricos están sujetas a efectos estéricos y electrónicos. Los sustituyentes receptores de electrones facilitan la hidrólisis básica, mientras que las especies donadoras de electrones y voluminosas la retardan.

Los efectos estéricos en la hidrólisis ácida son similares a los de la básica, pero los efectos electrónicos son mucho menos importantes. Además, las altas temperaturas también pueden acelerar la reacción.

El uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores ofrece distintas ventajas sobre los métodos convencionales. Las más ampliamente usadas se pueden utilizar como catalizadores sólidos y son, en general, las resinas sulfonadas fuertemente ácidas que se presentan en forma de comprimidos de copolímeros de estireno, etilvinilbenceno y divinilbenceno.

Con el marco de este fundamento teórico, la hidrólisis del diacetato de butano se realizará con la resina de intercambio iónico Amberlyst-15, con la que ya se han obtenido

Con el marco de este fundamento teórico, la hidrólisis del diacetato de butano se realizará con la resina de intercambio iónico Amberlyst-15, con la que ya se han obtenido resultados satisfactorios en reacciones similares en el laboratorio E-212. En caso de que no se obtengan resultados satisfactorios, se implementará la hidrólisis ácida, por lo que se considerará que la reacción seguirá un mecanismo similar al presentado en la figura 2.12. La reacción condensada es la siguiente.



## **CAPÍTULO 3**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo se mostrarán los trabajos experimentales realizados en la investigación, para la determinación de las condiciones de reacción de las tres reacciones involucradas en la ruta elegida para la obtención del butanodiol. Se hará la descripción de las técnicas y el proceso seguido para determinar los parámetros dominantes en cada etapa de reacción, separación y análisis.

La metodología establecida está basada en los medios con los que se contaba y en los resultados que se iban obteniendo parcialmente, ya que estos influenciaron en gran medida el desarrollo de la investigación, las modificaciones necesarias a los equipos, la forma de controlar las reacciones y los resultados finales.

Además, se presentan algunos cálculos teóricos de presiones de vapor, calores de formación de productos y reactivos, calores de reacción y energías libres para calcular las constantes de reacción.

#### **3.1. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE LAS REACCIONES.**

Inicialmente se investigó la presión de vapor del butadieno en función de la temperatura. Debido a que en condiciones normales está en fase gaseosa, a temperaturas más altas su presión es mucho más alta y en este caso es necesario prever la presión (teórica) que se alcance dentro del reactor cuando exista butadieno en él. Esto se debe realizar para

tener un margen de seguridad en cuanto al manejo de dicho dieno. En la tabla 3.1 se reportan los datos de equilibrio P-T

TABLA 3.1. PRESIÓN DE VAPOR DEL BUTADIENO.

P <sup>o</sup> (mmHg)	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
T (°C)	-102.8	-87.6	-79.7	-71	-61.3	-55.1	-46.8	-33.9	-19.3	-4.5
T (K)	170.35	185.55	193.45	202.15	211.85	218.05	226.35	239.25	253.85	268.65
1/T x 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	5.8703	5.3894	5.1693	4.9468	4.7203	4.5861	4.4179	4.1797	3.9393	3.7223
Ln(P <sup>o</sup> )	0	1.6094	2.3026	2.9957	3.6889	4.0943	4.6052	5.2983	5.9915	6.6333

Con los datos de la tabla 3.1 se obtiene una ecuación lineal de la presión de vapor (en mmHg) del butadieno en función de la temperatura (en K) :

$$\ln P^{\circ}_{\text{DUT}} = 18.1209577 - 3067.441973 (1/T)$$

la cual presenta un coeficiente de correlación  $r = 0.999611$ . Esto permite calcular la presión a diferentes temperaturas con un orden de error muy pequeño (aproximadamente del 0.4 %)

Posteriormente, se procedió a realizar algunos cálculos teóricos de las propiedades termodinámicas de los reactivos y productos de cada reacción, con el objeto de tener ciertos parámetros iniciales que ayudarán a analizar los resultados obtenidos en la experimentación. Las memorias de cálculo y los métodos utilizados se reportan en el Apéndice C, al final del trabajo, mientras que los resultados de las propiedades para cada compuesto se presentan en la tabla 3.2.

Asimismo, a partir de los resultados de la tabla 3.2 (propiedades termodinámicas por compuesto), se obtiene la tabla 3.3, en la que se reportan los valores de  $\Delta H_r^T$ ,  $\Delta S_r^T$ ,  $\Delta G_r^T$  y las constantes de reacción,  $K_r$ , para las tres reacciones del tren de síntesis, a sus respectivas temperaturas de reacción. Ambas tablas se presentan en la siguiente página

TABLA 3.2. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE PRODUCTOS Y REACTIVOS.

COMPUESTO	$\Delta H_f^{298}$	$\Delta H_f^{333}$ (kcal/mol)	$\Delta H_f^{353}$	$S_f^{298}$	$S_f^{333}$ (kcal/mol K)	$S_f^{353}$	$C_p$ (kcal/mol K)
BUTADIENO	26.08	26.845	27.283	0.06798	0.07041	0.07168	0.02187
AC.ACÉTICO	-45.2	-44.73	-44.462	0.03519	0.03668	0.03746	0.01342
DIACET. DE BUTENO	-87.02	-85.345	-84.388	0.08632	0.09163	0.09442	0.04785
HIDRÓGENO	0	0.2414	0.3795	0.03121	0.03198	0.03238	0.008895
DIACET. DE BUTANO	-116.5	-114.703	-113.677	0.10882	0.11452	0.11751	0.05133
AGUA	-68.317	-67.687	-67.327	0.01058	0.01257	0.01363	0.018
1,4-BG	-29.1	-25.243	-24.763	0.03844	0.04116	0.04269	0.02429

Las constantes termodinámicas para cada reacción presentadas en la tabla 3.3 tienen las mismas unidades de los valores presentados en la tabla 3.2, excepto la constante de reacción, que es adimensional

TABLA 3.3. CONSTANTES TERMODINÁMICAS PARA CADA REACCIÓN.

CONSTANTES	ACÉTOXILACIÓN	HIDROGENACIÓN	HIDRÓLISIS
$\Delta H_r^{333}$	-22.73	-29.599	135.374
$\Delta H_r^{353}$	-22.747	-29.669	134.654
$\Delta S_r^{333}$	-0.05214	-0.00909	-0.02514
$\Delta S_r^{353}$	-0.05218	-0.00928	-0.02726
$\Delta G_r^{333}$	-5.3874	-26.5724	143.7456
$\Delta G_r^{353}$	-4.3275	-26.3891	144.2768
$K_r^{333}$	$3.3338 \times 10^3$	$2.76111 \times 10^{17}$	$4.4782 \times 10^{15}$
$K_r^{353}$	$4.7802 \times 10^2$	$2.18487 \times 10^{16}$	$4.6534 \times 10^{17}$

Finalmente, en base a las proporciones molares utilizadas experimentalmente en cada reacción, se han calculado avances de reacción teóricos al equilibrio ( $\epsilon$ ) y composiciones al equilibrio ( $x_i$ ) a las distintas temperaturas utilizadas. El método para calcularlos también se describe en el apéndice C.

### 3.2. EQUIPO Y METODOLOGÍA UTILIZADOS EXPERIMENTALMENTE.

Se planeó realizar las tres reacciones en un reactor tipo Batch, de acero inoxidable, con capacidad de 600 mL y una tapa del mismo material. La tapa roscada tiene soldados los conductos de entrada y salida de gases con sus respectivas válvulas, también cuenta con un manómetro para el registro de la presión interna, un termopozo para colocar el indicador de temperatura y las conexiones para la entrada y salida del serpentín de enfriamiento, que se utiliza para regular la temperatura del reactor. Este se representa esquemáticamente en la figura 3.1.

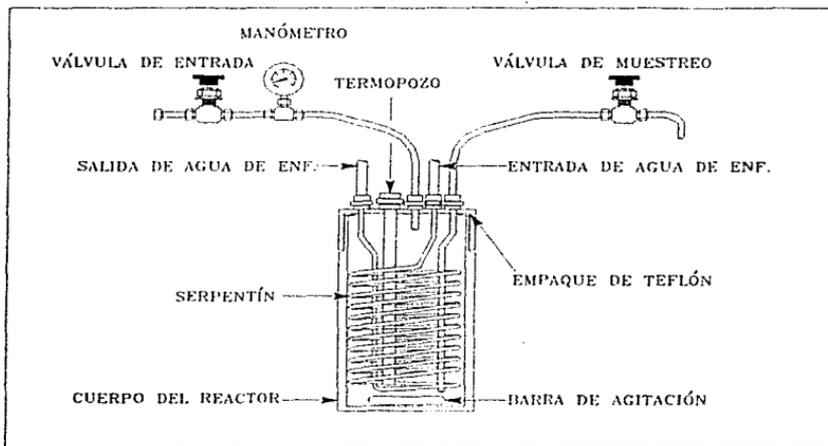


FIGURA 3.1. REACTOR DE ACERO INOXIDABLE UTILIZADO PARA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE 1,4-BG.

La metodología seguida en el desarrollo experimental se puede resumir y describir en varias técnicas generales aplicables a los tres tipos de reacción. Las variaciones que se presenten en cada caso se mencionarán oportunamente.

### 3.2.1. Técnica para el desarrollo de las reacciones.

En esta sección se pretende dar a conocer los pasos seguidos durante el trabajo de laboratorio para la conclusión de las reacciones. En principio, la técnica está basada en tecnologías desarrolladas previamente, pero durante el proceso experimental se fueron estableciendo las modificaciones y la relevancia del control de una u otra variable.

1. Se miden y pesan (en recipientes adecuados para ello) las cantidades indicadas de reactivos y catalizadores que se van a utilizar en cada reacción de que se trate.
2. Se instala el equipo de calentamiento: una mantilla de forma cilíndrica, que rodea al reactor, un controlador para la mantilla (reostato) y sus respectivas conexiones. También se instala el equipo de agitación, que consta de la Parrilla de agitación magnética, la barra de agitación que va dentro del reactor y las conexiones correspondientes.
3. Se cargan al reactor los reactivos, el catalizador y el agitador magnético, se cierra y se aprieta con los manuales que se adaptan a la tapa. En caso de que se necesite presionar el reactor, se conecta el tanque del gas inerte o de reacción que se requiera a la válvula de alimentación del reactor y se alimenta hasta alcanzar la presión deseada.
4. Se coloca el reactor en el equipo de calentamiento y agitación, los cuales previamente se habían conectado.

5. Se inicia el control de la presión y temperatura interna del reactor, regulando el calentamiento con el reóstato y las válvulas, ya sea de purga o de alimentación. En caso necesario también se utiliza el serpentín de enfriamiento.
6. Transcurrido el tiempo necesario con un buen control de las condiciones de la reacción, se detiene el calentamiento y se continúa con la agitación hasta que se enfríe la mezcla.

### **3.2.2 Técnicas de separación y purificación de las mezclas de reacción.**

Al concluir las reacciones es necesario obtener la mejor separación posible de la mezcla resultante. Este paso se lleva a cabo con el objeto de tener el menor número de compuestos en las fracciones separadas de productos y reactivos sobrantes para facilitar los análisis correspondientes.

1. Se depresiona el reactor y se le quita la tapa en una campana de extracción, para evitar el contacto con los vapores producidos y se descarga la mezcla resultante, registrando la masa total
2. Se filtra la mezcla de reacción para separar el catalizador y se registra la masa recuperada de éste.
3. En caso de que exista más de una fase, se decanta la mezcla en un embudo de separación, esperando el tiempo que sea necesario para lograr la operación.
4. Se continúa con una destilación para separar los distintos compuestos por sus puntos de ebullición. La destilación puede tener dos modalidades: a presión atmosférica, o a presión reducida (vacío), cuando se producen compuestos muy pesados, generalmente ésteres.

5. De las destilaciones, generalmente se recuperaba ácido acético no reaccionado, por lo que se consideraron como recirculaciones. Del mismo modo, los catalizadores recuperados se reutilizaron

### 3.2.3. Técnica de análisis de los productos.

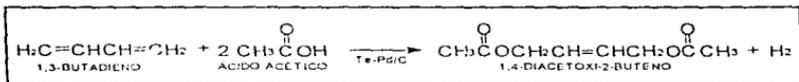
Como ya se había mencionado anteriormente, es imprescindible la realización de análisis (cromatográficos en este caso) de las mezclas de reacción, finales y a distintos tiempos para establecer la evolución de las mismas. A todas las muestras se les dio el tratamiento siguiente:

1. Inicialmente, los análisis se realizaron durante la reacción, al final de la misma y después de la separación de las mezclas, con el propósito de determinar la evolución y resultados de las reacciones. Todas las muestras obtenidas se analizaron por cromatografía de gases con detector de IR
2. Las muestras tomadas durante la reacción se obtuvieron colocando un pequeño vial en la válvula de muestreo, abriéndola y permitiendo que se deposite una pequeña cantidad de la mezcla
3. Una vez concluida la reacción, se tomaron las muestras finales y se analizaron saliendo del reactor para determinar la proporción en la que se obtienen los productos y la cantidad de reactivos que no reaccionaron. Después del proceso de separación también se hicieron análisis de las fracciones separadas, para determinar su pureza.
4. Los análisis de las muestras obtenidas en las reacciones se realizaron con un cromatógrafo de gases Hewlett Packard con detector de infrarrojo, modelo 5890, serie II.

5. La interpretación de los cromatogramas e identificación de los compuestos obtenidos resultó bastante útil en la búsqueda de los factores y condiciones de reacción que se debían modificar para la obtención de mejores resultados, ya que en base a la diversidad de las especies resultantes y a la proporción en la que se presentaron, se formularon distintas hipótesis acerca de los posibles mecanismos de reacción y las variables que se necesitaban controlar.

### 3.3. REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.

Como ya se mencionó en los antecedentes teóricos, esta es la primera y menos estudiada reacción en el proceso de producción de butilenglicol. No se tienen registros precisos de la cinética y poco acerca de las condiciones óptimas de reacción, es por ello que esta reacción representa el paso controlante en el proceso global. Se puede representar esquemáticamente como sigue



Las condiciones de operación son una presión de 70 kgf/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 60 °C, sin llegar al límite de 80 °C, utilizando un catalizador de Te-Pd/C.

En esta reacción se utiliza oxígeno del aire como iniciador de la misma, sin embargo, en la presente investigación se utilizó peróxido de hidrógeno como promotor para la formación de radicales libres, ya que la presencia de oxígeno con butadieno y calor representa una reacción con alto riesgo de explosión. Otra modificación que se hizo es en cuanto al catalizador, ya que no fue posible obtener un catalizador bifuncional (Te-Pd/C) y se utilizó uno de Pd/C.

Al principio se cargaron el ácido acético, el peróxido de hidrógeno, el catalizador y se coloca la barra de agitación. Posteriormente se pusieron a enfriar en un congelador hasta alcanzar la temperatura que se alcance en él (aproximadamente -20 °C), con el objeto de evitar una gran diferencia de temperaturas y que se evapore el butadieno al adicionarlo.

El butadieno está contenido a presión en unas balas de acero (que se mantienen dentro del mismo congelador), de donde se extra mediante una conexión a la válvula de las balas, se pesa en una probeta previamente enfriada, se agrega a la mezcla en el reactor y se cierra para iniciar la reacción.

Se realizaron dieciséis reacciones de este tipo. Las tres primeras reacciones no tuvieron resultados muy satisfactorios, debido a que fueron los primeros intentos para determinar las condiciones experimentales de reacción, mientras que las restantes arrojaron resultados más aceptables. En la tabla 3.4 se resumen los resultados de la acetoxilaciones.

TABLA 3.4. REACCIONES DE ACETOXILACIÓN REALIZADAS.

REACC.	BUTADIENO		ACIDO ACETICO		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	CATALIZ (g)	TIEMPO DE REAC.(h)	TEMP.MAX. (°C)	PRES.MAX (kg/cm <sup>2</sup> )
	(g)	(gmol)	(g)	(gmol)					
1	78.1	1.44	214.4	3.51	0	14.7	3:30	95	10
2	78.1	1.44	214.4	3.51	9	14.7	4:00	105	3
3	80.7	1.49	214.5	3.51	25.7	14.7	2:20	153	23
4	80.7	1.49	214.5	3.51	25.7	14.7	4:10	90	8.5
5	24.6	0.45	214.5	3.51	25.7	14.7	5:50	71	5.8
6	80.3	1.48	215.5	3.53	28	14.7	3:30	78	Atm
7	65.8	1.22	172	2.82	20.6	11.8	4:00	62	Atm
8	58.4	1.08	172	2.82	20.6	11.8*	3:30	64	Atm
9	71.6	1.32	172	2.82	20.6	11.8*	4:00	83	Atm
10	60.5	1.12	172	2.82	26.8	11.9*	7:30	68	Atm
11	42.4	0.78	172	2.82	20.6	11.8*	5:20	65	Atm
12	146.3	2.70	172	2.82	20.6	11.8*	6:00	65	Atm
13	110.6	2.04	172	2.82	20.6	11.8*	10:10	77	Atm
14	64.3	1.19	183	3.00	30.5	11.8*	16:00	92	20
15	65	1.20	214.5	3.51	30.1	14.7*	6:00	75	26
16	58	1.07	122.1	2.00	83.2	18	1:00	115*	420*

En las primeras reacciones se presentaron muchas dificultades, por lo que se discutirán por separado.

### **3.3.1. Acetoxilaciones realizadas en el reactor batch de acero inoxidable.**

**Batch 1.** Este primer batch fue para probar la técnica y las condiciones de reacción reportadas en la última revisión bibliográfica. Se tuvieron dificultades al realizar la carga del reactor, debido a que fue la primera vez que se manipuló el butadieno a tan bajas temperaturas. Se trató de evitar su evaporación ( $T_{eb} = -4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ya que inicialmente se cargó el ácido acético a temperatura ambiente, pero al entrar en contacto con el butadieno éste se evaporó en gran cantidad.

Dos condiciones parecen haber afectado a esta primera reacción: en primer término no se presionó el reactor con algún gas inerte y no se adicionó peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ya que no estaba reportado en la técnica anterior

El tiempo de reacción utilizado fue de 3.5 horas (el reportado en la técnica es de 4 horas), ya que la presión se mantuvo en  $10\text{ kg/cm}^2$  durante más de 2 horas y se supuso que no había reacción. La temperatura tuvo muy poco control, por lo que la mezcla de reacción fue una mezcla líquida y polibutadieno, la mezcla líquida no fue destilada y los análisis cromatográficos dieron como resultado un alto contenido de ácido acético y una cantidad mínima de subproductos (0.2% de ésteres).

**Batch 2.** En este caso sí se utilizó peróxido de hidrógeno como iniciador de la reacción y se cargaron los reactivos en el siguiente orden: catalizador, ácido acético y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Una vez cargado el reactor, se enfrió a una temperatura de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adicionando posteriormente el butadieno. Ya cerrado el reactor se comenzó a suministrarle calor para incrementar su temperatura.

Sin embargo, por tener poco control del reóstato, la temperatura aumentó hasta un máximo de 105 °C y la presión se mantuvo en niveles muy bajos (entre 1 y 3 kg/cm<sup>2</sup>), además de que se percibió un fuerte olor a butadieno, por lo que seguramente había una fuga en el reactor (la cual se detectó posteriormente en el serpentín). La reacción fue detenida y se procedió a descargar el reactor para revisarlo y hacerle las reparaciones correspondientes.

Nuevamente se obtuvo polibutadieno y una mezcla líquida. Después de separar la mezcla, se destiló a presión atmosférica y a los cortes resultantes se les hizo análisis cromatográficos: los dos primeros cortes contenían 99% de ácido acético, el siguiente tuvo 70% del mismo compuesto, 20% del éster alílico del ácido acético y un gran número de otros compuestos, el último corte presentó un 35% del mismo éster, 47% de ácido acético y el resto de subproductos.

**Batch 3.** La forma de cargar al reactor fue la misma que en el batch anterior y se procedió a incrementar la temperatura de igual manera. Sin embargo, al pasar de 80 °C, se presentó un disparo en la temperatura y por consiguiente en la presión, alcanzando los valores máximos reportados en la tabla de los resultados experimentales. Posteriormente, se detuvo el calentamiento y se esperó a que se enfriara el reactor y la presión se mantuviera constante, para poder decir que ya no existía reacción alguna.

La mezcla de reacción líquida también fue destilada y los dos primeros cortes contenían en su mayoría ácido acético con un 98%. El corte tres también presentó exceso de ácido acético con un 91%, además de tener 6% de diversos productos. El cuarto corte tenía un 65% del mismo ácido y 32% del resto de los subproductos. Finalmente, en los fondos se encontró solo 18% de ácido acético y el resto de subproductos (aproximadamente siete diferentes).

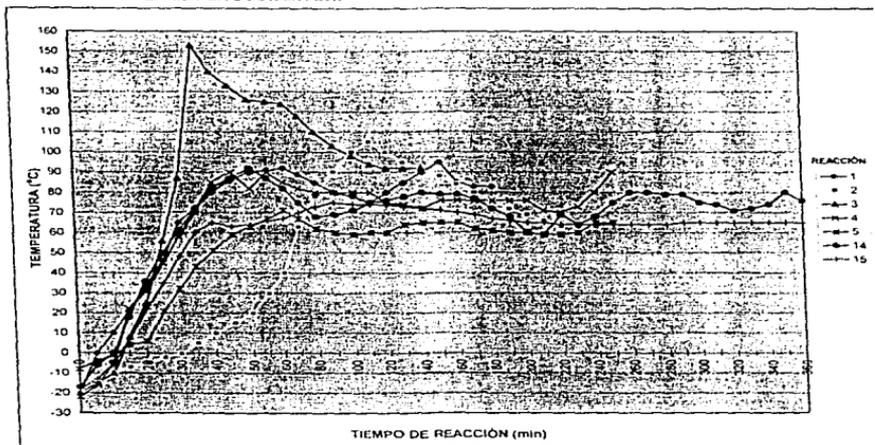
Por los resultados obtenidos en esta tercera reacción, se llegó a la conclusión de que existe un límite en la temperatura de reacción, ya que se presentó una exotermicidad al

pasar de los 80 °C. Ésto se traduce en una reacción descontrolada y produce una gran cantidad de compuestos, por lo que se debe evitar llegar a tal temperatura.

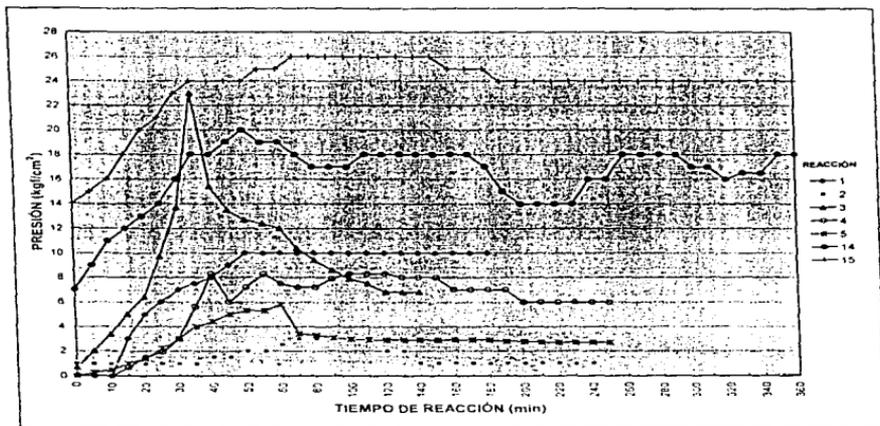
Adicionalmente, a dicha temperatura, la velocidad de descomposición del  $H_2O_2$  es muy alta, por lo que los radicales libres formados reaccionan descontroladamente y se produce una gran cantidad de subproductos no deseados, como lo demostraron los cromatogramas del apéndice B.

Para tener una mejor apreciación de este resultado (y otros que se discuten más adelante), se presentan las gráficas 3.1 y 3.2, en las que se observa la temperatura y la presión en función del tiempo para las reacciones que se realizaron en el reactor de acero inoxidable.

GRÁFICA 3.1. PERFIL DE TEMPERATURA DE LAS REACCIONES DE ACETONILACIÓN REALIZADAS EN EL REACTOR BATCH.



GRÁFICA 3.2. PERFIL DE PRESIÓN DE LAS REACCIONES DE ACETONILACIÓN REALIZADAS EN EL REACTOR BATCH.



**Batch 4 y 5.** La carga y el seguimiento fueron los mismos que en la ocasión anterior. Se intentó controlar eficientemente la temperatura, dando un rango de 10 °C antes de la temperatura límite establecida en el batch 3 (80 °C).

Se tienen análisis cromatográficos de las muestras tomadas durante las reacciones (de hecho, los muestreos de la evolución de la reacción se realizaron a partir del segundo batch) y se presentan en el **apéndice B**. En la cuarta reacción se verifica la presencia del 1,4-diacetoxibuteno a partir de los 10 minutos de reacción con un pequeño porcentaje y conforme avanzó la reacción dicha proporción se incrementó hasta un 5% a los 40 minutos (los porcentajes reportados son % de área).

En la reacción número 5 se utilizaron solo 24.6 g de butadieno, debido a que dicho reactivo se terminó. Consecuentemente, se tuvo la necesidad de solicitarlo a diversas empresas privadas y gubernamentales, obteniendo resultados poco favorables; sin embargo, a través de PEMEX se obtuvieron muestras del reactivo, que fue traído de la Refinería Francisco I. Madero, en Cd. Madero, Tamps.

Durante este periodo de tiempo, necesario para conseguir la materia prima faltante, se analizó detenidamente la técnica que se había estado siguiendo hasta el momento para realizar las reacciones, los métodos de separación, los análisis cromatográficos, la conversión del butadieno y la selectividad hacia el diacetato de buteno. Se observó la presencia de demasiados subproductos, muchas pérdidas de butadieno y una gran dificultad para separar la mezcla resultante, por lo que se pensó en otras técnicas para llevar a cabo las reacciones.

### **3.3.2. Acetoxilaciones realizadas a presión atmosférica en reactor semicontinuo.**

La decisión de cambiar la técnica se tomó por dos razones principales: la primera es que se comprobó que en las reacciones anteriores se polimerizaba cierta cantidad de butadieno, posiblemente por el contacto con el metal y la segunda es que al momento de vaciar el butadieno en el reactor, se presentaba una separación tipo flash (a pesar de estar a temperaturas similares), con lo que se tenían grandes pérdidas de butadieno sin reaccionar, por escape y polimerización.

Cuando se tuvo el nuevo butadieno, se intentó evitar los problemas que se tenían al trabajar con el reactor de acero a presión e implementar un nuevo sistema con el material y el equipo disponibles en el laboratorio. Se establecieron dos puntos básicos:

Utilizar un reactor de vidrio, que contenga la mezcla de ácido acético,  $H_2O_2$  y el catalizador, con agitación y a la temperatura de la reacción, aproximadamente 60 °C.

- Lograr una adición controlada del butadieno líquido a la mezcla de reacción, utilizando un embudo de adición.

El reactor se encontraría abierto a la atmósfera para evitar que se presionara el sistema por la presión de vapor generada por el butadieno.

Sin embargo, al implementar esta técnica (en la acetoxilación 6) se siguieron teniendo muchas pérdidas de butadieno líquido (por la diferencia de temperaturas de los reactivos: la mezcla a 60 °C y el butadieno a -18 °C), además de la dificultad de mantener el butadieno por debajo de su punto de ebullición en el embudo de adición. Hacia falta un sistema eficiente de enfriamiento alrededor del contenedor.

De los resultados anteriormente mencionados también se dedujo que el parámetro más importante que se buscaba controlar era el tener una mejor distribución y mezclado entre el butadieno y la mezcla de reacción, por lo que se pensó en adicionarlo de otra manera: en fase gas y por medio de burbujeo. Consecuentemente, y como se observa en la tabla 3.4, en las reacciones 6 a 13 se manejó presión atmosférica (585 mmHg), ya que se tenía una salida por donde pudiera escapar el butadieno no reaccionado.

En dichas acetoxilaciones se utilizó un reactor cilíndrico de vidrio con una capacidad de 250 mL y una relación longitud/diámetro grande ( $L/D=30/4=7.5$ ) para aumentar el tiempo de contacto de la mezcla líquida con el butadieno gaseoso, que tenía que subir a través de la columna hidrostática constituida por la mezcla de radicales libres acetoxi y el catalizador de Pd. Este tercer método desarrollado consistió en los siguientes pasos.

- Se carga el ácido acético con el catalizador y una pequeña porción de peróxido de hidrógeno en el reactor.
- Se agita la mezcla permanentemente y se calienta hasta 60 °C con una resistencia colocada en espiral alrededor del reactor. La cantidad de energía que suministra la resistencia está controlada por un reóstato conectado a la misma.

- Se carga una pequeña cantidad de butadieno en un matraz previamente enfriado en el congelador. A este matraz se le coloca un tapón de hule con un orificio que tiene la conexión hacia el reactor.
- El matraz se debe conservar en un baño de hielo con cloruro de sodio, para evitar la evaporación descontrolada del hidrocarburo contenido en él.
- El butadieno se debe burbujear desde el fondo del reactor, para lograr un mayor tiempo de residencia del reactivo. La conexión que va del matraz hacia el reactor tiene colocado un rotámetro, con la intención de medir y controlar el flujo del gas, el cual puede ser continuado hasta agotar varias cargas del matraz, dependiendo de la evolución de la reacción y de la carga del ácido acético utilizada.
- El peróxido de hidrógeno se adiciona periódicamente, dependiendo también de la evolución de la reacción. Esto se puede determinar visualmente, ya que se presenta una variación en el color de la mezcla: es incolora antes de burbujear el butadieno, comienza a tomar un color verde pálido al adicionar el butadieno y llega hasta un tono verde amarillento.

En la parte superior del nuevo reactor se colocaron dos conexiones de vidrio tipo 'Y' en serie. En la salida de la primera conexión se colocó un tapón de hule con tres orificios, uno para el termómetro, otro para la bureta con la que se adiciono periódicamente  $H_2O_2$  y otro para la conexión de muestreos.

En la salida de la segunda 'Y' se conectó una columna de recuperación constituida por un refrigerante de rosario con un baño líquido (agua con hielo), para evitar el escape por ebullición de algún reactivo. En la otra salida se conectó el tubo flexible de PVC (con un DI= 4.1 mm y un DE= 6.8 mm) con el que se burbujea el butadieno hasta el fondo del reactor. El sistema descrito se presenta en la figura 3.2.

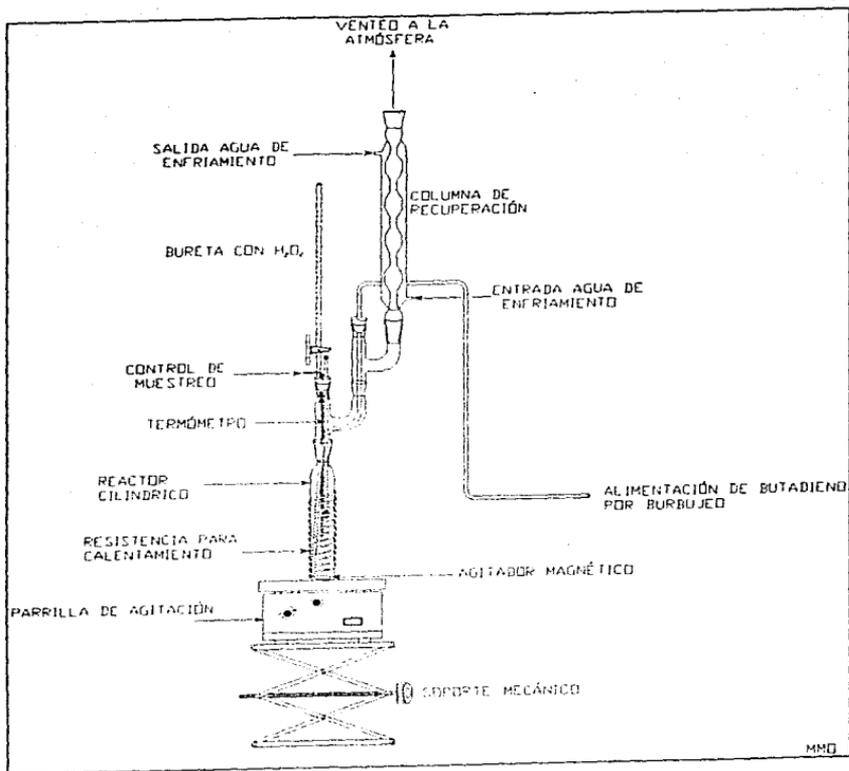


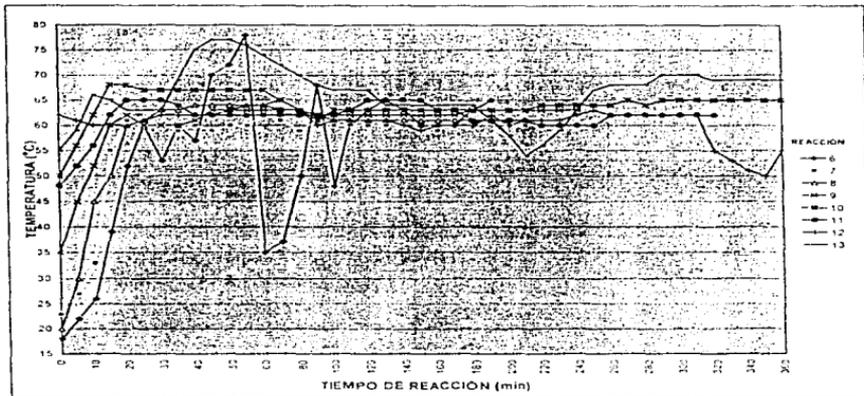
FIGURA 3.2. SISTEMA DE REACCIÓN SEMICONTINUO PARA LAS ACETOXILACIONES.

El hecho de burbujear el butadieno hace que este sistema de reacción tenga un carácter semicontinuo, lo que permite tener un mayor control de la dosificación del mismo, con lo que se evita la polimerización, la formación de un excesivo número de subproductos y se disminuyen en cierto grado las pérdidas por evaporación descontrolada de dicho reactivo.

Otro parámetro del que se tuvo mejor control con este sistema fue la temperatura de reacción, que presentó variaciones menores comparadas con las reacciones que se hicieron en el reactor batch y se mantuvo en un nivel más o menos constante.

En la gráfica 3.3 se muestra el perfil de temperatura de las reacciones 6 a 13 en función del tiempo de reacción. A causa de que el sistema se encontraba abierto a la atmósfera, su presión siempre fue la misma, por lo que no tendría caso presentar una gráfica similar a la 3.3, pero con la presión como variable en función del tiempo de reacción.

GRÁFICA 3.3. PERFIL DE TEMPERATURA DE LAS REACCIONES DE ACETONILACIÓN REALIZADAS EN EL REACTOR SEMICONTINUO.



En la tabla 3.4 también se observa que en las acetoxilaciones 8 a 15 las cantidades de catalizador tienen un asterisco, a continuación se explica porqué.

En el artículo de Tanabé<sup>4</sup> se explica la ruta de obtención del glicol vía acetoxilación, en la cual se dan las condiciones de operación de las tres reacciones. En este artículo se reporta como iniciador de la reacción una mezcla de  $O_2-N_2$  (aire) a presión, y como catalizador se utiliza uno de paladio soportado en carbón, pero que tuviera al menos otro metal promotor del paladio: antimonio, bismuto, telurio o selenio. Esto significa que es preferible utilizar un catalizador bifuncional y posiblemente a la falta de él se deba la baja selectividad de la reacción, por lo que se puede considerar como un aspecto determinante del proceso.

No se logró conseguir algún catalizador de este tipo, por lo que se optó por agregar a la mezcla de reacción una pequeña cantidad (equivalente a la cantidad de Pd que contenía el catalizador cargado) de algún metal del grupo mencionado anteriormente. En el laboratorio se cuenta con barras de distintos metales, entre ellos bismuto, por lo que el asterisco que está en algunos valores de la tabla 3.4 indica la presencia de este metal como promotor del paladio en la reacción. Al parecer, y como se observa en los resultados presentados en la tabla 3.5, el uso del bismuto incrementó el rendimiento de la reacción. Otro punto importante de mencionar es que en todas las reacciones se ha utilizado un catalizador granular con 0.5% de Pd soportado sobre carbón de coco, excepto en la acetoxilación 10, en la que se usó uno en polvo con 5% Pd.

Terminada cada reacción, se tomaron muestras y se analizaron. En dichas muestras se identificó el 1,4-diacetoxibuteno (la librería del cromatógrafo con detector de IR lo identifica como diacetato de butenodiol). Al mismo tiempo se observó que se tiene mayor selectividad y control en la reacción, evitándose la formación de muchos subproductos. Las proporciones con las que aparece el diacetato de buteno en las reacciones realizadas con el segundo sistema de reacción (reacciones 6 a 13) son.

TABLA 3.5. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS DE LAS ACETOXILACIONES.

ACETOX. No.	CANTIDAD FINAL DE MEZCLA (g)	% 1,4-D.BUTENO (CROMATOG.)	CANT. DE 1,4-DB EN LA MEZCLA (g)
6	225	11.07	24.91
7	184.1	10.97	20.19
8	185.8	9.74	18.07
9	180.6	10.84	19.57
10	219.1	10.44	22.87
11	189	7.56	14.29
12	186.7	17.81	33.25
13	187.4	16.6	31.11
14	255.7	45.97	117.54
15	257.3	20.21	52

Otro aspecto determinante en la efectividad del proceso de acetoxilación a presión atmosférica (que anteriormente sólo se había mencionado) es la distribución del butadieno gaseoso en la mezcla reaccionante. Al igual que se buscó mejorar las condiciones de reacción con los reactores utilizados, se tuvo la necesidad de buscar distintas maneras de llevar a cabo el proceso de burbujeo del butadieno.

En las reacciones 7 a 11 la distribución del butadieno gaseoso se realizó utilizando un burbujeador primario (que será llamado artesanal), fabricado manualmente con un dispositivo de plástico al que se le hicieron diversas perforaciones con un alfiler y el catalizador se encontraba disperso en la mezcla reaccionante. El rendimiento de diacetato obtenido en estas reacciones se reporta en la tabla 3.5 y se observa que es del orden del 10%, pero las cantidades de butadieno utilizado fueron relativamente grandes.

Con objeto de incrementar la eficiencia del burbujeo en las reacciones, se adquirió un filtro-burbujeador de cerámica con un tamaño de poro de 10 a 16  $\mu$ l, y se utilizó por primera vez en la acetoxilación 12. Adicionalmente se pensó en mantener el catalizador dentro de un empaque de forma cilíndrica, construido con malla de acero inoxidable y que dicho empaque estuviera suspendido dentro de la mezcla de reacción.

Con la primera modificación mencionada en el párrafo anterior, si se logra incrementar la eficiencia de la reacción, pero no ocurrió lo mismo con el cambio del empaque del catalizador. En la figura 3.3 se muestran los burbujeadores y el empaque de catalizador utilizados, la discusión acerca de las variaciones en los resultados se realiza posteriormente.



**FIGURA 3.3. DISPOSITIVOS PARA BURBUJEO Y EMPAQUE DE CATALIZADOR UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS PARA LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN ( LAS DIMENSIONES SE REPORTAN EN CM)**

En la reacción 12 se adicionaron inicialmente 110.5 g de butadieno con el burbujeador artesanal y el catalizador disperso en el reactor, con lo que se obtuvo 14.01% de 1,4-diacetoxi-2-buteno en la mezcla resultante. Posteriormente se colocó el burbujeador de cerámica, se introdujo al reactor y se burbujearon 11.8 g del gas, con lo que se presentó un efecto tipo "espuma" por las microburbujas generadas. La proporción del producto se elevó a 17.81%. Con lo anterior se obtienen la tabla 3.6 y la gráfica 3.4

TABLA 3.6. INFLUENCIA DEL BURBUJEADOR EN LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.

TIPO	CANT. DE BUTADIENO (g)	%1,4-DBUTENO EXPERIMENTAL	%1,4-DBUTENO TEÓRICO CON (A)	%1,4-DBUTENO TEÓRICO CON (M)
	0	0	0	0
ARTESANAL (A)	110.5	14.01	14.01	35.58
MICROPORO (M)	122.3	17.81	15.51	39.38
MICROPORO (M)	146.3	19.72	18.55	47.11

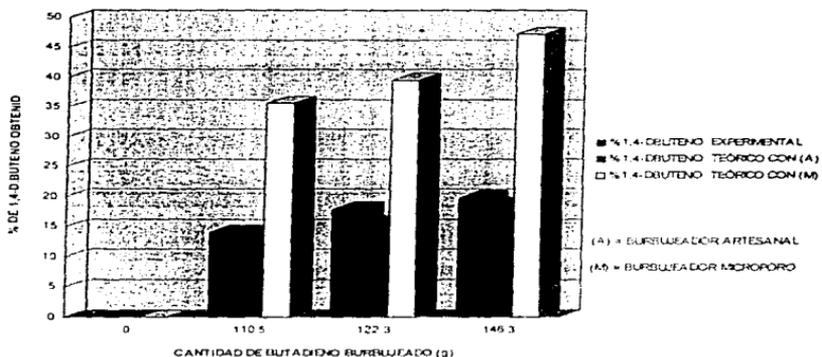
En la tabla 3.6 se reportan dos clases de resultados:

- Experimentales, de la cantidad de butadieno burbujeadado y del porcentaje del producto obtenido en los análisis cromatográficos.
- Teóricos, del porcentaje de diacetato de buteno que se obtendría en la reacción. Este cálculo se realizó en base a ajustes de los datos experimentales, suponiendo que desde el principio de la reacción se utilizó el burbujeadador artesanal (A) o el de microporo (M).

Debido a que la influencia del sistema de distribución del butadieno gaseoso parecía ser muy importante en la reacción de acetoxilación, se decidió representar gráficamente los resultados reportados en la tabla 3.6. Con ello se obtuvo la gráfica 3-4, que se presenta en la página siguiente.

En esta gráfica se puede observar que realmente existe gran diferencia en el rendimiento de diacetato de 2-buteno que se obtiene en la reacción al utilizar un burbujeadador y otro. Cabe señalar que el catalizador siempre estuvo disperso en la mezcla de reacción, lo que de cierta manera favorecía la retención del gas de reacción en la misma.

GRÁFICA 3.4. INFLUENCIA DEL BURBUJEADOR EN LA REACCIÓN DE ACETONILACIÓN.



En la acetoxilación 13 se implementó el empaque de malla de acero, por lo que todo el catalizador se encontraba empaquetado en el pequeño cilindro (que se presentó en la figura 3.3), por lo que la mezcla agitada de ácido acético y  $H_2O_2$  era incolora. El burbujeador (M) se encontraba debajo de dicho empaque, por lo que al salir las burbujas de butadieno tendrían que pasar por el lecho de catalizador.

Se comenzó a operar con ambos dispositivos, que se encontraban en la parte media-inferior del reactor y se adicionaron 20.3 g de butadieno. No se advirtió cambio aparente en el color de la mezcla (el producto es de color amarillo verdoso) ni el efecto de "espuma" observado en la reacción anterior. Por el contrario, se advirtió que las burbujas eran más grandes, escapaban rápidamente de la superficie del líquido y no parecía que pasaran a través del empaque de catalizador.

Las observaciones anteriores confirman la hipótesis de que el catalizador disperso en el líquido favorece la retención del gas dentro de la mezcla y se produce un mayor tiempo de contacto entre los reactivos y los centros activos del catalizador, por lo que se decidió liberar el catalizador en la mezcla reactiva

Las condiciones bajo las que se efectuó esta reacción y los posteriores análisis cromatográficos hacen de la misma una de las reacciones más representativas e interesantes, ya que fue posible establecer ecuaciones basadas en los datos experimentales de la rapidez de desaparición del ácido acético y de aparición del 1,4-diacetóbuteno en función del tiempo.

### 3.3.3. Resumen de resultados.

Como se mencionó anteriormente, la reacción trece arrojó resultados muy buenos, que se presentan en la tabla 3.7

TABLA 3.7. EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETOXILACION EN REACTOR SEMICONTINUO.

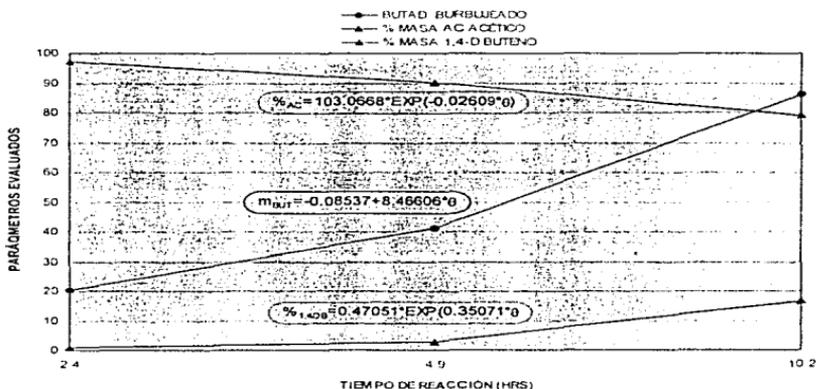
MUESTREO	TIEMPO DE REACCIÓN(HRS)	BUTADIENO BURBUJEADO (g)	% MASA AC.ACÉTICO	% MASA 1,4-D.BUTENO
1	2.4	20.3	97.24	1.06
2	4.9	41.3	90.11	2.74
3	10.2	86.3	79.15	16.6

Con los resultados de este batch de reacción, se realizaron ajustes de los datos de la masa de butadieno burbujeadado, el porcentaje de ácido acético en la mezcla reactiva y la proporción con la que aparece el diacetato de 2-buteno, los tres parámetros como una función del tiempo de reacción. Las ecuaciones obtenidas (en las que  $\theta_{rac}$  es el tiempo de reacción), se reportan en la tabla 3.8, mientras que las curvas resultantes se pueden observar en la gráfica 3.5.

TABLA 3.8. RESULTADOS FINALES DE LA REACCIÓN DE ACETONILACIÓN EN EL REACTOR SEMICONTINUO.

PARÁMETRO EVALUADO	ECUACIÓN TEÓRICA	r
MASA DE BUTADIENO UTILIZADO	$m_{BUT} = -0.08537 + 8.46606 \cdot (t_{REAC})$	0.9999
% MASA AC. ACÉTICO	$\%_{AC} = 103.0668 \cdot \text{EXP}(-0.02609 \cdot t_{REAC})$	0.9985
% MASA 1,4-D BUTENO	$\%_{1,4DB} = 0.47051 \cdot \text{EXP}(0.35071 \cdot t_{REAC})$	0.9996

GRÁFICA 3.5. EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETONILACIÓN EN REACTOR SEMICONTINUO.



Después de haber obtenido estas importantes ecuaciones de una típica reacción de acetoniación muy bien controlada a presión atmosférica y haber determinado las condiciones que arrojaran resultados bastante satisfactorios, se pensó en determinar las condiciones de la reacción utilizando nuevamente el reactor a presión, para no dejarlo como un intento fallido por cubrir un objetivo principal de la investigación.

Las reacciones 14, 15 y 16 se desarrollaron nuevamente en el reactor de acero inoxidable, pero con una ligera variación: no tenía serpentín de enfriamiento interno. Esto ocasionaba que el butadieno y la mezcla reactiva vertidos no tuvieran demasiado contacto con el metal del serpentín, con lo que posiblemente se disminuiría la polimerización del butadieno.

La técnica implementada fue la misma que en las primeras reacciones, pero poniendo sumo cuidado en los detalles como el lograr la más próxima similitud entre las temperaturas de los reactivos, la disminución del tiempo de carga y el orden apropiado en que se adicionaron los reactivos

El resumen de estas últimas reacciones ya se presentó en la tabla 3.4, los resultados obtenidos de los análisis cromatográficos respectivos también se presentan en la tabla 3.5. De ella se observa que los rendimientos obtenidos fueron muy altos (del 45.97% en la reacción 14 y del 20.21% en la reacción 15), principalmente en proporción al tiempo de reacción. La acetoxilación 14 resulto ser la más representativa, por lo que de ella se extrae la tabla 3.9

TABLA 3.9. EVOLUCION DE LA REACCION DE ACETONILACION EN REACTOR BATCH.

MUESTREO	TIEMPO DE REACCION(HRS)	% MASA AC.ACÉTICO	% MASA 1,4-D.BUTENO
1	4	73.53	23.38
2	6	55.55	29.27
3	12	62.31	35.77
4	16	52.42	45.97

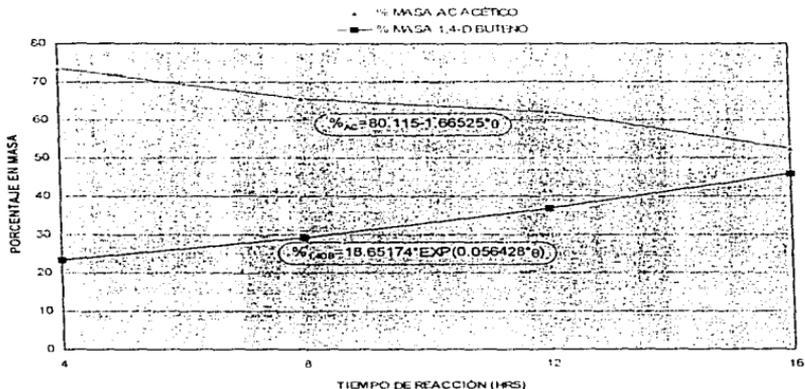
Al igual que en el sistema de reacción semicontinuo y a partir de las reacciones desarrolladas en el reactor batch, fue posible realizar ajustes de los datos experimentales en función del tiempo y así obtener ecuaciones que representaran la evolución de los parámetros propios de la reacción (en esta ecuaciones  $O_{max}$  también representa al tiempo de reacción).

A pesar de que los coeficientes de correlación no fueron tan buenos como en el caso del sistema semicontinuo, dichas ecuaciones se presentan en la tabla 3.10 y las curvas correspondientes en la gráfica 3.6.

TABLA 3.10. RESULTADOS FINALES DE LA REACCIÓN DE ACETONILACIÓN EN EL REACTOR BATCH.

PARÁMETRO EVALUADO	ECUACIÓN TEÓRICA	r
% MASA AC. ACÉTICO	$\%_{AC} = 80.115 - 1.66525 \cdot t_{REAC}$	0.9839
% MASA 1,4-D BUTENO	$\%_{1,4DB} = 18.65174 \cdot \text{EXP}(0.056428 \cdot t_{REAC})$	0.9999

GRÁFICA 3.6 EVOLUCIÓN DE LA REACCIÓN DE ACETONILACIÓN EN REACTOR BATCH.



En la tabla 3.5 se advierte que no se reportan resultados cromatográficos de la reacción 16. La causa de ello es que se presentó un accidente en este batch y la mezcla de reacción se perdió. En seguida se describe el incidente.

Las cantidades de los reactivos cargados si se presentan en la tabla 3.4. La forma de cargar los reactivos fue la misma que en las dos reacciones anteriores; el reactor se colocó dentro de una campana de extracción y la reacción se inició y parecía evolucionar como las anteriores. El registro de las variables de operación a controlar durante la reacción es el siguiente:

TABLA 3.11. DATOS DE LA HOJA DE CONTROL DE LA REACCIÓN 16.

TIEMPO (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
TEMP (°C)	-18	-11	-8	7	15	28	41	52	61	71	81	97
PRES (kg/cm <sup>2</sup> )	0	0	0	0	0	2	4	8	12	15	18	25
REOSTATO	80	80	80	80	80	80	80	0	0	0	0	0

A los 30 minutos fue detenido el calentamiento, ya que la temperatura iba en aumento y el calor suministrado hasta el momento parecía ser suficiente para llegar a los 80 °C. Sin embargo, a los 50 minutos se superó dicha temperatura y seguía aumentando, mientras que la presión presentaba el mismo comportamiento.

La última lectura se tomó a los 55 minutos. Inmediatamente después, se observó que el termómetro registraba 115 °C y en ese instante se produjo algo que parecía haber sido un fuerte corto eléctrico con un flamazo blanco, como el flash de una cámara fotográfica, pero en realidad había sido una explosión en una de las conexiones del reactor.

La carátula del manómetro voló en pedazos y éste quedó inservible (de hecho la explosión se produjo a través de este instrumento), el termómetro también quedó

destrozado, algunas conexiones del reactor se dañaron al grado de tener que cambiarlas y la mezcla reactiva quedó inservible. Afortunadamente no hubo daños personales, gracias a que la ventana del extractor estaba cerrada y el vidrio resistió el impacto de la carátula del manómetro. El análisis de las causas de la explosión arrojó resultados muy interesantes.

Se cargaron 1.07 mol de butadieno, 2 mol de ácido acético y 1.02 mol (63.3 g al 60%) de  $H_2O_2$ . La cantidad de este reactivo fue la carga más grande que se utilizó en toda la investigación, por lo que seguramente fue la causa del incidente y se decidió calcular la presión, la temperatura, el calor y la cantidad de oxígeno gaseoso generados por su descomposición.

Utilizando los datos experimentales con los que se contaba y con el modelo de gas ideal, se obtuvieron los siguientes resultados.

TABLA 19. ANÁLISIS OPERACIONAL DE LA REACCIÓN 16.

	VOL(L)	TULTIMA(K)	C <sub>BUT</sub>	C <sub>ACET</sub>	C <sub>H2O2</sub>	C <sub>H2O</sub>	C <sub>OXIG</sub>
INICIAL	0.48	383.16	1.07	2	1.02	1.58	0
FINAL	0.48	383.16	1.07	2	0	2.6	0.51
$\Delta H_{GENERADO} = 23.92 \text{ kcal.}$							
$P_{TGENERADA} = 420.42 \text{ kgf/cm}^2$							
$\% O_2/BUT_{GENERADO} = 47.66$							

Se advierte que fueron sobrepasados dos límites de seguridad de la reacción: la presión generada (el manómetro era de 280 kgf/cm<sup>2</sup>) y el límite máximo de la relación  $O_2$ /But para la combustión (11.5% vol), por lo que se demostró el alto riesgo que se tiene al exceder la cantidad de  $H_2O_2$  (u  $O_2$ ) empleado en la reacción.

Como comentario final sobre este incidente, es necesario mencionar que con motivo del mismo, se decidió colocar válvulas de seguridad a todos los reactores que se utilicen en investigaciones posteriores.

### 3.3.4. Separación de las mezclas resultantes de las acetoxilaciones.

Antes de poder realizar la segunda reacción, era necesario lograr la separación lo más eficiente posible de las mezclas de productos resultantes en las acetoxilaciones.

Como se mencionó anteriormente, se realizaron destilaciones, en principio a presión atmosférica, pero después fue necesario hacerlas a presión reducida (alcanzando incluso los -583 mmHg de presión manométrica). Sin embargo, generalmente era arrastrado ácido acético en los cortes subsecuentes a la separación del mismo.

En otras ocasiones fue necesario centrifugar las muestras que contenían altos porcentajes de diésteres, como ocurrió en las acetoxilaciones 6, 7, 9, 10 y 11, ya que presentaban partículas suspendidas de catalizador demasiado pequeñas para precipitar por gravedad (las mezclas resultantes en este caso se juntaron para hacer la hidrogenación 2)

Para la hidrogenación 3 se utilizaron las mezclas de las acetoxilaciones 12, 13, 14 y 15, que fueron separadas por un método distinto. Se pensó que los rastros de acético presente en las mezclas se podría eliminar por reacción con NaOH, para formar acetato de sodio y agua, pero al intentarlo se presentó la formación de 3 fases.

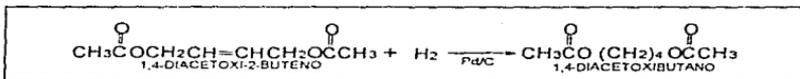
- a) un precipitado café oscuro,
- b) una fase acuosa muy turbia color marrón y
- c) una fase superior muy pequeña, lechosa, también color marrón.

El mismo color presente en las tres fases indicaba que no se logró la separación de todos los componentes, por lo que se realizaron pruebas de solubilidad y miscibilidad.

Al adicionar agua destilada a una muestra de la mezcla de diésteres, se advirtió la formación de dos fases: la orgánica, amarilla y viscosa, mientras que la acuosa era incolora. Con ello, se decidió separar los diésteres de buteno (inmiscibles en agua) por extracción del ácido acético, que si es miscible con el agua. Se logró un 57% de pureza del diacetato de buteno, el porcentaje restante era de monoésteres butílicos, propílicos y otros de cadena más larga, como heptílico y nonílico.

### 3.4. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

La reacción de hidrogenación se representa como:



Las condiciones teóricas bajo las que se operará en esta reacción son 60 °C de temperatura y una presión del sistema de 50 kgf/cm<sup>2</sup>. En este caso, también se utiliza un catalizador de Pd/C o un catalizador convencional para hidrogenación

#### 3.4.1. Desarrollo de las reacciones.

Se realizaron 3 reacciones de hidrogenación, cuyas condiciones iniciales de reacción se muestran en la tabla 3.13.

TABLA 3.13. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN REALIZADAS.

REACCIÓN No.	1	2	3
FECHA DE REALIZACIÓN	31/01/97	15 al 18/04/97	11 al 14/07/97
CANT. DE MEZCLA (g)	154.1	51.0	25.5
% DE 1,4-D.BUTENO	31	88	56.43
CANT. DE 1,4-DBUTENO (mol)	0.279 (47.77 g)	0.262 (44.9 g)	0.084(14.39 g)
CANT. DE CATALIZADOR (g)	5.7 (Pd/C 0.5 %)	5.1 (Ni Raney)	5.1 (Ni Raney)
PRESIÓN MÁXIMA (kgf/cm <sup>2</sup> )	60	98	80
TEMPERATURA MÁXIMA (°C)	83	172	185
CANT. H <sub>2</sub> CONSUMIDO (mol)	0.339 (0.678 g)	0.216 (0.432 g)	0.101 (0.202 g)
TIEMPO DE REACCIÓN (hrs)	4.5	10.83	7

Terminada la primera hidrogenación se destiló la mezcla resultante y se hicieron análisis cromatográficos a las fracciones obtenidas. Las condiciones de la destilación y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.14.

TABLA 3.14. RESULTADOS DE LA PRIMERA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

CORTE	TEMP. (°C)	CANT. (g)	% 1,4-D.BUTANO	CANT. 1,4-DB (g)
1	70-76	30.49	0	0
2	80-93	21.9	13.56	2.97
3	97-113	20.94	21.87	4.58
4	120-140	14.75	46.13	6.8
5	165-190	10.79	94.95	10.2
6	T>190	55.4	5	2.77
TOTAL	--	154.2	--	27.33

La segunda hidrogenación se realizó en 4 etapas y se resume en los siguientes puntos:

a) Inicialmente se intentó hidrogenar utilizando 0.51 g de Pd/C (en polvo) al 5%. La temperatura máxima fue de 170 °C y la presión máxima de 59 kg/cm<sup>2</sup>. Apparently no hubo reacción, por lo que se detuvo la reacción.

b) Se trató de hidrogenar la muestra utilizando ahora Ni Raney como catalizador (0.51 g). La  $T_{max} = 130$  °C y la  $P_{max} = 80$  kg/cm<sup>2</sup>. Al parecer tampoco hubo consumo de hidrógeno, ya que la presión no disminuyó

c) Se utilizaron 5.1 g de Pd/C (granular) al 0.5 % Tampoco se presentó disminución de la presión.

d) Posteriormente, al analizar las muestras se observaron resultados inesperados: la hidrogenación si se realizó con paladio al 0.5%, pero también se descubrió que hubo más conversión con el níquel

En base a los resultados de los análisis, se decidió hidrogenar dos veces más con Ni Raney, utilizando nuevo hidrógeno en cada una de ellas y se obtuvieron los rendimientos reportados en la tabla 3.15.

TABLA 3.15. RESULTADOS DE LA SEGUNDA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

TIPO DE CATALIZADOR	CANTIDAD (g)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	TIEMPO DE REACCIÓN	%1,4-D.BUTENO (REACTIVO)	%1,4-D.BUTANO (PRODUCTO)
Pd/C al 5%	0.51	170	59	3.20	83	0
Ni Raney	0.51	130	80	2.50	45.03	17.84
Pd/C al 0.5%	5.1	172	68	3.10	34.87	17.18
Ni Raney	2.55	135	72	3.30	38.52	48.25
Ni Raney	2.55	172	58	4.60	35.22	51.54

Como se puede apreciar, el catalizador de Pd en polvo no surtió efecto alguno, posiblemente por el tamaño de poro (que es muy pequeño), la extensión de la molécula de 1,4-diacetoxibuteno y/o por la posición *cis*- o *trans*- de la misma

El catalizador granular de Pd si presentó actividad (ya que la cantidad del diacetoxibuteno disminuyó), pero no hacia la producción del 1,4-diacetoxibutano (1,4-DB), ya que su proporción se mantuvo igual. Con los análisis cromatográficos se descubrió la

presencia de ésteres con más de ocho átomos de carbono y ésteres ramificados, por lo que posiblemente dicho catalizador sea promotor de otro tipo de reacciones, como las dimerizaciones. Por todo lo anterior, se decidió que el catalizador más viable resultó ser el níquel Raney

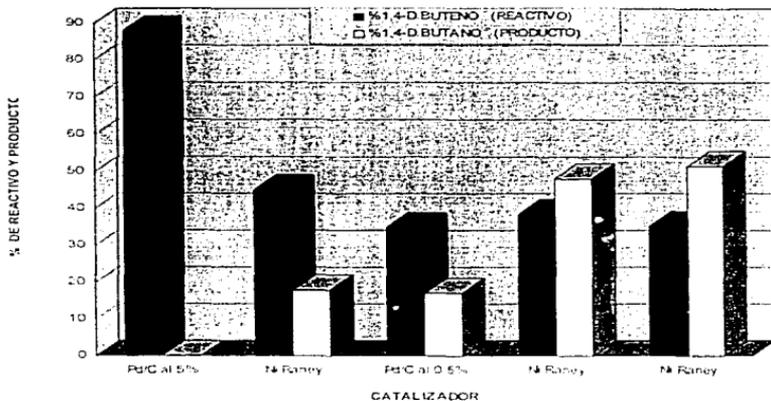
Es pertinente mencionar que después de concluida cada hidrogenación también se calculó la cantidad de hidrógeno que se había consumido durante el desarrollo de la reacción. Estos cálculos se realizaron haciendo un seguimiento del registro de la presión y la temperatura del reactor de volumen conocido. Con tales datos se puede determinar la cantidad de moles del gas presente (se utilizó el modelo de gas ideal) en el reactor a cada tiempo registrado

Se establecieron estados iniciales y finales del sistema, por lo que fue posible obtener diferencias entre las moles de hidrógeno iniciales y finales. Tal diferencia representa el consumo de dicho gas. El consumo de hidrógeno para cada reacción se reportó en la tabla 3.13.

Como resultado final de la segunda hidrogenación, se construyó la gráfica 3.7, en la que se puede observar que el catalizador más efectivo fue el Ni Raney, ya que se con el mismo se obtuvo un 51% de 1,4-DB. Cabe mencionar que el cromatógrafo identifica este compuesto como *diacetato de 1,4-butanodio*. Dicho cromatograma se presenta en la figura B.5 del apéndice B y la gráfica 3.7 en la siguiente página.

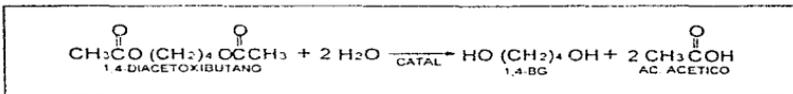
Para la tercera reacción de hidrogenación se utilizaron las mezclas de las acetoxilaciones 12 a 15. Se repitieron las condiciones utilizadas en la segunda hidrogenación, presentándose también consumo de  $H_2$  a presiones superiores a  $55 \text{ kg/cm}^2$ . El contenido de diacetato de buteno en la mezcla inicial era del 56.43 % (0.08406 moles) y se logró obtener un 50.37% de 1,4-diacetoxibutano (0.07416 moles) en la mezcla final, lo que indica un alto rendimiento obtenido del 88.3 % (en base al diacetato de buteno inicial). Después de separar las mezclas se prosiguió con la reacción de hidrólisis

GRÁFICA 3.7 EFECTO DEL CATALIZADOR EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.



### 3.5. REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.

Al igual que en la hidrogenación, también se realizaron tres reacciones de este tipo. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En este caso la temperatura utilizada es aproximadamente 60 °C y la presión que tenga el sistema a tal temperatura.

Para estas reacciones se utilizaron las fracciones de las destilaciones después de la hidrogenación que presentaron los mayores porcentajes del compuesto que se desea hidrolizar, agua en exceso y como catalizador Amberlyst-15, que es una resina de intercambio iónico. Se hicieron 3 reacciones de hidrólisis, cada una con dos o más etapas de reacción, dependiendo de los resultados parciales de cada una de ellas.

TABLA 3.16. REACCIONES DE LA HIDRÓLISIS REALIZADAS.

REACCIÓN	1		2				3	
	A	B	A	B	C	D	A	B
FECHA	13/02/97	25/02/97	6/5/97	7/5/97	8/5/97	9/5/97	16/07/97	17/07/97
CANT. DE MEZCLA (g)	68.38	55	18.6	18.6	18.6	18.6	21.1	21
% 1,4-DIACETOXIBUTANO	17.72	17.72	51.54	32.99	28.53	0.872	50.37	10.85
CANTIDAD (g)	12.12	9.75	9.59	6.14	5.31	0.16	10.63	2.28
(mol)	0.0700	0.0563	0.0553	0.0354	0.0306	0.0009	0.0614	0.0132
CANT. DE AGUA (g)	68.4	55.5	24.1	24.1	24.1	30	21.8	43.6
(mol)	3.8000	3.0833	1.3389	1.3389	1.3389	1.6667	1.2111	2.4222
CANT. AMBERLYST-15 (g)	13.7	11	1.86	1.86	1.86	1.86	4.29	4.29
CANT. DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	0	1	1	1	1	1	3	3
PRES. MÁXIMA kgf/cm <sup>2</sup>	ATM	26	10	0	10	48	2	2
TEMP. MÁXIMA (°C)	62	182	135	115	112	107	120	129
TIEMPO DE REACCIÓN (h)	4.00	4.67	5.50	6.00	5.00	3.67	6.00	4.00

La etapa A de la primera reacción se realizó a presión atmosférica y sin ácido, tal vez por ello no se observó conversión hacia el glicol, pero si se obtuvieron muchos subproductos no deseados, como ésteres pesados (de más de 8 carbonos) y ácidos carboxílicos. Consecuentemente se decidió repetir la reacción bajo condiciones más drásticas, como mayor presión y temperatura, así como la adición de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico como catalizador. Después de destilar la mezcla resultante se tiene que:

TABLA 3.17. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 1.

CORTE	TEMP (°C)	CANT (g)	% 1,4-BG	CANT. DE 1,4-BG (g)
1	95-100	117.1	0	0
2	T > 105	4.33	1.5	0.065
TOTAL	—	121.43	—	0.065

Como se puede apreciar, la producción de 1,4-BG fue muy baja, debido principalmente a que en la primera etapa gran parte de la materia prima se transformó en otros compuestos como dímeros, ácidos carboxílicos y ésteres de cadena larga, de los cuales ya no se pudo recuperar el diéster inicial. En el caso de la segunda reacción se tuvieron resultados mucho más alentadores:

TABLA 3.18. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 2.

ETAPA	A	B	C	D
FECHA	6/5/97	7/5/97	8/5/97	9/5/97
CANT. DE MEZCLA (g)	18.6	18.6	18.6	18.6
% 1,4-DIACETOXIBUTANO	51.54	32.99	28.53	0.872
CANTIDAD (g)	9.59	6.14	5.31	0.16
INICIAL (mol)	0.0553	0.0354	0.0306	0.0009
% 1,4-BUTILENGLICOL	9.63	11.87	26.34	26.34
CANTIDAD (g)	1.79	2.21	4.90	4.90
OBTENIDA (mol)	0.0199	0.0245	0.0544	0.0544

En cada etapa se verifica una subsecuente disminución del porcentaje del diacetato de buteno presente en la mezcla, lo que indica que la evolución de la reacción fue bastante satisfactoria. Adicionalmente se puede advertir un dato muy importante de la reacción: la cantidad máxima de butilenglicol que se podía obtener era 0.0553 mol, ya que en la mezcla de reacción sólo había esta cantidad del diéster y la estequiometría de la reacción es 1 a 1. Se logró obtener 0.0544 mol del glicol, lo que representa el 98% del diacetato inicial, es decir, se tuvo un rendimiento del 98%.

En la tercera mezcla de reacción se tenía inicialmente un 50.37 % de 1,4-diacetoxibutano. Terminada la reacción se obtuvieron los datos de la tabla 3.19.

TABLA 3.19. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA HIDRÓLISIS 3.

ETAPA	A	B
CANT. DE MEZCLA (g)	21.1	21
% 1,4-DIACETOXIBUTANO	50.37	10.85
CANTIDAD (g)	10.63	2.28
INICIAL (mol)	0.0614	0.0132
% 1,4-BUTILENGLICOL	9.63	11.87
CANTIDAD (g)	2.03	2.49
OBTENIDA (mol)	0.0225	0.0277

En este caso no se tuvo una conversión tan alta como en la segunda hidrólisis, ya que de 0.0614 mol de diéster se obtuvieron 0.0277 mol de 1,4-BG, lo que equivale a un rendimiento de glicol del 45%.

En distintas ocasiones no se tuvieron los medios adecuados para cuantificar con precisión las pérdidas de los reactivos (especialmente del butadieno), las recirculaciones de los mismos, las pérdidas de productos en el proceso de separación y las masas efectivas de reactivos limitantes, por lo que éstos puntos se ven reflejados en los resultados descritos y analizados anteriormente.

Finalmente, todas las reacciones se agruparon en tres series, cada una englobando un grupo de acetoxilaciones, una hidrogenación y una hidrólisis. Con ello se calcularon los rendimientos globales que se presentan en la tabla 3.20.

TABLA 3.20. RENDIMIENTOS GLOBALES DEL PROCESO.

TREN DE REACCIÓN	$m_{\text{BUT}}$ EFECTIVA(g)	$m_{1,4\text{-BG}}$ OBTEN (g)	$n_{\text{BUT}}$ UTILIZ (mol)	$n_{1,4\text{-BG}}$ OBTEN (mol)	REND GLOBAL
1	68.4	0.065	1.2646	0.0007	0.06
2	55.64	4.9	1.0287	0.0544	5.29
3	85.72	2.49	1.5848	0.0276	1.74

El rendimiento global reportado se determinó considerando el tren de las tres reacciones consecutivas. El cálculo de un rendimiento global está basado en y controlado por la masa efectiva de butadieno utilizado, ya que el ácido acético se encontraba en exceso y era recirculado en las reacciones de acetoxilación.

En base a las observaciones experimentales durante el proceso, se pudieron estimar pérdidas aproximadas de butadieno por escape y polimerización del orden del 45% (llegando incluso al 65% en las primeras reacciones), por lo que en realidad el rendimiento global obtenido en niveles tan bajos se debe a la pequeña cantidad de butadieno que reaccionó.

La cantidad efectiva de butadieno es el producto de la masa inicial por la fracción de butadieno que se quedó en la mezcla, es decir, la cantidad de butadieno que realmente reaccionó. Estos datos también se obtuvieron de los análisis cromatográficos, con la diferencia entre la proporción de ácido acético inicial (casi 100%) y la final, que muchas veces no bajó del 80%.

Con estos datos y observaciones experimentales finales se corrobora que el paso controlante del proceso global es la primera reacción. En la medida que se controlen sus condiciones de operación y se tenga un sistema de recuperación de reactivos más eficiente, se logrará incrementar el rendimiento propio de la reacción, y por lo tanto, el del proceso global.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

Después de haber presentado la descripción del proceso experimental, la obtención de resultados y la discusión de los mismos, es posible establecer una serie de conclusiones y comentarios finales acerca del trabajo. En la presente investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

- El proceso de producción del butanodiol mediante la ruta de acetoxilación del 1,3-butadieno sí es factible, a pesar de haber obtenido pequeñas cantidades del producto.
- Las condiciones de reacción para la acetoxilación dependen del sistema de reacción que sea utilizado, ya que se pueden tener dos formas de llevar a cabo la reacción.
  - a) En un reactor batch de acero inoxidable, bajo presiones superiores a la atmosférica y sin flujo de alguno de los reactivos
  - b) En un reactor semicontinuo con flujo constante de butadieno en fase gas y con presión atmosférica
- Las mejores condiciones de reacción, determinadas hasta ahora, para el primer sistema de reacción, son: una temperatura promedio de 80 °C y una presión superior a los 40 kg/cm<sup>2</sup>. Dicha temperatura es suficiente para la formación de los radicales libres acetóxi y se debe alcanzar lentamente, para evitar la formación de subproductos excesivos por la descomposición descontrolada del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (y llegar a una exotermicidad también descontrolada). La presión debe ser alta, ya que es preferible mantener el butadieno en

fase líquida para evitar problemas de homogeneización debidos a la presencia de varias fases en el sistema.

Por lo que respecta al catalizador, si es posible, éste debe ser bifuncional (de preferencia Pd y Te soportados en C), ya que al utilizarse Bismuto como metal adicional se concluyó que la bifuncionalidad del catalizador es determinante en la selectividad de la reacción.

En cuanto al agente utilizado como iniciador de la reacción, el presente trabajo propone el uso del peróxido de hidrógeno (que se encuentra en fase líquida), ya que se puede tener un mejor control del mismo, comparado con el proceso en el que se utiliza oxígeno gaseoso. También se debe tener cuidado en adicionar sólo la cantidad necesaria para la formación de los radicales que iniciarán la reacción, ya que en exceso se puede presentar la formación de mezclas explosivas. El rendimiento máximo obtenido con este primer sistema fue del 40%

- En el caso del sistema de reacción a presión atmosférica, se advirtió la presencia de más variables que en el anterior: la temperatura, el flujo continuo o semicontinuo del butadieno y el peróxido de hidrógeno, la distribución del catalizador en la mezcla de reacción y el área de contacto entre el butadieno gaseoso y el resto de los reactivos.

La temperatura óptima y suficiente para la reacción es de 60 °C y es conveniente adicionar periódicamente el agente oxidante, dependiendo de la evolución de la reacción. Dos aspectos son determinantes en este proceso: un sistema de recuperación del butadieno gaseoso y el uso de un eficiente sistema de distribución que pueda proporcionar la mayor área de contacto posible con la mezcla reaccionante, que puede ser un burbujeador de cerámica con microporos (como en la presente investigación) o algún otro material poroso, como acero sinterizado. El máximo rendimiento obtenido con este sistema fue del 18 %, pero cabe mencionar que se disminuyó en gran medida la formación de subproductos

- Se comprobó que el paso controlante del tren de síntesis es la acetoxilación, por lo que, en la medida en que se logre controlar sus condiciones, se logrará incrementar el rendimiento propio de la reacción, y por lo tanto, el del proceso global.
- La reacción de hidrogenación parece no tener dificultades. Ésta se realiza con una presión mayor o igual a 60 kg/cm<sup>2</sup>, una temperatura de 100 a 120 °C y la presencia de algún catalizador para hidrogenación.

El parámetro controlante de ésta segunda reacción resultó ser el catalizador, ya que se pudo comprobar que es necesario un tamaño de poro adecuado para la adsorción de la molécula del diacetato de buteno y, por consiguiente, para la reacción. Es posible utilizar varios catalizadores, tales como paladio soportado en carbono o níquel Raney. Sin embargo, se observó que al utilizar un catalizador de Pd/C en polvo no hubo reacción apreciable, con otro de Pd/C poroso si la hubo, pero con el uso de Ni Raney se incrementó en gran medida la conversión. La reutilización del catalizador también es posible. En esta reacción el rendimiento alcanzado fue superior al 88%.

- La reacción de hidrólisis necesita realizarse bajo condiciones un poco más drásticas que las reportadas en la literatura, es decir, una temperatura promedio de 120 °C y una presión moderada, menor a 20 kg/cm<sup>2</sup>. El catalizador utilizado fue una resina de intercambio iónico (en este caso se utilizó amberlyst-15, ya que se pudo disponer fácilmente de ella) y una pequeña cantidad de algún ácido fuerte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para favorecer el medio ácido.

Es muy recomendable tener presente el carácter reversible de la reacción, ya que se puede tener un desplazamiento del equilibrio de la reacción en un sentido no deseado. La manera de evitarlo es el proponer una remoción continua de los posibles productos, ya sea el glicol o el ácido acético.

Dos aspectos influenciaron de gran manera los resultados en esta reacción: los rendimientos más altos de las reacciones de acetoxilación sólo se presentaron en algunas cargas (ésto ocasionó que al reunir las mezclas la proporción del diacetato de buteno disminuyera considerablemente) y la purificación de las mezclas resultantes no fue nada fácil, por lo que las pérdidas aumentaron al sumarse la eliminación de muestras con exceso de subproductos. Sin embargo, el rendimiento de esta última reacción fue el más alto en el proceso, del 98%

- Dos aspectos importantes de mencionar y proponer (con respecto a la reacción de acetoxilación en el sistema semicontinuo), son: la implementación de una relación del reactor ( $L/D$ ) grande, con el objeto de propiciar un mayor tiempo de contacto entre el butadieno gaseoso y la mezcla de reacción, así como la necesidad de buscar un sistema óptimo para la distribución (burbujeo) del butadieno dentro de la mezcla. Se comprobó la disminución del número de subproductos formados en el proceso, por lo que este sistema es más recomendable para incrementar la selectividad; sin embargo, se tiene la desventaja de que la reacción se lleva a cabo en una interfase, lo que le resta eficiencia a reacción, es decir, se disminuye la conversión
- Otra modificación que es necesario proponer (y que va de la mano con los puntos anteriores), es la implementación de un eficiente sistema de recuperación del butadieno gaseoso que no reacciona después de pasar por la mezcla reactiva. Ésto es muy importante en cuanto a la optimización del proceso y a la factibilidad económica del proyecto, ya que representaría un ahorro demasiado significativo en una posible proyección a nivel industrial.
- Los resultados obtenidos en este trabajo son muy alentadores para continuar la investigación en trabajos posteriores y optimizar las técnicas aquí determinadas, ya que se pueden generar nuevas hipótesis o nuevas modificaciones que puedan comprobarse durante la experimentación y a partir de las observaciones que se realicen

- Finalmente, si es permitido hacerlo, cabe mencionar que el proceso mediante el cual se desarrolló la investigación, no fue simple ni corto, ya que hubo necesidad de proponer y probar constantemente nuevos procedimientos experimentales y de control para la optimización de los resultados. Sin embargo, es bastante satisfactorio saber que este pequeño trabajo pueda representar uno de los primeros estudios referentes a la síntesis del butilenglicol en el país y que sirva como base para continuar abriendo el camino de la investigación y el desarrollo experimental de nuevas rutas de obtención de productos necesarios en industrias tan importantes como la de plastificantes.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Stevens, Malcolm P ; Polymer Chemistry, an Introduction; Oxford University Press; New York, 1990; p. 3,137.
2. ANIQ, Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana; México, 1996; p. 121.
- 3a. Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition; John Wiley & Sons; U.S.A., 1991; Vol. 1; p. 209.
- 3b. Idem, p. 211.
4. Tanabe, Yasuo, *New Route to 1,4-BG and THF*; Hydrocarbon Processing; V. 60; Sept. 1981, p. 187
5. Haley M.J., Cox W.E. & Yoshikawa S , *1,4-Butanediol, CEH Product Review*, Chemical Economics Handbook, SRI International; Menlo Park California, Oct. 1988; p. 621.
- 6a. Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition; John Wiley & Sons; U.S.A., 1991; Vol. 4; p. 663
- 6b. Idem, p. 665.
- 6c. Idem, p. 667.
- 6d. Idem; p. 682.
7. ANIQ, Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana; México, 1996; p. 111.

- 8a.** Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition; John Wiley & Sons; U.S.A., 1991; Vol. 1; p. 121.
- 8b.** Idem; p. 124.
- 8c.** Idem; p. 125.
- 8d.** Idem; p. 12134.
- 9.** ANIQ, Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana; México, 1996; p. 97.
- 10a.** Fessenden, Ralph J y Fessenden Joan S.; Química Orgánica; Grupo Editorial Iberoamericana, México, 1985; caps. 1 y 6; pp. 22, 224.
- 10b.** Idem; cap. 4; p. 417.
- 11a.** McMurry John; Química Orgánica; Grupo Editorial Iberoamericana; México, 1994; cap. 7, p. 221-225.
- 11b.** Idem; cap. 14; p. 471.
- 11c.** Idem; cap. 21; p. 791.

## APÉNDICE A

### HOJAS DE CONTROL PARA LAS REACCIONES

En las páginas siguientes de este primer apéndice se presentan las hojas en donde se llevó el control de las variables de reacción para las tres que se llevaron a cabo en esta investigación. Los parámetros registrados fueron:

#### Desarrollo de las reacciones.

- Cantidad inicial de reactivos ( masa, en g y moles, en mol )
- Cantidad de catalizador ( g )
- Temperatura ( °C )
- Presión ( kgf/cm<sup>2</sup> )
- Suministro de energía ( parrilla/reóstato )
- Tiempo de reacción ( horas: minutos )

#### Separación de las mezclas de reacción.

Para filtración, centrifugación y extracción:

- Cantidad final de mezcla de reacción ( masa, en g y volumen, en mL )
- Cantidad de catalizador recuperado ( g )
- Anotaciones a lo largo de la reacción

Para la destilación:

- Número de fracción de destilado
- Intervalo de temperatura en el que se realizó el corte ( °C )
- Cantidad de la fracción obtenida ( g )
- Anotaciones referentes a los procesos de separación.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2 \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">↓</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$		<b>U.N.A.M.</b> INGENIERÍA QUÍMICA (PROCESOS) LABORATORIO DE POLÍMEROS <b>REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN</b>																	
CANTIDAD DE BUTADIENO CANTIDAD DE ÁCIDO ACÉTICO CANTIDAD DE CATALIZADOR (Pd/C) CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;"></td> <td style="width: 50%; text-align: center;">g</td> <td style="width: 50%;"></td> <td style="width: 50%; text-align: center;">mol</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">g</td> <td></td> <td style="text-align: center;">mol</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">g</td> <td></td> <td style="text-align: center;">mol</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">g</td> <td></td> <td style="text-align: center;">mol</td> </tr> </table>			g		mol		g		mol		g		mol		g		mol
	g		mol																
	g		mol																
	g		mol																
	g		mol																
		ELABORÓ	MMO	FECHA: / /															
TIEMPO	TEMPERATURA	PRESIÓN	PARRI/REOST	HORA	ANOTACIONES														
0																			
5																			
10																			
15																			
20																			
25																			
30																			
35																			
40																			
45																			
50																			
55																			
60																			
70																			
80																			
90																			
100																			
110																			
120																			
130																			
140																			
150																			
160																			
170																			
180																			
190																			
200																			
210																			

FIGURA A.1. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE ACETOXILACIÓN.

$\begin{array}{c} \text{P} \qquad \qquad \qquad \text{P} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{P} \qquad \qquad \qquad \text{P} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		<b>U.N.A.M.</b> INGENIERÍA QUÍMICA (PROCESOS) LABORATORIO DE POLÍMEROS REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN							
		ELABORÓ	MMO	FECHA: / /					
CANTIDAD DE DIÉSTERES CANTIDAD DE CATALIZADOR (P & C)		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">g</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">ml</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">g</td> <td style="text-align: center;">ml</td> </tr> </table>		g	ml	g	ml		
g	ml								
g	ml								
TIEMPO	TEMPERATURA	PRESION	PARRI/REOST	HORA	ANOTACIONES				
0									
5									
10									
15									
20									
25									
30									
35									
40									
45									
50									
55									
60									
70									
80									
90									
100									
110									
120									
130									
140									
150									
160									
170									
180									
190									
200									
210									

FIGURA A.2. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\downarrow$ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + 2 \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$		U.N.A.M.			
		INGENIERÍA QUÍMICA (PROCESOS)			
		LABORATORIO DE POLÍMEROS			
		REACCIÓN DE HIDRÓLISIS			
ELABORO		MMO	FECHA: / /		
CANTIDAD DE DIESTERES			g	ml	
CANTIDAD DE AGUA			g	ml	
CANTIDAD DE CATALIZADOR (Ambyst 15)			g		
TIEMPO	TEMPERATURA	PRESIÓN	PARRI/REOST	HORA	ANOTACIONES
0					
5					
10					
15					
20					
25					
30					
35					
40					
45					
50					
55					
60					
70					
80					
90					
100					
110					
120					
130					
140					
150					
160					
170					
180					
190					
200					
210					

FIGURA A.3. HOJA DE CONTROL PARA LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS.



## APÉNDICE B

### CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

En este apéndice se presentan los espectros de IR obtenidos de los análisis que se realizaron a las muestras de las mezclas de reacción. Los análisis fueron realizados en un cromatógrafo de gases IHP-5890, serie II, conectado a un detector de infrarrojo.

En los análisis de IR que se presentan posteriormente, se observa en primer lugar los espectros de los compuestos identificados en la corrida y posteriormente el espectro del banco de datos de la librería del cromatógrafo que más se aproxima al compuesto inyectado. También se presenta una lista de otros cuatro posibles compuestos (en orden descendente de la aproximación de sus espectros con respecto al del análisis) para la determinación de la identidad de la especie detectada por el cromatógrafo

Los espectros se presentan en un plano cuyo eje de abscisas corresponde a la longitud de onda, en  $\text{cm}^{-1}$ . Al mismo tiempo, al final de cada corrida se obtenía un reporte de picos en el que se presenta la proporción de cada especie presente en la muestra inyectada. Tales proporciones son reportadas en porcentaje de área, que es directamente proporcional al porcentaje en masa de la mezcla.

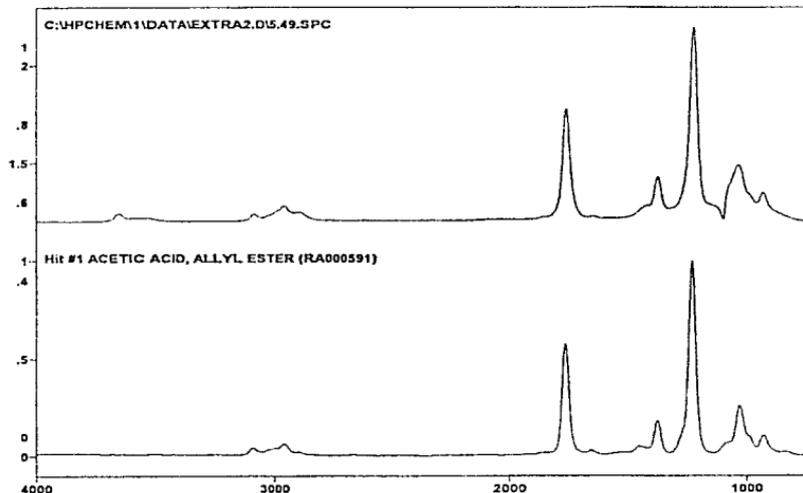
El orden en que se presentan los cromatogramas de los productos de reacción es.

TABLA B.1. CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

ACÉTOXILACIÓN	HIDROGENACIÓN	HIDRÓLISIS
ÉSTER ALÍLICO	1,4-DIACETOXIBUTANO	3-OCTANOL
ÉSTER GERANÍLICO		1,2-BUTILENGLICOL
ACETATO DE HEPTILO		1,4-BUTILENGLICOL
ACETATO DE NONILO		ACIDO ACÉTICO
1,4-DIACETOXI-2-BUTENO		

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\EXTRA2.D\5.49.ID3  
 Sample Name = 5.49.SPC  
 Search Date = 23/06/97 22:48  
 Mask Used = None

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



Hit List

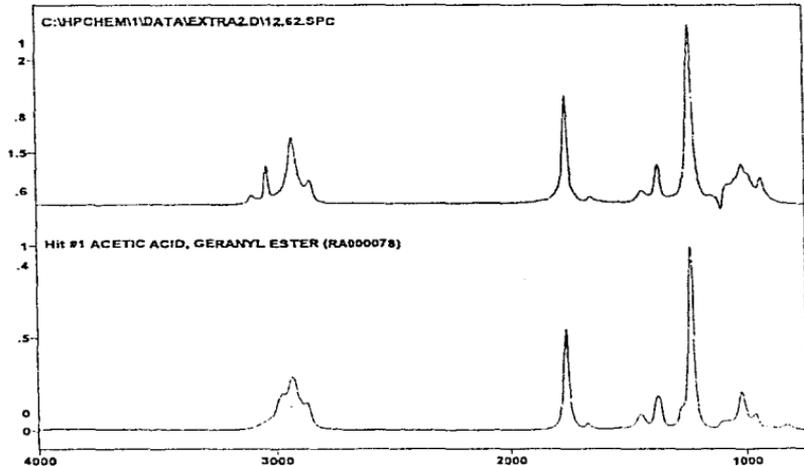
Wavenumber (cm-1)

Library	Ref. Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#7591	.23854	1	ACETIC ACID, ALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1124	.2582	2	ACETIC ACID, 2-CHLOROETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1168	.26042	3	ACETIN, 1-MONO
EPA_REVA.LIB#3008	.26042	4	FURAN, 3,4-BIS(ACETOXYMETHYL)-
EPA_REVA.LIB#2081	.27674	5	ACETIN, 1,2-DI

FIGURA B.1. CROMATOGRAMA DEL ESTER ALILICO.

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\EXTRA2.D\12.62.IDS  
 Sample Name = 12.62.SPC  
 Search Date = 23/06/97 23:16  
 Mask Used = None

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



Hit List

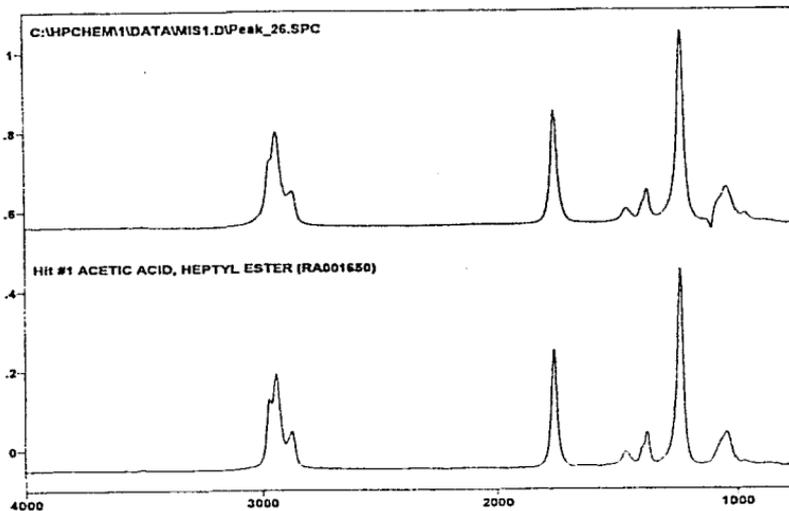
Wavenumber (cm-1)

Library	% Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#78	.29861	1	ACETIC ACID, GERANYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1907	.3827	2	3-CYCLOHEXENE-1-METHANOL, 6-METHYL...
EPA_REVA.LIB#1511	.3688	3	7-OXABICYCLO[4.1.0]HEPTANE-3-METHANOL
EPA_REVA.LIB#551	.42233	4	ACETIC ACID, PENTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#568	.42758	5	ACETIC ACID, HEXYL ESTER

FIGURA B.2. CROMATOGRAMA DEL ESTER GERANILICO.

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MIS1.D\Peak\_26.JDS  
 Sample Name = Peak\_26.SPC  
 Search Date = 17/07/97 4:24  
 Mask Used = None

Test Search = None  
 Peak Search = FORWARD  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



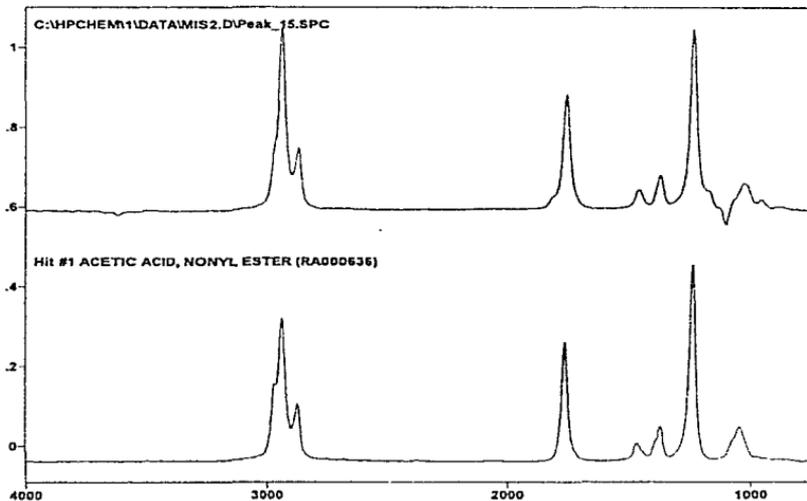
Hit List

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#1650	.21018	1	ACETIC ACID, HEPTYL ESTER
EPA_REVA_LIB#568	.21515	2	ACETIC ACID, HEXYL ESTER
EPA_REVA_LIB#493	.21996	3	ACETIC ACID, 2-ETHYLHEXYL ESTER
EPA_REVA_LIB#636	.22934	4	ACETIC ACID, NONYL ESTER
EPA_REVA_LIB#78	.23835	5	ACETIC ACID, GERANYL ESTER

FIGURA B 3. CROMATOGRAMA DEL ESTER HEPTILICO.

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MIS2.D\Peak\_15.IDS  
 Sample Name = Peak\_15.SPC  
 Search Date = 17/07/97 5:15  
 Mask Used = None

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



Hit List

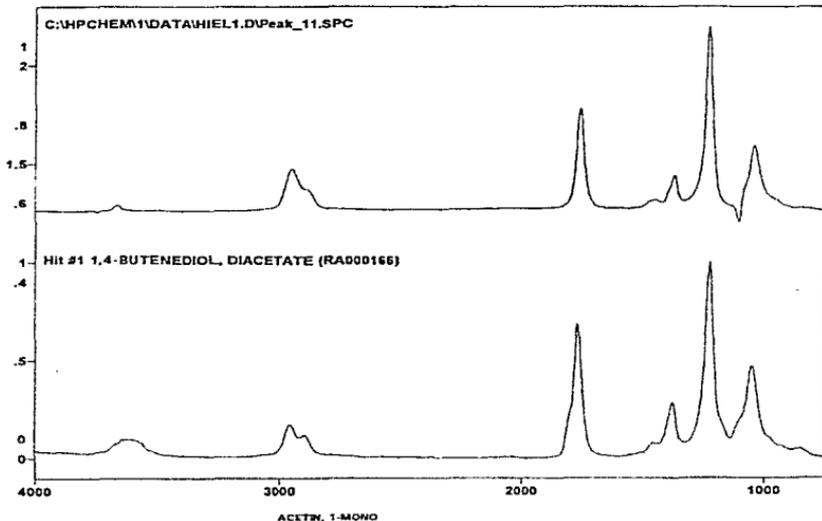
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#638	.37499	1	ACETIC ACID, NONYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1703	.38102	2	ACETIC ACID, HEXADECYL ESTER
EPA_REVA.LIB#587	.48909	3	ACETIC ACID, DODECYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1850	.47828	4	ACETIC ACID, HEPTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1592	.48981	5	CHAULMOOGIC ACID, ETHYL ESTER

FIGURA B.4. CROMATOGRAMA DEL ESTER NONILICO.

Search Method for C:\VPCHEM1\DATA\HIEL1.D\Peak\_11.IDS  
 Sample Name = Peak\_11.SPC  
 Search Date = 16/07/97 22:26  
 Mask Used = None

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



Hit List

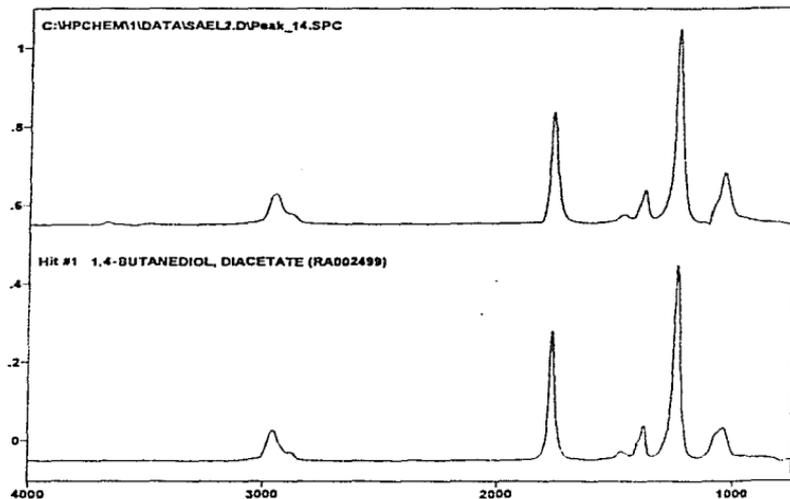
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#166	.4104	1	1,4-BUTANEDIOL, DIACETATE
EPA_REVA.LIB#73	.43603	2	ACETIC ACID, BUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#78	.43936	3	ACETIC ACID, GERANYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1611	.44364	4	7-OXABICYCLO[4.1.0]HEPTANE-3-METHANOL
EPA_REVA.LIB#2063	.4642	5	ACETIC ACID, 2-METHOXYETHYL ESTER

FIGURA B.5. CROMATOGRAMA DEL 1,4-DIACETOXI-2-BUTENO.

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\SAEL2.D\Peak\_14.IDS  
 Sample Name = Peak\_14.SPC  
 Search Date = 15/07/97 1:02  
 Mask Used = None

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



HR List

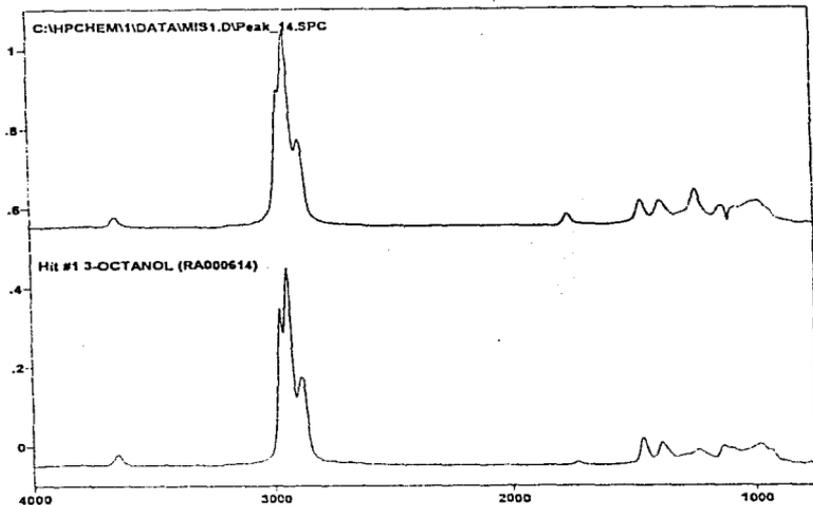
Wavenumber (cm-1)

Library	HR Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2499	.12983	1	1,4-BUTANEDIOL, DIACETATE
EPA_REVA.LIB#2410	.20832	2	ACETIC ACID, 3-CHLOROBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#591	.20832	3	ACETIC ACID, ALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#72	.23649	4	ACETIC ACID, BUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#448	.23649	5	ACETIC ACID, PROPYL ESTER

FIGURA B.6. CROMATOGRAMA DEL 1,4-DIACETOXIBUTANO.

Search Method for C:\NPCHEM\1\DATA\MIS1.D\Peak\_14.IDS  
Sample Name = Peak\_14.SPC  
Search Date = 17/07/97 4:17  
Mask Used = None

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



Hit List

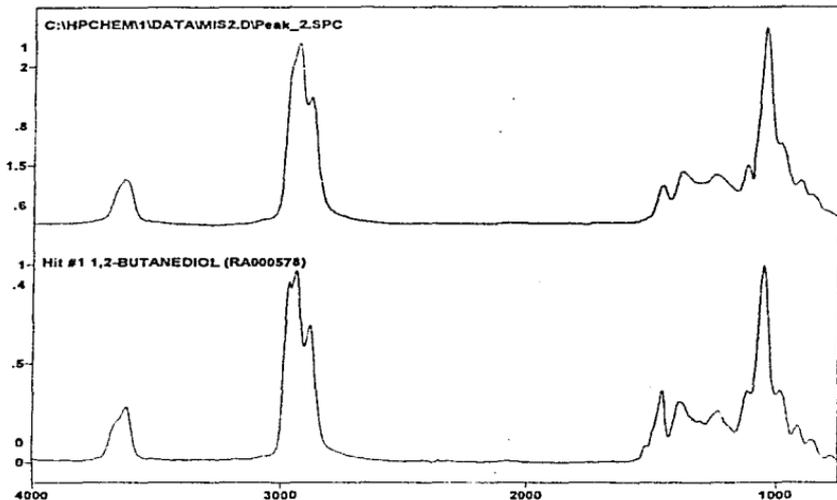
Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#014	.13414	1	3-OCTANOL
EPA_REVA.LIB#369	.16489	2	3-HEPTANOL
EPA_REVA.LIB#699	.15489	3	3-OCTANOL
EPA_REVA.LIB#23	.16122	4	3-HEPTANOL
EPA_REVA.LIB#123	.17317	5	8-NONANOL

Wavenumber (cm-1)

FIGURA B.7. CROMATOGRAMA DEL 3-OCTANOL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MIS2.D\Peak\_2.IDS  
 Sample Name = Peak\_2.SPC  
 Search Date = 17/07/97 5:19  
 Mask Used = None

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



Hit List

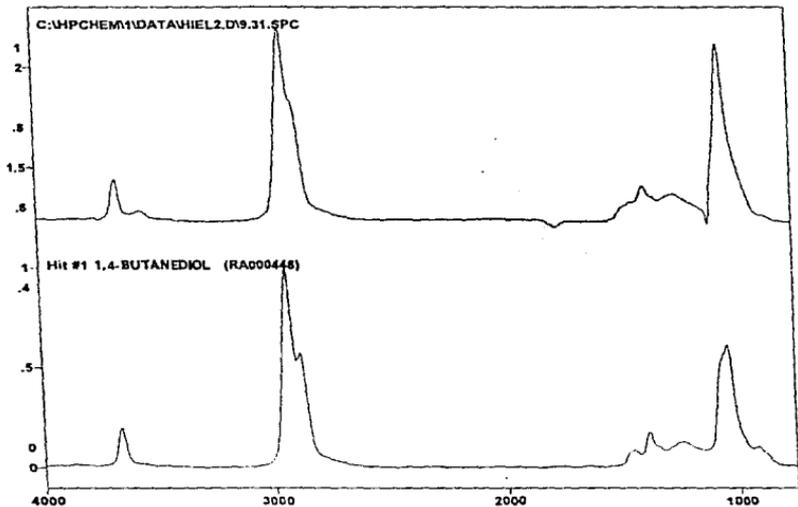
Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#878	.12804	1	1,2-BUTANEDIOL
EPA_REVA_LIB#812	.24098	2	1,2-PROPANEDIOL
EPA_REVA_LIB#439	.31787	3	ETHYL ALCOHOL
EPA_REVA_LIB#1903	.32378	4	1,3-BUTANEDIOL, 2-METHYL
EPA_REVA_LIB#373	.32571	5	1,3-BUTANEDIOL

FIGURA B.8. CROMATOGRAMA DEL 1,2-BUTILENGLICOL.

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\HIEL2.D\9.31.IDS  
 Sample Name = 9.31.SPC  
 Search Date = 16/07/97 23:08  
 Mask Used = None

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



Hit List

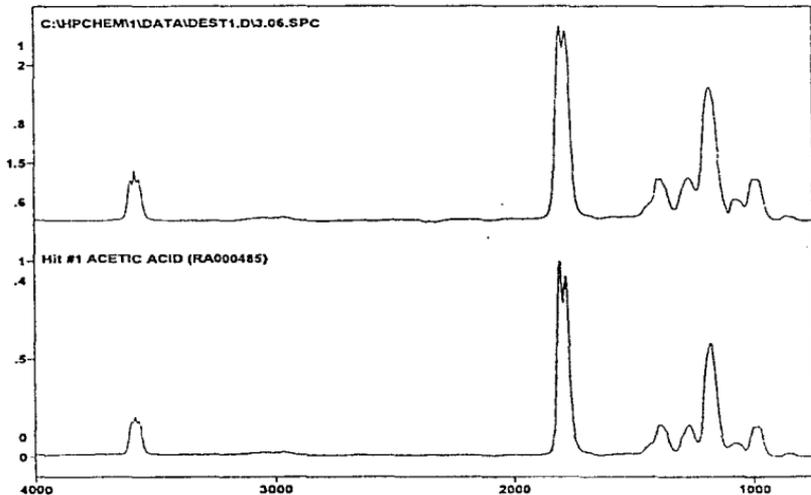
Wavenumber (cm-1)

Library	Rel. Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA_LIB#448	.24567	1	1,4-BUTANEDIOL
EPA_REVA_LIB#332	.2484	2	1,6-PENTANEDIOL, 3-METHYL
EPA_REVA_LIB#1786	.31998	3	1,2-CYCLOBUTANEDIMETHANOL, TRANS
EPA_REVA_LIB#434	.31998	4	4-PROTETM-1-OL
EPA_REVA_LIB#1733	.33077	5	1,3-PROPANEDIOL, 2-METHYL-2-PROPYL

FIGURA B-9. CROMATOGRAMA DEL 1,4-BUTILENGLICOL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\DEST1.DJ.06.IDS  
 Sample Name = 3.06.SPC  
 Search Date = 20/06/97 4:03  
 Mask Used = None

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



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#485	.28011	1	ACETIC ACID
EPA_REVA.LIB#2113	.41033	2	BENZOIC ACID, 4-HYDROXY-3-METHOXY-
EPA_REVA.LIB#2028	.51144	3	GLUTARIC ACID, MONOMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#1722	.56318	4	PROPIONIC ACID, 2-CHLORO
EPA_REVA.LIB#1407	.61318	5	ACETIC ACID, CHLORO, METHYL ESTER

FIGURA B.10. CROMATOGRAMA DEL ACIDO ACETICO.

## APÉNDICE C

### MEMORIAS DE CÁLCULO

Con el objeto de determinar las constantes termodinámicas de cada reacción, se realizaron cálculos de las propiedades termodinámicas de cada compuesto implícito en las reacciones, tales como

- Entalpía de formación ( $\Delta H_f^{T^o}$ ),
- Entropía de formación ( $S_f^{T^o}$ ),
- Capacidad calorífica ( $C_p^{T^o}$ )
- Energía de Gibbs ( $\Delta G^T$ )

Estos cálculos se realizaron a la temperatura de referencia ( $T_0 = 298 \text{ K}$ ) y a la temperatura de reacción, con lo que se obtienen los  $\Delta H_f^T$ ,  $S_f^T$ ,  $C_p^T$   $\Delta G^T$ . El método de cálculo para estos parámetros es el de Benson<sup>12</sup> (por contribución de grupos), ya que son en su mayoría sustancias orgánicas. En base a las constantes termodinámicas se calcula la constante de reacción (K), con la que se puede calcular un avance de reacción teórico.

#### 1. CÁLCULOS DEL $\Delta H$ DE REACCIÓN<sup>13</sup>.

Para calcular el  $\Delta H$  de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta H_r^\ddagger = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{\ddagger} \Delta C_p^\circ dT \quad (1)$$

Aquí el  $\Delta H_{298}^\circ$  es la entalpía de reacción estándar a 298°K que se define como el cambio de la entalpía cuando n moles de reactivos en su estado estándar a la temperatura de 298°K reaccionan para formar m moles de productos en sus estados estándar a la temperatura de 298°K y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{298}^\circ(i) \quad (2)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de cada componente, (negativo para reactivos y positivo para productos), y n es el número de componentes en la reacción.

Además  $\Delta C_p^\circ$  es la capacidad calorífica estándar de reacción y se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta C_p^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta C_p^\circ(i) \quad (3)$$

donde  $\nu_i$  y n son definidos de la misma manera que para el cálculo del  $\Delta H_{298}^\circ$ .

La reacción se puede llevar a cabo a 60°C (333 K) y 80°C (353 K), por lo que para calcular el  $\Delta H_r^{333}$  y el  $\Delta H_r^{353}$ , es necesario saber el  $\Delta C_p^\circ_{298}$  y el  $\Delta H_{298}^\circ$ .

De la tabla 7-4 del libro de Reid, Prausnitz y Sherwood se obtiene los valores de entalpía de formación estándar, capacidad calorífica estándar y entropía estándar de los grupos que forman los reactivos y compuestos de cada reacción. Para determinar dichas propiedades por compuesto, se realiza el producto de los valores (presentados en la tabla C. 1) por el número de grupos que contenga cada especie y se hace la sumatoria total

TABLA C.1. CONSTANTES TERMODINÁMICAS POR CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.

COMPUESTO	GRUPO	No.	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ (kcal/mol)	$S_f^{\circ}{}_{298}$ (cal/mol K)	$C_p^{\circ}{}_{298}$ (cal/mol K)
BUTADIENO					
	$C_a(H)_2$	2	6.26	27.61	5.768
	$C_a-C_a(H)$	2	6.78	6.38	5.165
AC. ACÉTICO					
	$C-(CO)(H)_2$	1	-10.1	30.41	7.064
	$CO-C(O)$	1	-35.1	4.78	6.357
DIACETATO DE BUTENO					
	$CO-O(C)$	2	-35.1	4.78	6.357
	$C_a-C(H)$	2	8.59	7.97	4.621
	$C-(O)(C_a)(H)_2$	2	-6.9	0	5.884
	$C-CO(H)_2$	2	-10.1	30.41	7.064
HIDRÓGENO			0	31.211	6.895
DIACETATO DE BUTANO					
	$CO-O(C)$	2	-35.1	4.78	6.357
	$C-(CO)(H)$	2	-10.1	30.41	7.064
	$C-(O)(C)(H)_2$	2	-8.1	9.8	5.976
	$C-C_2(H)_2$	2	-4.95	9.42	6.269
BUTANODIOL					
	$C-(C)(O)(H)_2$	2	-8.1	9.8	5.976
	$C-C_2(H)_2$	2	-4.95	9.42	6.269

Los datos de la tabla anterior se pueden sustituir en las ecuaciones (3), (2) y realizar los cálculos respectivos. Para el primer compuesto (butadieno) se tiene:

$$\Delta H_f^{\circ}{}_{298} = 2(6.26) + 2(6.78) = 26.08 \text{ kcal/mol}$$

$$S_f^{\circ}{}_{298} = 2(0.02761) + 2(0.00538) = 0.05798 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta C_p^{\circ} = 2(0.005768) + 2(0.005165) = 0.02186 \text{ kcal/mol}$$

Del mismo modo se hace para todos los compuestos de las reacciones y se obtiene la tabla C.2, en la que se presentan las propiedades estándar calculadas para cada especie.

TABLA C.2 PROPIEDADES ESTÁNDAR PARA CADA COMPUESTO.

COMPUESTO	$\Delta H_f^{\circ 298}$ (kcal/mol K)	$S_f^{\circ 298}$ (kcal/mol K)	$C_p^{\circ 298}$ (kcal/mol K)
BUTADIENO	26.08	0.06798	0.02187
AC.ACÉTICO	-45.2	0.03519	0.01342
DIACET. DE BUTEN	-87.02	0.08632	0.04785
HIDRÓGENO	0	0.03121	0.006895
DIACET. DE BUTAN	-116.5	0.10882	0.05133
AGUA	-68.317	0.01672	0.018
1,4-BG	-26.1	0.03844	0.02449

Por consiguiente, al evaluar los valores de  $\Delta C_p^{\circ 298}$  y el  $\Delta H_f^{\circ 298}$  se puede calcular el  $\Delta H$  de formación a 333 y 553 K

TABLA C.3 ENTALPIAS DE FORMACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS.

COMPUESTO	$\Delta H_f^{\circ 298}$	$\Delta H_f^{333}$	$\Delta H_f^{553}$
	(kcal/mol)		
BUTADIENO	26.08	26.845	27.283
AC.ACÉTICO	-45.2	-44.730	-44.462
DIACET. DE BUTEN	-87.02	-85.345	-84.388
HIDRÓGENO	0	0.241	0.379
DIACET. DE BUTAN	-116.5	-114.703	-113.677
AGUA	-68.317	-67.687	-67.327
1,4-BG	-26.1	-25.243	-24.753

Posteriormente, con la ecuación (1) se tiene el  $\Delta H^{\ddagger}_{REACC}$  para la acetoxilación:

$$\Delta H^{333}_{REACC} = (-1)(26.845) + (-2)(-44.73) + (1)(-85.345) = -22.730 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{553}_{REACC} = (-1)(27.283) + (-2)(-44.462) + (1)(-84.388) = -22.747 \text{ kcal/mol}$$

Los resultados para las otras dos reacciones se presentan en la tabla C.5.

## 2. CÁLCULO DEL $\Delta S$ DE REACCIÓN<sup>13</sup>.

Para calcular el  $\Delta S$  de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta S_T = S_{T,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} \frac{dT}{T} \quad (4)$$

Aquí,  $S_{298}^{\circ}$  es la entropía de formación en el estado estándar a 298°K. Para determinar la entropía a distintas temperaturas se utilizó el método de Benson, por lo que las estructuras de los compuestos utilizados para la entalpía (tabla C.1) también se pueden utilizar para la entropía.

El procedimiento para obtener este parámetro fue el mismo que en la sección 1. Los datos de la entropía estándar ya se presentaron en la tabla C.2, mientras que la entropía a las temperaturas de reacción se reportan en la tabla C.4.

TABLA C.4. ENTROPIAS DE FORMACIÓN A DISTINTAS TEMPERATURAS.

COMPUESTO	$S_T^{298}$	$S_T^{333}$	$S_T^{353}$
	(kcal/mol K)		
BUTADIENO	0.06798	0.07041	0.07168
AC.ACÉTICO	0.03519	0.03668	0.03746
DIACET. DE BUTEN	0.08632	0.09163	0.09442
HIDRÓGENO	0.03121	0.03198	0.03238
DIACET. DE BUTAN	0.10882	0.11452	0.11751
AGUA	0.01058	0.01257	0.01363
1,4-BG	0.03844	0.04116	0.04259

Ahora, con la ecuación (4) se tiene el  $\Delta S^{\circ}_{REACC}$  de reacción para la acetoxilación:

$$\Delta S^{223}_{REACC} = (-1)(0.07041) + (-2)(0.03668) + (1)(0.09163) = -0.05214 \text{ kcal/mol K}$$

$$\Delta S^{353}_{REACC} = (-1)(0.07168) + (-2)(0.03746) + (1)(0.09442) = -0.05218 \text{ kcal/mol K}$$

Los resultados para las otras dos reacciones se presentan en la tabla C. 5.

### 3. CÁLCULO DEL $\Delta G$ Y LA CONSTANTE DE REACCIÓN<sup>13</sup>.

Para calcular el cambio de energía de Gibbs ( $\Delta G$ ) de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T \quad (5)$$

Sustituyendo los valores de entalpia y entropia calculados anteriormente en esta ecuación se obtiene para la acetoxilación.

$$\Delta G^{223}_{REACC} = -22.730 \text{ kcal/mol} - (333 \text{ K})(-0.05214 \text{ kcal/mol K}) = -5.3674 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^{353}_{REACC} = -22.747 \text{ kcal/mol} - (353 \text{ K})(-0.05218 \text{ kcal/mol K}) = -4.3275 \text{ kcal/mol}$$

Los resultados para las otras dos reacciones se presentan en la tabla C. 5.

La ecuación que relaciona la energía libre de Gibbs con la constante de equilibrio es la siguiente:

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad (6)$$

Por lo que la constante de reacción queda expresada como  $K_T = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$  y calculándola para la acetoxilación:

$$K^{333} = \exp -\left[\frac{-5.3674 \text{ kcal/mol}}{(1.987 \text{E-}3 \text{ kcal/mol K})(333 \text{ K})}\right] = 3333.76$$

$$K^{353} = \exp -\left[\frac{-4.3275 \text{ kcal/mol}}{(1.987 \text{E-}3 \text{ kcal/mol K})(353 \text{ K})}\right] = 478.018$$

Finalmente, los valores para las reacciones de hidrogenación e hidrólisis se presentan en la tabla siguiente

TABLA C.5. CONSTANTES TERMODINÁMICAS GLOBALES PARA CADA REACCIÓN.

CONSTANTES	ACETOXILACIÓN	HIDROGENACIÓN	HIDRÓLISIS
$\Delta H_r^{333}$	-22.73	-29.599	135.374
$\Delta H_r^{353}$	-22.747	-29.669	134.654
$\Delta S_r^{333}$	-0.05214	-0.00909	-0.02514
$\Delta S_r^{353}$	-0.05218	-0.00929	-0.02726
$\Delta G_r^{333}$	-5.3674	-26.5724	143.7456
$\Delta G_r^{353}$	-4.3275	-26.3891	144.2768
$K_r^{333}$	$3.3338 \times 10^3$	$2.76111 \times 10^{17}$	$4.4782 \times 10^{95}$
$K_r^{353}$	$4.7802 \times 10^2$	$2.18487 \times 10^{16}$	$4.6534 \times 10^{90}$

#### 4. CÁLCULO DEL AVANCE DE REACCIÓN<sup>13</sup>.

Al obtener el valor de la constante de reacción, se puede calcular la concentración de los componentes de la reacción en el equilibrio y tener una herramienta muy útil para determinar un valor teórico del grado de avance de la reacción a las condiciones establecidas.

La ley de acción de masas, es la ecuación que relaciona la constante de equilibrio con las concentraciones en el equilibrio y se puede escribir de la siguiente manera:

$$K = \prod (x_i) \quad (7)$$

Además, existe una variable denominada coordenada de reacción ( $\varepsilon$ ), que caracteriza la extensión o avance a que llega una reacción, a la coordenada de reacción  $\varepsilon$  se le han dado varios nombres diferentes, tales como: grado de avance, grado de reacción y variable de progreso. La ecuación que define los cambios de  $\varepsilon$  con respecto a los cambios en el número de moles de los compuestos presentes en la reacción química es la siguiente:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (8)$$

o

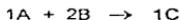
$$n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (9)$$

Por lo tanto, la fracción molar  $x_i$  de los componentes presentes se relacionan con  $\varepsilon$  por medio de la ecuación:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \quad (10)$$

En donde  $n_0$  es la suma de todas las moles iniciales y  $v$  es la suma de todos los coeficientes estequiométricos (productos con signo positivo y reactivos con signo negativo).

Para calcular el avance de reacción de la acetoxilación se considera que a partir de la estequiometría se tiene:



donde: A = Butadieno.  
 B = Ácido acético.  
 C = Diacetato de buteno.

Para el cálculo de  $\epsilon$  se tomó la reacción de acetoxilación 14 como ejemplo. Las moles iniciales de los componentes en esta reacción es la siguiente:

$$n_{A0} = 1.189$$

$$v_A = -1$$

$$n_{B0} = 2.998$$

$$v_B = -2$$

$$n_{C0} = 0$$

$$v_C = 1$$

Por consiguiente el número de moles totales iniciales en la reacción es:  $n_0 = 4.186$  y  $v = -2$ . Estos valores se sustituyen en la ecuación (10) y se obtiene:

$$x_A = \frac{1.189 - \epsilon}{4.186 - 2\epsilon}$$

$$x_B = \frac{2.998 - 2\epsilon}{4.186 - 2\epsilon}$$

$$x_C = \frac{\epsilon}{4.186 - 2\epsilon}$$

Con las relaciones anteriores, se sustituyen en la ecuación (7) y se obtiene:

$$K = \frac{\left( \frac{\epsilon}{4.186 - 2\epsilon} \right)}{\left( \frac{1.189 - \epsilon}{4.186 - 2\epsilon} \right) \left( \frac{2.998 - 2\epsilon}{4.186 - 2\epsilon} \right)^2} = 478.02$$

Se puede apreciar que la única incógnita de la ecuación anterior es el avance de reacción, por lo que resolviéndola se obtiene:

$$\epsilon = 1.1697$$

Este valor se puede sustituir en las ecuaciones para el cálculo de la fracción mol al equilibrio de cada especie implícita en la reacción.

$$x_A = 0.0104$$

$$x_B = 0.3563$$

$$x_C = 0.6333$$

Como podemos observar, prácticamente todo el butadieno se ha transformado, quedando solamente una fracción muy pequeña sin reaccionar. Los cálculos para las 16 reacciones de acetoxilación se presentan en la tabla C.6.

TABLA C.6. AVANCES TEÓRICOS PARA LAS REACCIONES DE ACETOXILACIÓN.

	$n_{AD}$	$n_{BD}$	$n_{CO}$	$n_I$	$\epsilon$	COMPOSICIONES AL EQUILIBRIO		
						$x_A$	$x_B$	$x_C$
1	1.444	3.512	0	4.956	1.4152	0.0135	0.3206	0.6659
2	1.444	3.512	0	4.956	1.4152	0.0135	0.3206	0.6659
3	1.492	3.514	0	5.005	1.4553	0.0175	0.2878	0.6947
4	1.492	3.514	0	5.005	1.4553	0.0175	0.2878	0.6947
5	0.455	3.514	0	3.968	0.4537	0.0004	0.8514	0.1482
6	0.891	3.530	0	4.421	0.8732	0.0067	0.6668	0.3265
7	0.730	2.817	0	3.548	0.7193	0.0052	0.6537	0.3411
8	0.649	2.817	0	3.466	0.6486	0.0001	0.7008	0.2950
9	0.793	2.817	0	3.610	0.7385	0.0256	0.6283	0.3461
10	0.671	2.817	0	3.488	0.6706	0.0002	0.6875	0.3123
11	0.470	2.817	0	3.287	0.3521	0.0455	0.8182	0.1363
12	1.623	2.817	0	4.441	1.3741	0.1472	0.0409	0.8119
13	1.227	2.817	0	4.044	1.1378	0.0504	0.3064	0.6433
14	1.189	2.998	0	4.186	1.1697	0.0103	0.3563	0.6333
15	1.202	3.514	0	4.715	1.1914	0.0044	0.4846	0.5108
16	1.072	2.000	0	3.072	0.0202	0.1179	0.1167	0.7655

El procedimiento seguido para llegar a las composiciones teóricas al equilibrio también se implementó para las reacciones de hidrogenación e hidrólisis, por lo que se obtuvieron las respectivas fracciones mol al equilibrio. La estequiometría de las reacciones es:

HIDROGENACIÓN:	$1A + 1B \rightarrow 1C$	HIDRÓLISIS:	$1A + 2B \rightarrow 1C + 2D$
	$v = -1-1+1 = -1$		$v = -1-2+1+2 = 0$