

127  
2q.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**SINTESIS DE ACRILATO DE METILO VIA  
CATALISIS HETEROGENEA.**

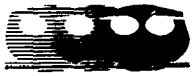
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A

**OLIVIA QUEVEDO AGUILAR**



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Jurado Asignado:**

**Presidente:** Prof. CETINA ROSADO RAÚL.  
**Vocal:** Prof. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN G.  
**Secretario:** Prof. ALCARAZ CIENFUEGOS JORGE.  
**1er. Suplente** Prof. RUBIO ARROYO MANUEL FERNANDO.  
**2o. Suplente** Prof. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS.

**Lugar Donde se Desarrolló el Tema:**

Laboratorio de Investigación en Procesos,  
Departamento de Ingeniería Química,  
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del Tema:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS.

**Sustentante:**

  
\_\_\_\_\_  
OLIVIA QUEVEDO AGUILAR.

PAPA:

Por el momento, el presentarte este trabajo es la única manera en que puedo agradecerte la dedicación que has mostrado para con tu familia y el ejemplo profesional que me has brindado.

MAMÁ:

Ahora ves sólo uno de los frutos que nace a partir del amor que me tienes. Gracias.

Braulio: No sólo lo anterior, también este trabajo lo quiero compartir contigo.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México la preparación profesional que me brindó y la oportunidad de conocer a gente tan maravillosa como la Química Tochimil Arévalo Mora y el Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos, quienes no sólo me han regalado parte de sus conocimientos, también amistad.

Obviamente a la Universidad también le debo las interminables horas de amistad de mis compañeritos de escuela. Sandra, Zelma, Ana, Briseyda, Carlos, Alberto y Fernando también cooperaron para que la "carrera" se me hiciera más corta. Jere y Toño no cooperaron en mucho para aligerar el trabajo, pero es parte de su ocupación como hermanos.

## INDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE	1
INTRODUCCION	4
<b>CAPITULO I. Aspectos Generales.</b>	
Antecedentes.	8
Procesos Industriales para la Obtención de Acrilatos	12
Principales Usos y Aplicaciones.	17
<b>CAPITULO II. Propiedades del Acrilato de Metilo.</b>	
Propiedades Físicas.	20
Propiedades Químicas.	21
Reactividad.	21
Toxicología.	23
Seguridad Industrial.	24
Almacenamiento	24
<b>CAPITULO III. Desarrollo Experimental.</b>	
Reactivos.	27

Descripción del Equipo.	28
Parámetros Experimentales.	29
Procedimiento Experimental.	30
Reacción.	30
Catalizador.	31
Secuencia de Operación.	33
Método de Análisis.	34
Cuantificación de Reactivos y Productos.	34
Manejo de Datos Experimentales.	35

**CAPITULO IV. Resultados Experimentales, Análisis y Discusión.**

Efecto del tipo de Catalizador.	42
Efecto de la Cantidad de Catalizador.	47
Efecto de la Relación Reactivos en la Alimentación.	48
Efecto de la Temperatura.	50
Fenómenos de Transferencia de Masa.	51
Pruebas de Estabilidad de la Resina.	52
Formación de Subproductos.	53

**CAPITULO V. Cinética de la Reacción.**

Modelo de Cálculo para la Obtención de las Constantes Cinéticas.	55
Parámetros de Arrhenius.	59

<b>CAPITULO VI.</b>	<b>Aspectos Económicos.</b>	
	Características del Producto.	61
	Datos de Mercado.	62
	Consumo Nacional.	62
	Importaciones.	63
	Exportaciones.	64
	Producción.	65
<b>CAPITULO VII.</b>	<b>Conclusiones.</b>	<b>68</b>
<b>APENDICES.</b>		
	1. Propiedades de la Resina de Intercambio Iónico Amberlyst-15.	71
	2. Curvas de Calibración.	75
	3. Experimentos Evaluados.	77
	4. Modelos de Cálculo Probados para la Obtención de la Cinética.	79
	5. Subproductos.	87
<b>BIBLIOGRAFIA.</b>		<b>91</b>

## *INTRODUCCIÓN*

La necesidad de nuevos materiales ha impulsado al hombre a encontrar alternativas para elaborar objetos y enseres para su beneficio. En estos nuevos materiales encontramos a los acrilatos. Los compuestos de este tipo más importantes a nivel industrial son el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de butilo y el de 2-etil hexilo. Estos monómeros pertenece a la familia de los ésteres del ácido acrílico.

Los ésteres acrílicos y el ácido acrílico se producen comercialmente desde 1920. El uso de los poliacrilatos se extendió rápidamente conforme se desarrollaron nuevos métodos para producir el monómero. Generalmente toda la producción de monómero es convertida a polímeros y copolímeros para la elaboración de distintos productos de uso intermedio y final que van desde la industria en general hasta la aplicación médica, pasando por los artículos para el hogar, para la industria automotriz y los electrónicos.

Los acrilatos tienen una cualidad única, que es la facilidad de combinación de propiedades en sus polímeros y copolímeros para obtener características específicas del material, tales como flamabilidad, comportamiento antiestático, capacidad de entrecruzamiento, elasticidad, solubilidad o insolubilidad en ciertos solventes, hidrofiliidad e hidrofobicidad, claridad del cristal, pigmentabilidad,



resistencia a las condiciones atmosféricas, resistencia a los químicos, al calor y a la luz ultravioleta. Dentro de su gran versatilidad contamos con diferentes formas finales según se desea: lámina, varilla, tubo, película y pastillas.

México no es productor de acrilatos y sin embargo, su mercado lo requiere. Celanese de México fué la única planta productora de Acrilato de Metilo hasta 1993. Anteriormente obtenía acrilato de metilo a partir de acrilonitrilo y ácido sulfúrico y posteriormente la alcoholisis del sulfato de acrilamida con metanol, que se efectuaba mediante catálisis homogénea, pero su producción presentaba demasiados inconvenientes.

Este proceso requería equipo construido con material de características muy especiales, porque los líquidos que se manejaban eran altamente corrosivos y las condiciones de reacción y de separación muy severas. Los subproductos obtenidos eran altamente contaminantes y no podían tratarse posteriormente, y la recuperación del catalizador era bastante costosa. Todas estas desventajas ocasionaron que no hubiera producción de acrilato de metilo.

Como antecedente a este trabajo se ha estudiado el proceso de esterificación en un sistema homogéneo donde se proponen algunas soluciones a los problemas antes mencionados sustituyendo el ácido sulfúrico utilizado como catalizador por ácido para-toluensulfónico, lo que reduce los residuos

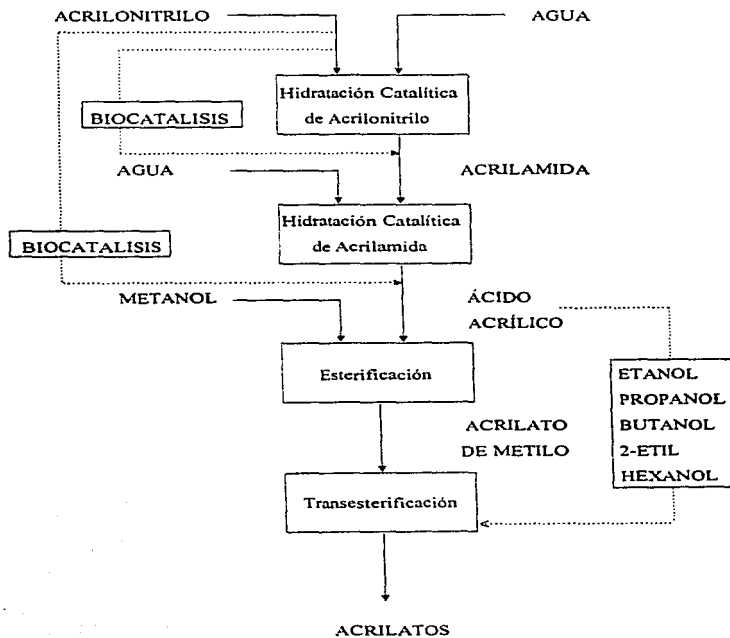
contaminantes; se estudia la termodinámica para proponer una vía de separación menos peligrosa, pero continúa con el inconveniente de que la catálisis se realiza en fase homogénea. Con la proposición de la catálisis heterogénea para sintetizar acrilato de metilo que se hace en este estudio se pretenden aprovechar algunas ventajas como la considerable disminución del tren de separación en el proceso.

Los objetivos que se persiguen en este trabajo experimental son:

- ◆ Proponer la catálisis heterogénea de esterificación del ácido acrílico para la obtención de acrilato de metilo en un reactor intermitente.
- ◆ Estudiar los parámetros de operación experimentales como son relación de reactivos, temperatura de reacción, tiempo de reacción, cantidad y tipo de catalizador del proceso de esterificación.
- ◆ Determinación de los parámetros cinéticos.
- ◆ Modelamiento de la cinética de la reacción de esterificación.

Cabe mencionar que este trabajo sigue siendo parte de un proyecto de mayor alcance, que tiene como objetivo principal otorgarle mayor valor agregado al acrilonitrilo.

## PROYECTO ACRILATOS



## ***CAPÍTULO I***

### ***ASPECTOS GENERALES***

#### **ANTECEDENTES**

Los ésteres acrílicos son líquidos claros e incoloros, los cuales normalmente son estabilizados con  $15 \pm 5$  ppm de hidroquinona <sup>(1)</sup>. Son producidos industrialmente por esterificación de ácido acrílico, aunque su síntesis se basó primeramente en la deshidratación de la etilén-cianohidrina; están disponibles con una pureza de 99 -99.5 % <sup>(2)</sup>.

La mayoría de los productos acrílicos inician con monómero de acrilato de metilo, el cual es producido mediante un proceso de dos etapas donde la acetona y el ácido cianhídrico reaccionan para formar aceto-cianohidrina; esto reacciona con metanol u otro alcohol para producir acrilatos de alto peso molecular <sup>(3)</sup>; por trans-esterificación a partir del acrilato de metilo o de etilo <sup>(4)</sup>.

Los acrílicos se obtienen mediante polimerización por radicales libres iniciado con un peróxido o azo-catalizador o vía polimerización redox <sup>(5)</sup>. Ofrecen una dureza excepcional, poca rugosidad y durante la combustión generan poco humo; son cristales claros y transparentes resistentes al deterioro en todos los

tipos de intemperie <sup>(6)</sup>. Las modificaciones de los polímeros incluyen copolímeros de metilmetacrilato con otros monómeros tales como acrilato de metilo y de etilo, acrilonitrilo y estireno. Los acrílicos son mezclados con vinilo, butadienos y otros hules; son mezclados con resinas de poliéster para proveer características físicas específicas y de procesamiento <sup>(7)</sup>.

Las reacciones de esterificación para la obtención de acrilatos se efectúan mediante catálisis homogénea o heterogénea. En una catálisis homogénea encontramos que el catalizador y los reactantes o productos están en la misma fase, y es ése el inconveniente que presenta, pues la separación del catalizador implica un gasto mayor. En una catálisis heterogénea, es muy fácil la separación de la corriente de reactantes y productos del catalizador.

Entre los catalizadores comerciales de uso común para procesos catalíticos están las resinas de intercambio iónico o como el Amberlyst-15, la que tiene muchas ventajas físicas y químicas. La función de un catalizador es incrementar la rapidez total de reacción reduciendo la energía de activación del paso que la controla <sup>(8)</sup>. Las ventajas químicas que proporciona la resina se discuten más adelante; las ventajas físicas se presentan a continuación <sup>(9)</sup>.

El beneficio citado más frecuentemente para el uso de catálisis heterogénea es la fácil separación de los productos por métodos mecánicos como

filtración y decantación, eliminando la necesidad de separar mediante procesos de destilación o extracción. Ofrece también la ventaja de una gran dispersión molecular, lo que permite un alto grado de interacción reactante-catalizador.

Las resinas pueden manejarse y almacenarse muy fácilmente; permiten operar en procesos continuos o en procesos por lotes, lo que no sólo permite flexibilidad en el diseño del proceso, se eliminan pasos y equipo asociado con la remoción del catalizador, por lo que disminuyen los costos; también permite controlar el tiempo de residencia en operaciones continuas; los problemas de disposición de residuos son eliminados porque no se producen; la pureza del producto y la producción se mejoran lavando el catalizador para remover los contaminantes; las resinas ácidas contienen el equivalente de ácido mineral fuerte, pero son más seguras de manejar y sin riesgo personal; la corrosión se reduce significativamente: el contacto de los grupos ácidos con el equipo ocurre en un pequeño porcentaje.

Las resinas se emplean en esterificación, alquilación, hidratación, dimerización de olefinas, deshidratación de alcoholes, condensación y otras.

Cuando se pretende efectuar un cambio de catalizador en un proceso, se deben considerar de inicio las siguientes razones <sup>(10)</sup> :

- ◆ Primero, los reactores a escala industrial con cama fija, generalmente no llegan a una conversión en equilibrio después de un tiempo de residencia. Es decir, usualmente tiende el potencial a incrementar la rapidez de reacción global y realiza un incremento en la rapidez de producción.
- ◆ Segundo, un catalizador heterogéneo contiene una variedad de sitios activos, y no todos nos dan los productos deseados, sino también productos indeseados. Los productos no deseados pueden envenenar el catalizador o formar carbón lo que provocaría un decremento en la rapidez global de reacción como función del tiempo de uso del catalizador. Se debe tratar de eliminar los productos indeseables por incremento de la selectividad.
- ◆ Tercero, si la planta usa camas de catalizador fijas, se puede tratar de incrementar el tiempo entre las regeneraciones; en otras palabras, se puede procurar incrementar la estabilidad del catalizador.

La importancia relativa de estos parámetros catalíticos, dependen del proceso. Pero en general, la rapidez global de reacción es el parámetro más importante, seguido por la selectividad y después la estabilidad.

---

**PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA OBTENCIÓN DE ACRILATOS**
**Procesos Primarios**

Estos métodos son usualmente utilizados en la industria para obtener directamente los monómeros acrílicos, como los ácidos o ésteres a partir de materiales iniciales no acrílicos <sup>(11)</sup>.

Etilén Cianohidrina. En 1901 se conocen las estructuras de los productos de la condensación del líquido obtenido (incluyendo dímeros y trímeros) de la acción de alcóxidos de sodio en metil y etil acrilato. Se desarrolló una nueva síntesis de acrilatos: la síntesis parte del etileno, el cual se convierte a etilén cianohidrina por reacción con ácido hipocloroso, proceso que se emplea en Rohm & Hass a partir de 1927 <sup>(12)</sup>.



La etilén cianohidrina se obtiene por la siguiente reacción:



Finalmente el acrilato se forma:





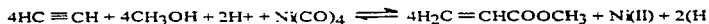
Etilén Cianohidrina.

El proceso más sencillo para la manufactura de acrilatos, emplea una base catalizada para la adición de cianuro de hidrógeno a óxido de etileno, a lo que sigue una gran deshidratación e hidrólisis o alcoholólisis bajo severas condiciones ácidas <sup>(13)</sup>.

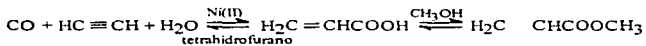
Esta vía desplazó la Química basada en el acetileno hace 40 años. El proceso fue utilizado en Rohm & Hass en 1933 y en Union Carbide Chemical en 1949 <sup>(14)</sup>.

Carbonilación de Acetileno.

Walter Reppe descubrió la síntesis del ácido acrílico o sus ésteres por carbonilación de acetileno con monóxido de carbono, agua o alcoholes en presencia de carburo de níquel <sup>(15)</sup>. El proceso fue utilizado en Europa a partir de 1948 y durante muchos años por Dow Chemical Co. y Badische. La mayoría de los procesos para obtener ésteres son a partir de ácido acrílico. La reacción procede estequiométricamente en  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bajo condiciones benéficas.



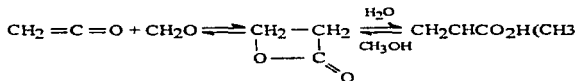
o catalíticamente bajo altas presiones. Este proceso fue empleado por Rohm and Hass Co.



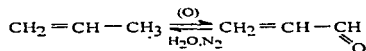
Aniline & Soda-Fabrick empleó esterificación directa del ácido acrílico obtenido por acetileno, monóxido de carbono y agua para obtener los ésteres <sup>(16)</sup>.

### β-Propiolactona.

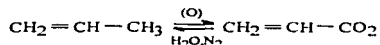
Esta tecnología empieza a desaparecer debido a la carcinogenicidad de la lactona. La reacción de cetona y formaldehído proporciona la lactona, la cual convierte a ácido acrílico o ésteres. En 1958 Celanese lo patenta como proceso Goodrich <sup>(17)</sup>.



Oxidación de Propileno en Fase Vapor. Actualmente la tecnología que se prefiere es la oxidación en dos etapas en fase vapor de propileno a ácido acrílico (Acrolein Corp., Distillers Co., Standard Oil Company of Ohio). Esta ruta es atractiva por el relativamente bajo costo del propileno y la posibilidad de emplear catalizadores altamente activos y selectivos. La reacción procede en dos etapas, la oxidación de acroleína,



esta vía de preparación del ácido acrílico se empleó antes de 1850 (Rohm & Hass Co.) <sup>(18)</sup>. Posteriormente se efectúa la obtención de ácido acrílico.

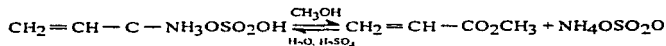
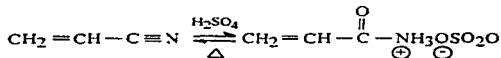


Otras síntesis químicas de ácido acrílico, incluyen condensación de formaldehído con ácido acético y la carbonilación oxidativa de etileno pero no han sido desarrolladas comercialmente <sup>(19)</sup>.

### Procesos Secundarios

Los métodos para la preparación de ésteres de acrílico son por intraconversión de otros derivados de acrílico <sup>(20)</sup>.

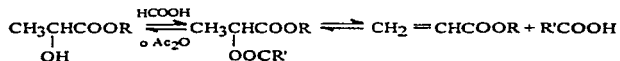
Hidrólisis de Acrilonitrilo. Como el proceso de etilén cianohidrina, el acrilonitrilo puede ser hidrolizado en presencia de ácidos minerales fuertes para proveer ácido acrílico <sup>(21)</sup>.



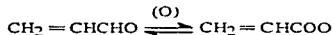
Otra manera de clasificar estas reacciones puede ser la siguiente <sup>(22)</sup> :

Procesos de Adición. En presencia de catalizadores, el formaldehído puede reaccionar con ésteres de acetato para formar acrilatos; el metacrilato de metilo se obtiene de forma similar del propionato de metilo.

Procesos de Eliminación. La acrilación del grupo hidroxilo con ácido fórmico o anhídrido acético de  $\alpha$ -cicloxi-propionatos, el cual es pirrolizado con eliminación de ácido fórmico o acético para obtener ésteres de acrílico.



Procesos Oxidativos. Antes de 1850, la acroleína se obtenía de la oxidación del propileno; su oxidación a ácido acrílico o ésteres representan otra posibilidad para la explotación comercial. El peróxido de hidrógeno, el aire o el oxígeno, se han utilizado como oxidantes en presencia de óxido de plata, ácido vanádico, ácido fosfo-molibdico o sus sales, y ácido fosfo-tungstínico.



---

## USOS Y APLICACIONES <sup>(23)</sup>

El uso de los monómeros, polímeros y copolímeros de los ésteres de ácido acrílico dependen de sus propiedades físicas, por lo que los copolímeros y los comonómeros auxiliares dependen de las aplicaciones. La primer aplicación comercial, en el período de 1925-1930 fue como base de barnices en el acabado de pieles. La estabilidad inherente, durabilidad y su capacidad para pigmentarse, son características importantes para la selección de cada sistema en varias aplicaciones de recubrimiento <sup>(24)</sup>. Las principales áreas de uso son:

**Recubrimientos y Barnices:** Los recubrimientos son principalmente para protección de metales; los acrilatos proveen de excepcional adherencia, flexibilidad y retiene más tiempo el color; presentan gran resistencia al agua. Se utilizan en todo tipo de superficies (estuco, block, tejamanil ,concreto, asbestos, superficies exteriores, etc.). En la industria automotriz: se prefiere aumentar la concentración de polímero para disminuir la de solvente.

En la industria del papel: la alta calidad del papel es función del recubrimiento del pigmento para asegurar una buena impresión y apariencia (lustre, suavidad, libre de coloraciones, y resistencia a la luz ultravioleta, adhesión resistencia al solvente, permeabilidad, etc.); anteriormente se utilizaban los productos naturales para la encuadernación.

Como adhesivos y Sellos: Se busca laminaridad, sensibilidad a la presión y compuestos que sellan, cualidades que proporcionan los producidos por los poliácridatos, de los que se aprovecha la temperatura de transición vítrea adaptada para cada aplicación.

En la Industria textil: Son empleados exclusivamente como polímeros de Emulsión. Mediante los poliácridatos se obtiene resistencia, laminaridad, suavidad, impermeabilidad.

En la industria de las pieles: La superficie de la pieles es tratada para hacerlas hidrofóbicas mientras aparece ésa característica en ellas; para la buena pigmentación, para que no se quiebre o rasgue y para que puedan tener un pequeño espesor.

Espesantes: Este fenómeno logra que el polímero disuelto en agua espese la fase acuosa del polímero, para interaccionar y producir un pseudo-agregado de partículas de polímero e interaccionar con emulsificantes y otros ingredientes del látex. Se emplean en las bases de las alfombras, para la preparación de elástico, engomado, cubiertas de piso antiderrapantes y bases tapizado. Con ellos se pueden ajustar características como viscosidad de la pintura para aplicar con brocha, rodillo o atomizador; en otras áreas: vidriado de cerámicas, pastas para teñir textiles, fluidos hidráulicos no inflamables, pasta dentrífica, fluidos para

barrenar, cremas para rasurar, detergentes líquidos para lavandería y en engomados adhesivos.

En menor escala en la industria textil como componentes de fibras transparentes y plásticos; como acabados textiles y de pieles; recubrimientos protectores para pulir pisos, automóviles, papel y zapatos; como aditivos para la encuadernación; como aditivos en morteros y concretos; se utiliza como protección contra las fumigaciones y como fertilizantes; se emplea para matrices de intercambio iónico; como adhesivos, aditivos y espesadores para emulsiones acuosas y dispersiones

## *CAPÍTULO II*

### *PROPIEDADES DEL ACRILATO DE METILO*

#### PROPIEDADES FÍSICAS (1), (2), (3)

<b>Propiedades Físicas del Acrilato de Metilo</b>	
Fórmula Molecular	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Peso Molecular	86.1
Punto de Ebullición a 760 mm Hg (°C)	79.9
Punto de Congelación (°C)	-76.0
Densidad a 25 °C	0.950
Índice de Refracción a 25 °C	1.4003
Viscosidad a 25 °C	0.47
Temperatura de Inflamación (°C)	10
Calor de Vaporización (cal/g)	92
Calor de Polimerización (Kcal/mol)	18.809
Calor Específico (cal/g, °C)	0.48
<b>Solubilidad a 23 °C</b>	
En Agua (partes/100)	5
De Agua (parte/100 monómero)	2.5
<b>Cantidad de Inhibidor</b>	
Éter metílico de la hidroquinona (ppm)	15, 50, 200, 1000
Hidroquinona (ppm)	1000
<b>Puntos de Ebullición de los Azeótropos</b>	
Con Agua (°C a 101 KPa)	71
Contenido de Agua (%)	7.2
Con Metanol (°C a 101 KPa)	62.5
Contenido de Metanol (%)	54



## PROPIEDADES QUÍMICAS <sup>(4)</sup>

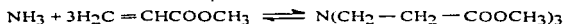
Los ésteres acrílicos contienen en su estructura molecular un grupo vinílico altamente reactivo por lo cual son susceptibles de polimerizar y efectuar reacciones típicas de adición por medio de la doble ligadura y reacciones de intercambio típicas de los ésteres.

Los acrilatos y metacrilatos son derivados del etileno. La sustitución de un grupo carbonilo por cada uno de los hidrógenos del etileno afecta en gran medida la reactividad del doble enlace. Por un lado se tiene el efecto inductivo del átomo de carbono del grupo carboxilo, deficiente en electrones, y la tendencia de quitar electrones. Por otro lado, se tiene el efecto de resonancia del doble enlace carbono oxígeno y la tendencia de dar electrones. Debido a esto, los acrilatos y los metacrilatos fácilmente reaccionan con agentes electrofílicos, de radicales libres y nucleofílicos.

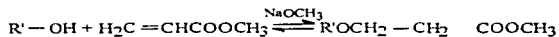
### Reactividad

El acrilato de metilo tiene una serie de reacciones típicas de los ésteres orgánicos. Algunas de las más importantes se muestran a continuación:

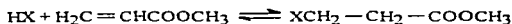
Con amoniaco para producir amino-ésteres terciarios.



Con alcoholes para producir β-alcohoxi-propionatos.



Con hidrógeno activo para producir propionatos β-sustituídos.

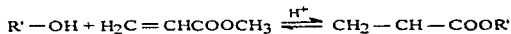


Con aminas primarias para producir β-amino-propionatos.

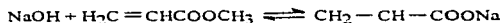


Ésteres Derivados:

Trans-esterificación para producir ésteres de acrilatos.



Saponificación para producir acrilato de sodio.



## TOXICOLOGÍA

Los monómeros de acrílico tienen toxicidad moderada. El acrilato de metilo es el más tóxico de los ésteres comunes, tiene una toxicidad en el mismo rango que la hidroquinona o el óxido de etileno. El daño más serio con el acrilato de metilo es el ataque a los ojos; es irritante de las membranas respiratorias, y después de una larga exposición pueden resultar serias consecuencias aún a bajas concentraciones en el aire (50-75 ppm). La Conferencia Americana de Industrias Sanitarias Gubernamentales (ACGIH) recomienda una concentración máxima permisible durante una exposición de 8 horas de 10 y 25 ppm para el acrilato de metilo y de etilo respectivamente. Una buena regla es que cualquier olor persistente de estos ésteres, es un peligro potencial <sup>(5)</sup>.

Toxicidad de los Monómeros de Acrílico					
Monómero	Ingestión	Inhalación en Ratas,			Vía Cutánea
	LD <sub>50</sub> , rata.	Concentración en aire.			conejos.
	mg/Kg	mg/L	ppm	tiempo, h	mg/Kg
Acrilato de Metilo	300	3.8	1,000	4	1,300
Acrilato de Etilo	1,020	7.4	1,800	4	1,800
Ácido Acrílico	1,010				1,022

## SEGURIDAD INDUSTRIAL

Se pueden evitar daños utilizando ropa protectora, especialmente en interiores. Si está dañada, la ropa debe eliminarse, y si se moja, se debe quitar y lavar. Después de un contacto accidental, las partes afectadas deben lavarse perfectamente con agua; se requiere la atención inmediata de un médico después de un contacto con los ojos o después de un colapso tóxico. Se deben ventilar bien los edificios en los cuales se utilicen estos ésteres; en los laboratorios deben realizarse todas las operaciones bajo las campanas extractoras. Sólo el personal capacitado puede atender un derramamiento. Los vapores pueden controlarse por adsorción en carbón activado o por oxidación catalítica.

## ALMACENAMIENTO

**INFLAMABILIDAD.** Los ésteres acrílicos son líquidos combustibles y deben protegerse de fuentes de ignición. El acrilato de metilo está clasificado como un líquido inflamable; forma una mezcla explosiva con aire a temperatura ambiente con un punto de ignición está alrededor de 26 °C, y por tanto requiere atención especial.

PROPIEDADES DEL ACRILATO DE METILO

Límites de Explosividad de los Monómeros de Acrílico		
Monómero	Límite Inferior, %	Límite Superior, %
Acrilato de Metilo	2.8	25, Saturación.
Acrilato de Etilo	1.8	"
Ácido Acrílico	2.4	"
Metil Metacrilato	2.12	12.5, Saturación.

Los monómeros acrílicos están sujetos a autocatalizarse, polimerizándose u oxidándose; estos procesos pueden prevenirse con la calidad del producto con un almacenamiento y uso cuidadosos y con transportación segura.

Los monómeros de acrílico ya almacenados se inhiben nuevamente por compuestos fenólicos incluyendo hidroquinona y su éter monometílico con  $15 \pm 5$  ppm, cantidad que no afecta la polimerización ni causa decoloración en la polimerización.

La estabilidad mínima sugerida es a  $54.5^{\circ}\text{C}$  por 30 días para evitar la formación de polímero. Los acrilatos monoméricos inestabilizados, pueden almacenarse por pocas semanas abajo de  $10^{\circ}\text{C}$ .

El estabilizador es efectivo sólo en presencia de oxígeno: deben almacenarse en contacto con aire seco y nunca bajo atmósfera inerte. El agua conduce a una oxidación, la cual inicia la formación de polímero, hidroliza el éster para formar ácido, promueve la formación de polímeros de mala calidad, y en el caso del ácido acrílico, promueve la formación de ácido acriloxi-propiónico (dímero del ácido acrílico).

El inhibidor puede removerse mediante destilación con un lavado cáustico o con resinas de intercambio iónico, la que se prefiere en ésteres, ya que el producto contiene cantidades menores a 1 ppm.

El material usual de construcción para los sistemas de almacenamiento es acero templado. Cuando se utilizan tanques de acero, la humedad debe ser eliminada para evitar la corrosión del equipo, la contaminación de los monómeros y su polimerización.

### *CAPÍTULO III*

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

#### REACTIVOS

Los reactivos utilizados fueron

Ácido Acrílico grado Q. P.	líquido	Aldrich Chemical Company, Inc.
Metanol Absoluto grado R. A.	líquido	Mallinckrodt.
Acrilato de Metilo grado Q. P.	líquido	Merck-Schuchardt.
Ácido para-toluensulfónico	crisales	Productos Químicos Monterrey.
Amberlyst-15	esferas	Aldrich Chemical Company, Inc.
Silica Sulfatada	crisales	Aldrich Chemical Company, Inc.
Fenotiacina	crisales	Merck.
Hidroquinona	crisales	Aldrich Chemical Company, Inc.
Cloranilo	crisales	Merck.

## DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Se utilizó en las experimentaciones un reactor intermitente marca Parr modelo 4561 (fig. 3.1) con capacidad nominal de 300 mL; tiene un agitador con sello magnético, válvula de muestreo, una canastilla para el catalizador y sellos mecánicos. El equipo se complementa con un panel modelo 4842 que controla el calentamiento a través de la mantilla, el acoplamiento con el reactor es mediante un termopar que tiene una desviación máxima de temperatura de  $\pm 1$  °C.

La velocidad del agitador está controlada por un motor de  $\frac{1}{12}$  HP y puede variar entre 0 y 2500 r.p.m.

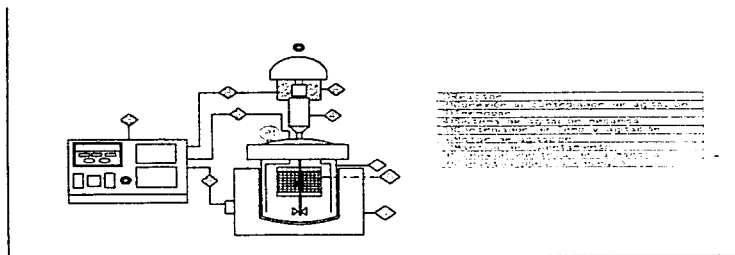


Figura 3.1. Esquema del Equipo de Reacción.



**PARÁMETROS EXPERIMENTALES**

En el desarrollo de este trabajo se analiza el comportamiento de la reacción de esterificación del ácido acrílico con metanol, considerando la optimización de cuatro parámetros de operación que son la relación de reactivos, tipo y cantidad de catalizador y temperatura, los que se variaron de la siguiente forma:

**Relación Molar de Reactivos**

metanol / ácido acrílico    2.7, 1.7, 1.3, 1, 0.7.

Tipo de catalizador        ácido p-toluensulfónico, sílica sulfatada, Amberlyst-15.

Cantidad de catalizador    15 g., 10 g., 6 g., 2 g., 0 g.

Temperatura                120 °C, 100 °C, 85 °C.

Las pruebas de estabilidad del catalizador se efectuaron mediante 5 reacciones consecutivas de una hora de duración utilizando la misma resina para todas ellas.

---

**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL****Reacción.**

Los ésteres se preparan generalmente por la reacción directa de alcoholes o fenoles con ácidos y sus derivados <sup>(1)</sup>.

Al realizar la reacción de esterificación del ácido acrílico con metanol utilizando ácido para-toluensulfónico como catalizador, se obtienen como productos principales acrilato de metilo y agua. La reacción se realiza en fase líquida y se puede representar como sigue:



La mezcla final de la reacción requiere de un proceso posterior de purificación para la separación del acrilato de metilo.

Cuando la reacción es catalizada con amberlyst-15, se lleva a cabo de la misma forma, pero la acidez que proporciona el ácido p-toluensulfónico ahora es proporcionada por los grupos funcionales sulfónicos presentes en el sólido ácido.

### Catalizador.

El Amberlyst-15 es una resina macroreticular, clasificada así por sus características estructurales <sup>(3)</sup>. En el apéndice 1 se reporta información respecto a la resina.

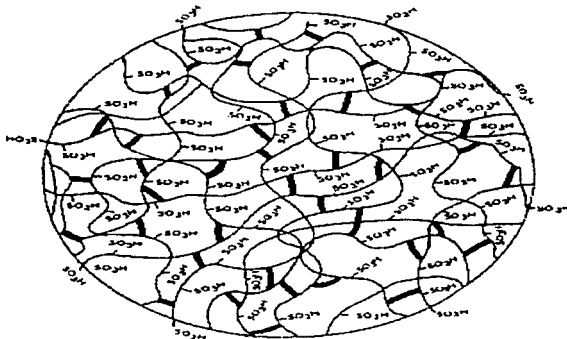
El empleo de resinas de intercambio iónico como catalizadores no sólo ofrece las ventajas físicas anteriormente mencionadas. Se enlistan a continuación sus propiedades químicas:

Los sitios ácidos de la resina son muy fuertes; son equivalentes a los ácidos minerales concentrados; el ambiente presentado en el interior de la perla es equivalente a un ácido homogéneo entre 1.4-2.5 N<sup>(4)</sup>.

La resina anhidra puede emplearse en sistemas no acuosos; es poco oxidativa y corrosiva; ofrecen la posibilidad de un gran control en el transcurso de la reacción; la aplicación de esta selectividad permite efectuar reacciones catalizadas con la resina que no se realizan con catálisis homogénea.

Permiten catalizar en solventes no polares, la matriz no necesita que ocurra un hinchamiento para que se de accesibilidad a los grupos catalíticos; su estructura macroporosa es independiente del solvente; las resinas permiten

alcanzar una gran pureza del producto al reducir o eliminar reacciones alternas y reacciones posteriores de los reactantes y ácidos, obteniendo alta producción, el contacto del producto después de la difusión al seno del líquido con la mayoría de los sitios activos se dificulta porque estos son internos.



- Cadenas de Poliestireno
- Matriz de Divinilbenceno

Figura 3.2. Representación de una Perla de A-15.

## Secuencia de Operación

Las medidas de seguridad rigurosas para el inicio de los experimentos contemplan el uso de bata de algodón, de guantes de látex, de lentes protectores y el desarrollo completo de los experimentos se realizará abajo de una campana extractora.

La experimentación inicia con la medición y registro de la masa y el volumen del metanol y del ácido acrílico, seguido por la medición y la disolución del inhibidor en la mezcla de reacción en el vaso del reactor; el catalizador después de medido se coloca en la canastilla y se sujeta a la tapa del reactor; se coloca la propela para la agitación. Se toma una muestra de la mezcla de reacción aproximadamente de 1 mL con una jeringa y se coloca en un frasco; se cierra el reactor y se asegura con el sello mecánico.

El reactor se coloca en su soporte, se conecta la tapa con el temporizador al panel de control; también un flujo de agua al motor del agitador para evitar su calentamiento. Se asegura que todas las válvulas de la tapa estén completamente cerradas, se sube la canastilla alrededor del reactor y en el panel de control se indica la temperatura a la que se lleva la reacción y se inicia el calentamiento.

Se inicia un muestreo a través de la válvula apropiada en frascos viales (de 4 mL con tapa roscada con hule) marcados para su posible identificación, a intervalos de tiempo regulares.

Al término del tiempo de reacción especificado de acuerdo al experimento, se apaga el motor y el panel de control, se desconecta y se deja enfriar el reactor. Posteriormente se abre el reactor, se vacía, se lava y se deja secar.

## MÉTODO DE ANÁLISIS

### Cuantificación de Reactivos y Productos

La identificación y cuantificación de los reactivos y productos se hizo mediante el uso de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890, con detector de ionización de flama y una columna Altech AT-35 (0.53 mm\*10m Methyl Silicone). Para la cuantificación del Agua, se utilizó un titulador volumétrico Karl Fisher Orion AF8.

Las condiciones del cromatógrafo para el análisis y las curvas de calibración de reactivos y productos se encuentran reportadas en el Apéndice 2 de este trabajo.

## Manejo de Datos Experimentales

Para la obtención de los resultados que se reportan es necesario conocer los siguientes datos experimentales y para facilitar su tratamiento, se utilizó la siguiente nomenclatura:

aa: ácido acrílico.                      met: metanol.                      am: acrilato de metilo.

$\eta_{aa}^{\circ}$  : moles iniciales de ácido acrílico.

$\eta_{am}^{\circ}$  : moles iniciales de acrilato de metilo.

$\eta_{met}^{\circ}$  : moles iniciales de metanol.

$\eta_i$  : moles del componente i, (i = ácido acrílico, acrilato de metilo, metanol.).

$V_i^{\circ}$  : volumen inicial del componente i, (i = aa, am, met.).

$V_i$  : volumen del componente i, (i = aa, am, met.).

$\rho_i$  : densidad del componente i, (i = aa, am, met.).

$C_i^{\circ}$  : concentración inicial del componente i, (i = aa, am, met.).

$C_i$  : concentración del componente i, (i = aa, am, met.).

A partir de las curvas de calibración obtenidas del cromatógrafo calculamos las concentraciones y las moles de ácido acrílico, de acrilato de metilo y de metanol. Los cálculos descansan en el hecho de que las reacciones de esterificación son en general de estequiometría 1 a 1<sup>(1)</sup>.

Posteriormente se determinan la conversión, el rendimiento y las concentraciones a cada tiempo de cada uno de los experimentos <sup>(2)</sup>.

### Concentraciones

Las concentraciones en moles por litro del compuesto *i* se calculan como:

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

### Conversión

Se denomina conversión a la fracción de reactante transformada en producto. Como el volumen es constante, el cálculo puede hacerse en base a las concentraciones. La expresión queda definida como:

$$\% \text{ Conversión}_{aa} = \% X_{aa} = \left[ \frac{C^{\circ}_{aa} - C_{aa}}{C^{\circ}_{aa}} \right] \times 100$$

### Selectividad

Es la relación entre la rapidez de aparición de un producto respecto a la rapidez de otro<sup>(2)</sup>. Este valor nos indica la proporción de la reacción total que se convierte en el producto deseado.

$$\% \text{ Selectividad} = S_o = \frac{C_{am}}{C^{\circ}_{aa} - C_{aa}} \times 100 = \frac{R_{an}}{C^{\circ}_{aa}} \times 100$$



**Rendimiento**

El rendimiento de un producto específico, se define como una fracción de reactivo convertido a ese producto. Esto es:

$$\% \text{ _Raa} = \frac{C_{am}}{C_{aa}^0} \times 100$$

Se presenta a continuación un ejemplo y la secuencia de cálculo de los valores utilizados.

*La reacción R5E6 tiene una relación molar de reactivos de 1 (met / aa : 1 / 1), 600 ppm de inhibidor (fenotiacina), 10 g de catalizador (Amberlyst-15), 120 °C, y una presión entre 40 y 60 lb/plg<sup>2</sup>. La muestra está tomada a los 60 minutos de reacción.*

$$m_{\text{met}} = 39.9 \text{ g} \quad m_{\text{fen}} = 0.1 \text{ g} \quad V_{\text{met}} = 49.3 \text{ mL}$$

$$m_{\text{aa}} = 89.25 \text{ g} \quad m_{\text{A-15}} = 10 \text{ g} \quad V_{\text{aa}} = 109.5 \text{ mL}$$

$$PM_{\text{met}} = 32 \quad PM_{\text{aa}} = 72 \quad PM_{\text{am}} = 86$$

La concentración inicial de ácido y de metanol es calculada a partir de la alimentación al reactor a 20 °C, pero se consumen 0.479 moles mientras el

reactor alcanza la temperatura de reacción de 120 °C. En este intervalo se consumen también 3.659 moles de metanol y se producen 1.229 moles de acrilato de metilo.

$$C^{\circ}_{aa} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{89.25\text{g} \cdot 1 \times 10^3 \text{mL}}{72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 158.0\text{mL} \cdot \text{L}} - 0.479 = 7.845 - 0.479 = 7.366$$

$$C^{\circ}_{met} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{39.9\text{g} \cdot 1 \times 10^3 \text{mL}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 158.0\text{mL} \cdot \text{L}} - 3.662 = 7.892 - 3.659 = 4.233$$

$$C^{\circ}_{am} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0.000 \qquad C^{\circ}_{H_2O} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0.000$$

Las concentraciones en (g/L) las obtenemos multiplicando por el peso molecular

$$C^{\circ}_{aa} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 530.36 \quad C_{am} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 0.00 \quad C^{\circ}_{met} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 135.49 \quad C_{H_2O} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 0.00$$

El titulador nos indica el porcentaje de agua que tenemos en la muestra. Para las primeras reacciones que se realizaron para este trabajo, se midió la cantidad de agua producida y se observó que es igual a los moles producidos de acrilato de metilo.

Se inyecta en el cromatógrafo una muestra a los 60 minutos de reacción y se obtienen las áreas siguientes:

área de ácido acrílico en 0.3 $\mu$ L	7 776 669
área de acrilato de metilo en 0.3 $\mu$ L	10 739 000
área de metanol en 0.3 $\mu$ L	1 095 490

y de las ecuaciones de las curvas de calibración obtenemos los valores de las *concentraciones*

$$C_{aa}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{7776669 + 445578}{7.59 \times 10^{12}} \times \frac{\text{moles}}{0.3\mu\text{L}} \times \frac{1 \times 10^6 \mu\text{L}}{\text{L}} = 3.611$$

$$C_{am}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{10739000 - 2 \times 10^6}{1 \times 10^{13}} \times \frac{\text{moles}}{0.3\mu\text{L}} \times \frac{1 \times 10^6 \mu\text{L}}{\text{L}} = 2.913$$

$$C_{met}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = \frac{109549 - 412600}{2.21 \times 10^{12}} \times \frac{\text{moles}}{0.3\mu\text{L}} \times \frac{1 \times 10^6 \mu\text{L}}{\text{L}} = 1.03$$

$$C_{H_2O}\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 2.913$$

$$C_{aa}\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = 260.00 \quad C_{am}\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = 250.50 \quad C_{met}\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = 32.96 \quad C_{H_2O}\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right) = 52.43$$

*Cálculo de las conversiones.*

$$\%X_{aa} = \left[ \frac{C^{\circ} aa - C_{aa}}{C^{\circ} aa} \right] \times 100 = \frac{7.845 - 3.611}{7.845} \times 100 = 53.97\%$$

$$\%X_{am} = \left[ 1 - \frac{C^{\circ} aa - C_{am}}{C^{\circ} aa} \right] \times 100 = \left[ 1 - \frac{7.845 - 2.913}{7.845} \right] \times 100 = 37.13\%$$

$$\%X_{met} = \left[ \frac{C^{\circ} met - C_{met}}{C^{\circ} met} \right] \times 100 = \frac{7.892 - 1.03}{7.892} \times 100 = 86.95\%$$

$$\%X_{H_2O} = \left[ 1 - \frac{C^{\circ} aa - C_{H_2O}}{C^{\circ} aa} \right] \times 100 = \left[ 1 - \frac{7.845 - 2.913}{7.845} \right] \times 100 = 37.13\%$$

*Cálculo de la selectividad*

$$S_o(\%) = \frac{2.913}{7.845 - 3.611} \times 100 = 68.8$$

Tenemos un rendimiento de

$$R_{aa}(\%) = \frac{C_{am}}{C^{\circ}_{aa}} = \frac{2,913}{7,845} \times 100 = 37,13$$

*Balance de Materia*

$$B.M.^{\circ} \left( \frac{g}{L} \right) = C^{\circ}_{aa} + C^{\circ}_{met} = 53,04 + 135,49 = 665,85$$

$$B.M.^f \left( \frac{g}{L} \right) = C_{aa} + C_{met} + C_{am} + C_{H_2O} = 260,00 + 250,50 + 32,96 + 22,43 = 595,89$$

$$\text{Diferencia}(\%) = \frac{B.M.^{\circ} - B.M.^f}{B.M.^{\circ}} \times 100 = \frac{66,85 - 595,89}{66,85} \times 100 = 10,51$$

Comparando el balance de materia calculado antes de llevarse a cabo la reacción con el balance al término de la ella, observamos el porcentaje de la alimentación al reactor transformados en subproductos.

***CAPÍTULO IV***  
***RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN***  
***DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.***

En el apéndice 3 se enlistan las condiciones de reacción de los experimentos que se efectuaron.

**EFFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR**

En la tabla 4.1 se presentan tres condiciones de reacción para la esterificación del ácido acrílico. Se observa en la figura 4.1 el beneficio que proporciona el uso de un catalizador en esta reacción.

<b>Reacción</b>	<b>Rel. me/aa</b>	<b>ppm Inhibidor</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura</b>
R12E5	2/0.75	600 fenotiacina	10 g Silica Sulfatada	120 °C
R2E6	2/0.75	600 fenotiacina	10 g Amberlyst-15	120°C
R13E5	2/0.75	600 fenotiacina	Sin catalizador	120°C

Tabla 4.1

Las reacciones corresponden a catálisis heterogéneas. La primera es promovida por una sílica sulfatada, y la segunda por una resina de intercambio iónico.

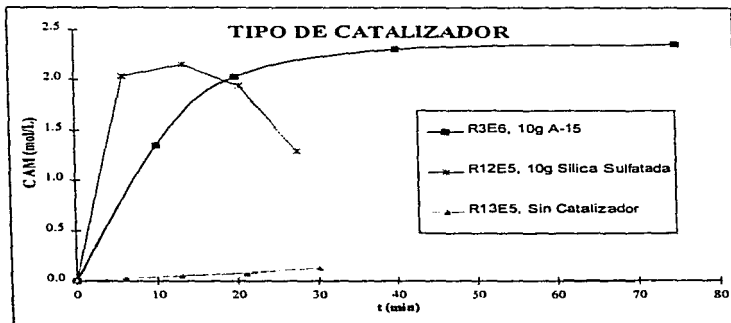


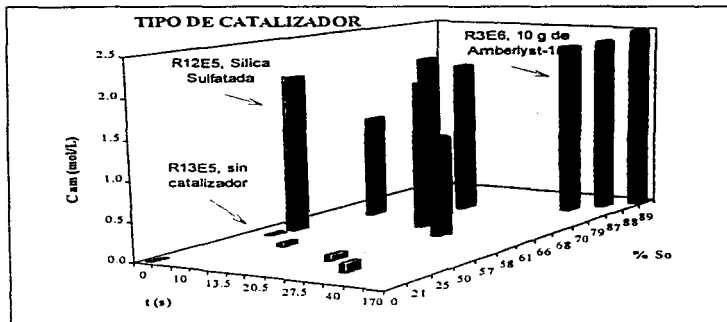
Figura 4.1

Observamos que la actividad de la sílica sulfatada es mayor que en la resina: en el experimento R12E5 se observa que la concentración del acrilato de metilo decae después de 10 minutos de reacción; comparativamente, a los 7 minutos de reacción con la sílica, se alcanza la misma conversión que se obtiene a los 10 minutos de reacción con la resina.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En la tabla a continuación se observan los valores de selectividad obtenidos en los experimentos anteriores, y en la figura se comparan con la concentración alcanzada a lo largo de la reacción.

Experi- mento	C <sub>am</sub> (mol/L)	C <sub>aa</sub> (mol/L)	Consumo de aa	Consumo de aa a subproductos	Selectividad (%)	tiempo (min)
R3E6	2.496	1.064	4.103	1.607	88.3	170
R12E5	1.288	1.014	3.680	2.392	61.1	61.1
R13E5	0.125	4.528	0.649	0.524	49.5	20.5



Para continuar con la optimización de los parámetros experimentales se prefiere el empleo de la resina para catalizar la reacción.



## RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores de intercambio iónico envuelven el uso de resinas para promover las reacciones normalmente catalizadas por ácidos y bases minerales. El carácter ácido de la resina Amberlyst-15 que se emplea en estos experimentos se debe a que contienen grupos sulfónicos<sup>(1)</sup>; es esencialmente igual que la catálisis homogénea que presentan los ácidos minerales.

Como antecedente de este trabajo se conoce la catálisis homogénea para la esterificación del ácido acrílico, promovida con ácido para-toluensulfónico, y sirve de base para realizar comparaciones entre dos tipos de catálisis.

A continuación se compara la producción de acrilato de metilo obtenida mediante catálisis homogénea y catálisis heterogénea. Las condiciones de operación se presentan en la tabla 4.2.

Reacción	met/aa	ppm fon.	Catalizador	meq/g alimentación	Temperatura
R1E8	1.3/1	600	2g A-15	9.4	120 °C
R9E6	1.3/1	600	2 g APTS	11.6	120 °C

Tabla 4.2

En la figura 4.2 se observa el comportamiento de las reacciones. Los experimentos R1E8 y R9E6 se efectuaron con la misma masa de catalizador, aproximadamente la misma cantidad de miliequivalentes, y se observa que se

obtiene una mayor concentración de producto cuando se utiliza la resina, utilizando aproximadamente los mismos meq de catalizador por gramo de alimentación al reactor.

En un proceso con reactores en continuo se puede mejorar la conversión del ácido acrílico y se conservan las ventajas obtenidas por el uso de la catálisis heterogénea.

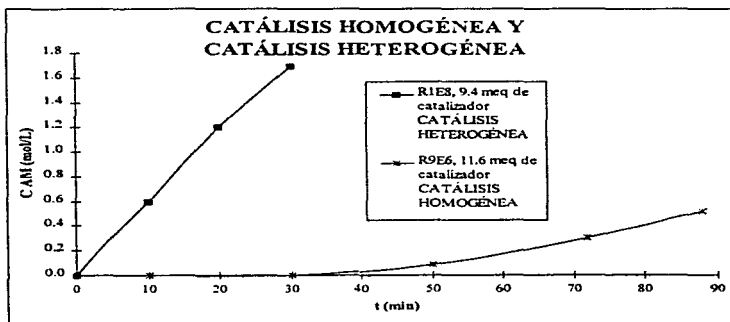


Figura 4.2

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR

En la figura 4.3 se presenta el comportamiento de la reacción cuando se varía la cantidad de catalizador y se mantienen las mismas condiciones de trabajo.

Reacción	Rel. me/aa	ppm Inhibidor	Catalizador	Temperatura
R1E8	1.3/1	600 fenotiacina	2 g A-15	120 °C
R3E8	1.3/1	600 fenotiacina	6 g A-15	120°C
R1E7	1.3/1	600 fenotiacina	10 g A-15	120°C
R2E8	1.3/1	600 fenotiacina	15 g A-15	120°C

Tabla 4.3

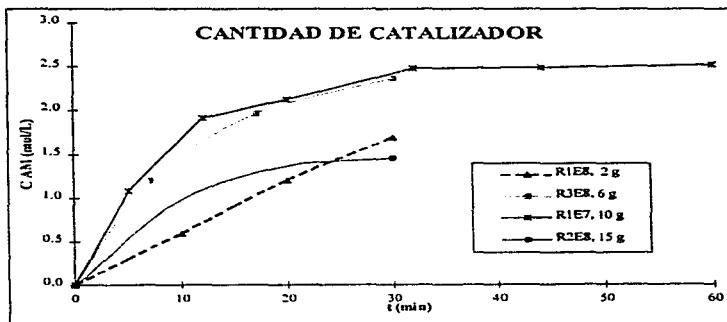


Figura 4.3

EFFECTO DE LA RELACIÓN DE REACTIVOS EN LA ALIMENTACIÓN

Se efectuaron experimentos con diferente relación de reactivos en la alimentación del reactor con las mismas condiciones de trabajo.

Reacción	Rel. met/aa	ppm Inhibidor	Catalizador	Temperatura
R2E6	2/0.75	600 fenotiacina	10 g A-15	120 °C
R5E6	1/1	600 fenotiacina	10 g A-15	120 °C
R1E7	1.3/1	600 fenotiacina	10 g A-15	120 °C
R5E14	1/1.5	600 fenotiacina	10 g A-15	120 °C

Tabla 4.4

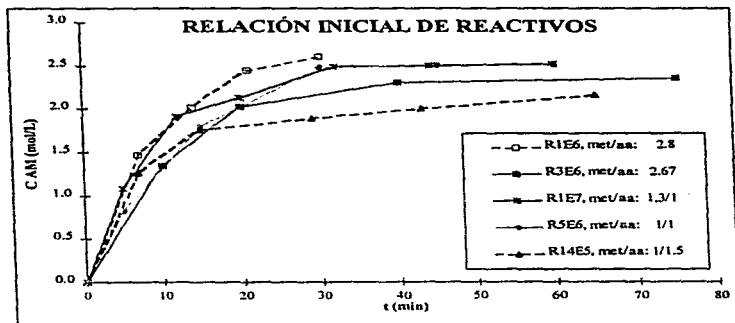


Figura 4.4

Observamos en la figura 4.4 que al aumentar la cantidad de metanol en la alimentación de reactivos, el equilibrio termodinámico de la reacción se alcanza en menor tiempo. Las concentraciones de producto no guardan una relación aparente entre ellas al modificar la relación de reactivos, pero se observa mejor su comportamiento en la figura 4.5:

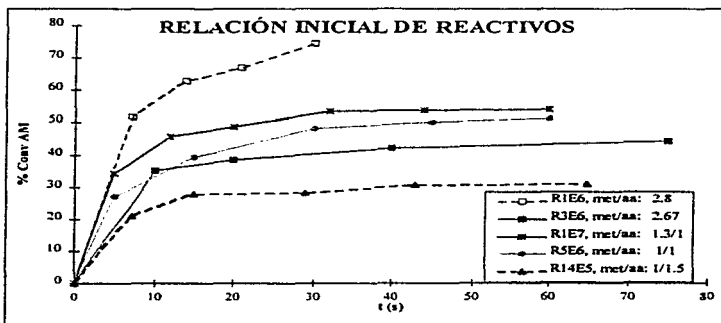


Figura 4.5

En el experimento R5E14 observamos que la producción de acrilato se detiene debido a que el reactivo limitante es el alcohol. También observamos que la conversión hacia acrilato de metilo aumenta cuando aumentamos la cantidad de alcohol en la alimentación en todas los experimentos realizados.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Se presentan en la tabla 4.6 las condiciones de reacción para evaluar el efecto de la temperatura sobre la reacción estudiada.

Reacción	Rel. met/aa	ppm Inhibidor	Catalizador	Temperatura
R8E6	1.3/1	600 fenotiaccina	10 g A-15	85 °C
R7E6	1.3/1	600 fenotiaccina	10 g A-15	100°C
R1E7	1.3/1	600 fenotiaccina	10 g A-15	120°C

Tabla 4.6

Quando la temperatura de reacción es menor a 85 °C se obtienen concentraciones muy bajas de producto.

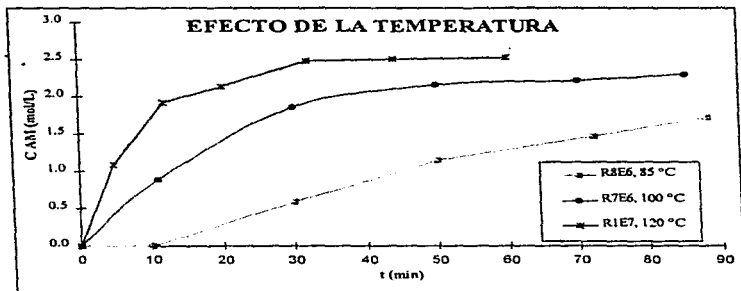


Figura 4.6

Como observamos en la reacción R1E7, alcanzamos en 30 minutos antes la concentración máxima de acrilato de metilo, mientras que en la reacción R7E6 que se efectúa a 20 °C abajo, se alcanza en 60 minutos.

A temperaturas mayores a 120 °C no se presentó un aumento importante en la producción de acrilato de metilo, sin embargo se pone en riesgo la estabilidad de la resina, por tanto, no hay justificación para trabajar a temperaturas mayores de 120 °C.

## FENÓMENOS DE TRANSFERENCIA DE MASA.

Cuando se varía la velocidad de agitación en los experimentos, el consumo de reactivos y la producción de acrilato de metilo no se ve afectada, por lo que inferimos que los fenómenos de transferencia de masa externa no determinan la rapidez de reacción.

El experimento R1E7 se realizó con dos tamaños de partícula diferentes. La comparación de los resultados experimentales indican que no existen diferencias apreciables en la conversión. Lo anterior sugiere que el acceso de los reactivos a los sitios activos de la resina no está limitado a los fenómenos de transferencia de masa interna.

PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LA RESINA

Se evalúa la estabilidad de la resina mediante cuatro pruebas consecutivas con el mismo catalizador. Cada una de las pruebas se efectuó bajo las siguientes condiciones de operación:

Relación de Reactivos	1.3 moles de metanol / 1 mol de ácido acrílico.
Catalizador	10 g. de resina Amberlyst-15.
Inhibidor	600 ppm de fenotiacina.
Temperatura	120 °C.
Tiempo de Reacción	60 minutos.

En la tabla 4.7 se comparan los datos finales de reacción y la selectividad de la resina. Las conversiones de los reactivos se muestran en la figura 4.7.

tiempo de reacción acumulado (min)	Conv aa %	Conv met %	Conv am %	Selectividad %
0	0.0	0.0	0.0	0.0
60	65.3	75.1	54.1	82.8
120	59.0	65.4	46.2	78.3
180	61.0	75.8	43.0	70.5
240	64.7	74.1	45.3	70.0
300	63.2	72.0	45.0	71.2

Tabla 4.7



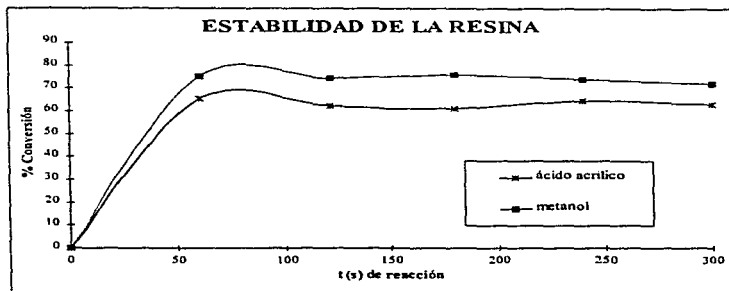


Figura 4.7

## FORMACIÓN DE SUBPRODUCTOS

Con la producción de acrilato de metilo se encuentra la formación de subproductos que consumen ácido acrílico y metanol. Como evidencia de la existencia de estos subproductos se presenta la tabla 4.8, donde se compara la producción de acrilato con el consumo de ácido para la reacción R5E6.

Experi- mento	C am (mol/L)	Consumo de aa	Consumo de aa a sub- productos	Selectividad (%)	fracción masa (%) de subproductos	tiempo (min)
R5E6	2.51	4.448	1.938	95.6	14.5	60

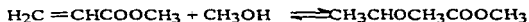
Tabla 4.8

## RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Observamos que no todo el consumo de reactivos forma acrilato de metilo, esto se verifica por el análisis cromatográfico de la muestra. En todas los experimentos realizados aparecen subproductos.

Algunas de las pruebas que se realizaron para tratar de identificar los subproductos, son:

- a) En el reactor se alimentó acrilato de metilo, junto con el catalizador a 120 °C y 600 ppm de fenotiacina, permaneció isotérmico durante 30 minutos; se inyectó en el cromatógrafo y se comprobó que no existieron reacciones de polimerización y de condensación.
- b) La misma observación se tuvo cuando la alimentación fué ácido y metanol.
- c) Otras alimentaciones fueron acrilato de metilo y metanol,
- d) acrilato de metilo y ácido acrílico, con el mismo resultado.
- e) Con lo anterior queda suponer que una de los subproductos corresponde al metil- $\alpha$ -metoxipropionato



Este producto se descarta porque a una muestra final de una reacción se le adiciona metil- $\alpha$ -metoxipropionato y se inyecta en el cromatógrafo. El resultado es que en el cromatograma no aumenta el área de algún compuesto, aparece uno diferente.

En el apéndice 5 se encuentra información respecto a los subproductos obtenida por un análisis de espectroscopia de infrarrojo.

## *CAPÍTULO V*

### *CINÉTICA DE LA REACCIÓN*

#### MODELO DE CÁLCULO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS.

Para el análisis de los datos experimentales se efectuaron las siguientes consideraciones:

- ♦ La concentración de los reactivos y productos y la temperatura dentro del reactor es la misma en cada punto de la mezcla reaccionante. Esto se logra con un buen mezclado dentro del reactor.
- ♦ El volumen de la mezcla de reacción permanece constante, al igual que la presión; éstos parámetros se pueden verificar experimentalmente.

La reacción de esterificación del ácido acrílico para producir acrilato de metilo catalizada con amberlyst-15, es una reacción reversible, y su cinética no se puede modelar fácilmente. Las características de este sistema de reacción hacen muy compleja su evaluación rigurosa, al requerirse cálculos de constantes

de equilibrio de adsorción para su cálculo, por lo en el presente estudio, el modelo cinético considerado será el de un sistema homogéneo que describa en forma aproximada el comportamiento global de la reacción.

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se construyeron gráficas de funciones de concentración vs. tiempo, probando los modelos cinéticos para reacciones reversibles e irreversibles que se presentan en el apéndice 4.

A continuación se muestra el modelo de cálculo que mejor representa los datos.

A pesar de que la reacción es reversible se prueban un modelo irreversible de segundo orden. En los cálculos se incluyen sólo los puntos experimentales que se encuentran alejados del equilibrio.

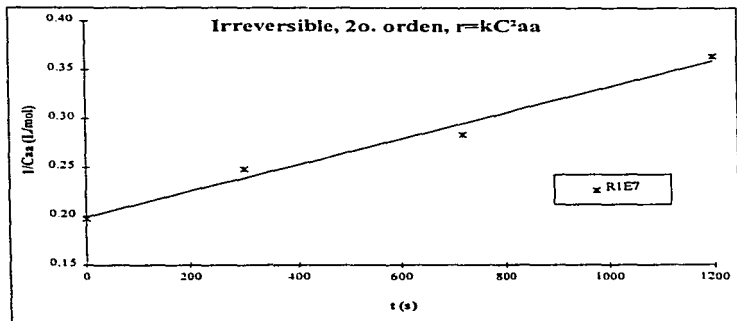


Figura 5.1

Las ecuaciones correspondientes al modelo de segundo orden y el cálculo de las concentraciones se obtienen como:

$$-\frac{dC_{aa}}{dt} = k_{ap} C_{aa}^2 \quad (1)$$

En el modelo anterior la constante cinética corresponde a una constante aparente, porque la catálisis es heterogénea.

La ecuación (1) se integra y obtenemos el valor de la concentración de la reacción con respecto al tiempo

$$C_{aa} = \frac{1}{\frac{1}{C_{aa}^0} + k_{ap} \cdot t} \quad (2)$$

Los valores experimentales se reproducen bien con este último modelo, como se observa en la figura 5.2.

Con lo anterior sabemos que para la reacción R1E7 tenemos la siguiente ecuación cinética:

$$r_{aa} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \right) = 1.33 \times 10^{-04} C_{aa}^2 \quad (3)$$

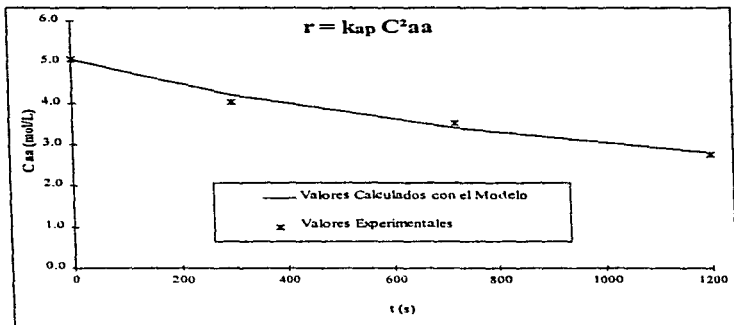


Figura 5.2

## PARÁMETROS DE ARRHENIUS.

Con el mismo modelo se calcularon dos constantes de rapidez a diferentes temperaturas bajo las mismas condiciones de reacción: 30 % de exceso de metanol, 600 ppm de fenotiacina y 10 g de amberlyst-15 a 85 °C, y 100 °C.

T (°C)	$k_{ap}$ (L / mol,s)
85	3.04E-05
100	5.15E-05
120	1.33E-04

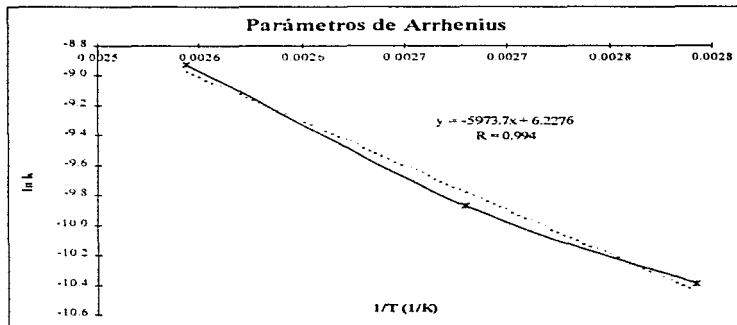


Figura 5.3

En la figura 5.3 está graficada la ecuación (4):

$$k = A \cdot \text{EXP} \left[ - \frac{E_a}{R \cdot T(K)} \right] \quad (4)$$

que nos describe el comportamiento de la constante de rapidez cuando la temperatura varía. Los valores que proporciona la gráfica son:

$$A = 501.4 \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$E_a = 11,851 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$



## *CAPÍTULO VI*

### *CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO*

#### CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO <sup>(1)</sup>.

Los acrilatos son materia prima en la fabricación de pinturas, papel, acabados de cueros, resinas textiles y adhesivos. Los poliacrilatos tienden a ocuparse en aplicaciones que requieren flexibilidad y elongación, ocupando el mayor porcentaje de las aplicaciones la fabricación de plásticos moldeados e inyectados. Los compuestos más importantes son el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil hexilo y metacrilato de metilo.

El acrilato de metilo es empleado en la fabricación de fibras textiles, en recubrimientos y como punto de partida para la obtención de acrilatos de más alto peso molecular. No obstante, su principal uso (al igual que con los otros acrilatos) es como intermediario en la preparación de polímeros y copolímeros conocidos comúnmente como plásticos acrílicos o poliacrilatos, los cuales presentan una combinación única de propiedades y formas que han sido una ventaja determinante para que los plásticos acrílicos se utilicen en la elaboración de distintos productos de uso intermedio y final, mismos que van desde la industria en general, hasta la aplicación médica, pasando desde luego a los artículos para

el hogar, a la industria automotriz, y de sus partes y los electrónicos. Por las aplicaciones que tiene, el acrilato de metilo es un material insustituible.

## DATOS DE MERCADO.

El estudio de factibilidad se llevó a cabo considerando los niveles de importaciones, exportaciones, consumo aparente y producción nacional, tanto de los reactivos para la producción de acrilatos como de los mismos productos que se pretenden comercializar; además de los precios por unidad comercializada.

A continuación se presentan los datos antes mencionados de los últimos años, así como una estimación a futuro para poder considerar la viabilidad del proyecto.

### Consumo Nacional <sup>(2)</sup>.

El acrilato de metilo es distribuido por empresas que lo importan principalmente de los Estados Unidos, y en mucho menor volumen de Alemania y de Francia. El producto se está volviendo cada vez más importante, debido a que

en el país hay demanda y sin embargo no se produce, por lo que el mercado de los acrilatos, en general, tiende a crecer.

El consumo nacional para el año de 1992 correspondió a 6 401 toneladas.

Importaciones <sup>(3)</sup>, <sup>(4)</sup>.

ACIDO ACRILICO			
Año	Volumen import (Ton)	Valor import (USD)	Valor por unidad (USD/kg)
1991	3682	6195000	1.68
1992	4213	5979407	1.41
1993	8479	8556275	1.034
1994	3326.37	4399490	1.33
1995	1541.85	1935261	1.254

METANOL			
Año	Volumen import (Ton)	Valor import (USD)	Valor por unidad (USD/kg)
1990	22004.678	1167666.66	0.05
1992	47283.687	5589032.25	0.11
1993	97811.644	11764545.45	0.12

<b>ACRILATO DE METILO</b>			
<b>Año</b>	<b>Volumen import (Ton)</b>	<b>Valor import (USD)</b>	<b>Valor por unidad (USD/kg)</b>
1991	1488	2383000	1.601
1992	3055.13	3722458	1.22
1993	2375.60	2939276	1.24
1994	3863.64	4040355	1.045
1995	1220.32	1295135	1.061

## Exportaciones

**ÁCIDO ACRÍLICO**

El ácido acrílico no es producido en el país por lo cual los datos de exportaciones no son relevantes.

<b>METANOL</b>			
<b>Año</b>	<b>Volumen Export (Tcn)</b>	<b>Valor Export (USD)</b>	<b>Valor por unidad (USD/kg)</b>
1990	86.992	19666.67	0.23
1992	254.811	121612.90	0.48
1993	41274	8787.88	0.21

## ACRILATO DE METILO Y ETILO

Los datos para los años de 1991, 1992, 1993 indican que no hubo exportaciones de este tipo de acrilatos, y teniendo en cuenta que no hay ya producción podemos suponer que no hubo tampoco exportaciones significativas durante los años de 1994, 1995 y 1996.

Producción <sup>(5)</sup>.

Se presenta a continuación una tabla comparativa de producción, importación, exportación y consumo de acrilatos, donde se incluyen acrilatos de etilo, butilo, metilo y 2 etil-hexilo.

TONELADAS	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Producción *	32 937	30 523	25 013	35 427	53 974	56 164
Importación	2 805	2 828	6 157	6 320	14 371	7 122
Exportación	11 362	11 625	6 936	14 545	34 683	33 401
C. Aparente	24 380	21 726	24 234	27 202	33 662	29 885
Incto. C.A. %	12.1	-10.9	11.5	12.2	23.7	-11.2
Cap. Instalada	30 000	30 000	30 000	48 183	50 153	50 153

Tabla 6.1

En el Anuario Nacional de la Industria Química se reportan datos de producción y de capacidad instalada de acrilatos para los años de 1994 y 1995, pero como hemos mencionado, en México no se produce acrilato de metilo.

Para facilitar el análisis de los datos anteriores se presenta el siguiente gráfico.

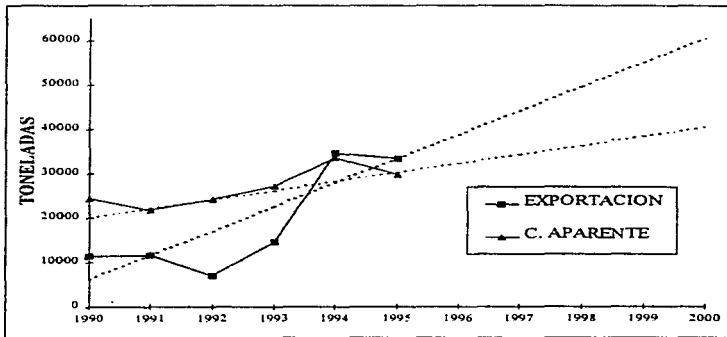


Figura 6.1

La tendencia de los datos de exportación y de consumo tienden a crecer durante los siguientes años. No hay que olvidar que al hablar de un producto intermedio, no conviene importarlo para después procesarlo, porque el producto final sería de muy elevado costo. Entonces se recurre a importar preferentemente

el producto terminado, disminuyendo la producción nacional, actitud en la industria que no deseamos que se presente.

Por otro lado, la exportación de acrilatos se conserva, lo que permite afirmar que son una materia prima necesaria para la industria, y que el producto tiene demanda internacional.

Los valores obtenidos de los últimos años indican una recuperación de los precios del acrilato y una disminución de los precios del ácido acrílico, lo que nos permite considerar una nueva tendencia del mercado favorable a la producción de acrilato de metilo en el país, considerando también cierta recuperación de la economía interna, lo cual influiría en un mayor consumo de estos productos.

Hay que recordar que en el país, el metanol lo produce únicamente Pemex<sup>(6)</sup>, siendo por momento el complejo petroquímico de San Martín Texmelucan, Puebla, el único sitio donde se produce, y empieza a producirse en la planta de Cosoleacaque, Veracruz.

La perspectiva se extiende al contemplar la producción también de ácido acrílico con lo que bajarían considerablemente los costos de producción, aumentando así la competitividad en el mercado y complementarse el proyecto de acrilatos mencionado al inicio de este trabajo.

## ***CAPÍTULO VII***

### ***CONCLUSIONES***

La resina amberlyst-15 presenta actividad para la reacción de esterificación del ácido acrílico con metanol para obtener como producto acrilato de metilo.

Las mejores condiciones de operación que se encontraron en para un reactor intermitente, son las siguientes:

Relación de Reactivos	2.8 moles de metanol / 1 mol de ácido acrílico.
Catalizador	10 g. de resina Amberlyst-15.
Inhibidor	600 ppm de fenotiacina.
Temperatura	120 °C.
Tiempo de Reacción	30 minutos.

Los resultados obtenidos para estas condiciones de trabajo fueron:

Conversión de ácido acrílico:	56.7 %
Selectividad para la producción de acrilato:	95.6 %
Cantidad de subproductos:	5 % de la masa de alimentación



La selectividad presentada por el catalizador después de 5 horas de reacción para 5 cargas al reactor con las mismas condiciones de trabajo decae sólo en 15 %. El cálculo de este valor dependerá de las condiciones de experimentación.

Este trabajo se puede complementar con una simulación posterior del proceso completo con la finalidad de tener la propuesta tecnológica completa, donde al efectuar la reacción en un sistema con reactores en continuo probablemente pueda incrementarse la conversión obtenida de ácido acrílico y la selectividad hacia acrilato de metilo.

Los resultados experimentales para la esterificación bajo las condiciones anteriormente mencionadas se pueden representar por un modelo irreversible de segundo orden, con las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$r_{aa} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \right) = 501.4 \cdot e^{11851/RT} \cdot C_{aa}^2$$

En esta propuesta se aprovechan las ventajas que ofrece la resina Amberlyst-15.

En el análisis económico observamos que la demanda del producto tiende a aumentar, no se preveen dificultades para la procuración de la materia prima y la obtención del producto mediante la tecnología propuesta, por tanto se esperan rendimientos económicos importantes, por lo que el proyecto propuesto es viable.

**APENDICE 1**  
**PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO**  
**IONICO AMBERLYST-15<sup>(1)</sup>.**

La resina amberlyst 15 tiene forma de perla, es una resina ácida, desarrollada particularmente para la catálisis heterogénea para una amplia variedad de reacciones orgánicas. Las resinas son utilizadas en sistemas acuosos de intercambio iónico para remover impurezas básicas y cationes.

La resina presenta ventajas especiales como consecuencia de una estructura porosa llamada estructura macroreticular, que posee un alto grado de porosidad: los poros son rígidos y fijos dentro de las perlas de resina. Esta estructura interna permite incrementar la actividad catalítica, porque permite el fácil acceso de los reactivos líquidos o gaseosos a los iones hidrógeno presentes dentro de las perlas de resina; esta accesibilidad no se encuentra en resinas de intercambio iónico convencionales o gelulares.

La actividad catalítica del Amberlyst 15 depende de la concentración de protones de los grupos funcionales ácidos. Cuando la resina ha sido utilizada como catalizador, los protones, o iones hidrógeno, son reemplazados por otros cationes y la actividad catalítica puede ir en decremento.

Es necesario para el tiempo de vida del catalizador, que las trazas de cationes tales como metales los cuales aparecen en los líquidos por la corrosión y la erosión de los tanques de almacenamiento, líneas de transferencia y reactores, sean eliminados antes del contacto de la mezcla de reacción con el catalizador.

Reactivación del catalizador. El procedimiento para eliminar los contaminantes orgánicos es el siguiente: a 50 g de catalizador usado puesto en un matraz, se le agrega cuidadosamente 150 mL de  $H_2SO_4$  y se calienta a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  con agitación continua durante 8 horas. La resina se enfría y se separa del exceso del líquido ácido. Se lava con agua desionizada y se seca. El catalizador está listo para su reuso.

Ejemplo de resinas de intercambio iónico son los copolímeros de estireno-divinilbenceno. Estos polímeros contienen un grupo sulfónico insertado en el estireno el cual les da su carácter ácido. El divinilbenceno sirve como reticulante del polímero <sup>(2)</sup>. Con las resinas se han podido realizar reacciones que con otros catalizadores no era posible, sobre todo para temperaturas cercanas a la del ambiente.

## PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO

El grado de entrecruzamiento afecta el área superficial de un catalizador polimérico macroreticular. A mayor grado de entrecruzamiento es más grande el área superficial y la porosidad. Una gran área superficial está relacionada directamente con una mejor dispersión de grupos sulfónicos ácidos, a la vez, la accesibilidad de los grupos activos entre la masa polimérica decrece, por lo que la rapidez no es proporcional al área superficial del catalizador. El tamaño de partícula no afecta la rapidez de la reacción.

**PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO**

<b>PROPIEDADES</b>	<b>AMBERLYST 15</b>
Apariencia	Dura, seca, partículas esféricas
Distribución típica de tamaño de partícula. Por ciento retenido en :	%
1.00 mm de diámetro	2 - 5
1.00 mm - 0.84 mm de diámetro	20 - 30
0.84 mm - 0.56 mm de diámetro	45 - 55
0.56 mm - 0.42 mm de diámetro	15 - 25
0.42 mm - 0.336 mm de diámetro	5 - 10
Por ciento a través de 0.336 mm	1
Densidad	608 g/L
Humedad por peso	menos del 1 %
Concentración de iones hidrógeno	4.7 meq/g resina seca
Area superficial	49.5 m <sup>2</sup> /g
Porosidad	0.336 mL/g
Diámetro promedio de poro	280 Å
<b>Desorción a temperatura programada</b>	
<b>Intervalo de temperatura</b>	<b>No. total de sitios ácidos.</b>
20 °C - 150 °C	0.5096 meq H <sup>+</sup> / g

## APENDICE 2

### CURVAS DE CALIBRACION PARA EL ANALISIS CROMATOGRAFICO.

El equipo utilizado para el análisis de los experimentos fue realizado en un cromatógrafo de gases Hewlet Packard 5890 Series II , un detector de ionización de flama, y una columna Altech AT-35 (0.53 mm\*10m Methyl Silicone).

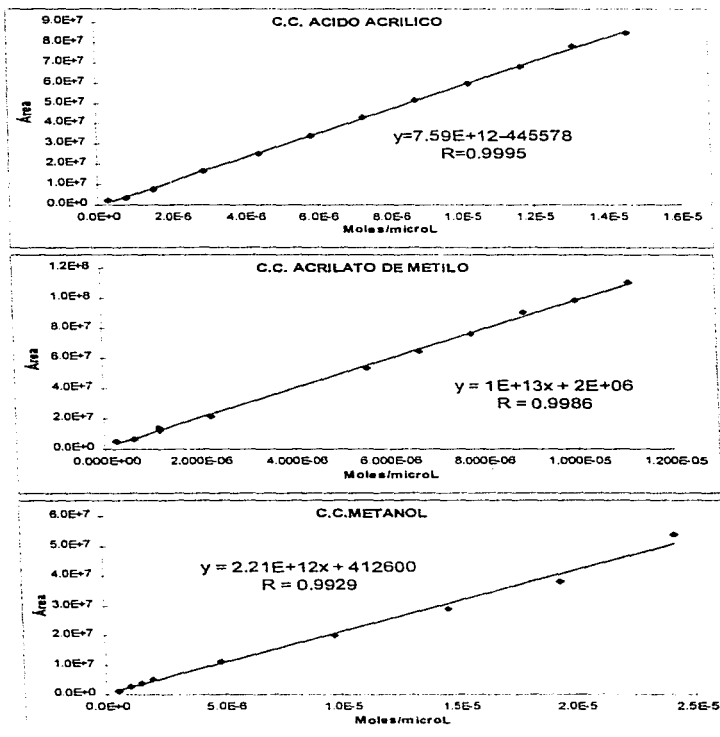
Las condiciones del método cromatográfico empleado en este análisis y para la obtención de las curvas de calibración se presentan a continuación:

Temperatura del Inyector	160 °C
Temperatura del Detector	180 °C
Relación de Splitter	20
Programa de Temperatura de Horno	

Temperatura (°C)	Tiempo de Estabilidad (minutos)	Variación programada de Temperatura (°C/min)
40	1.00	70.0
160	2.10	-

Para elaborar las curvas de calibración se inyectan diferentes concentraciones en el cromatógrafo, las que nos reportan un área; posteriormente se grafican esas concentraciones contra el área que se obtuvo y se obtiene una curva y por lo tanto una ecuación que relaciona los datos.

CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO





**APENDICE 3**  
**EXPERIMENTOS EVALUADOS.**

Reacción	Rel. met/aa	ppm Inhibidor	Catalizador	T (°C) Reac	t(s) de R
R5E5	2/0.75	600 fen	10g A-15	90	105
R10E5	2/0.75	0.00	0.00	75	220
R11E5	2/0.75	600hidq	10g A-15	120	30
R12E5	2/0.75	600fen	10g SS	120	27
R13E5	2/0.75	600fen	0.00	120	30
R14E5	1/1.5	600fen	10 g A-15	120	30
R1E6	2/0.75	600fen	10g A-15	120	30
R3E6	2/0.75	600fen	10g A-15	120	170
R46	1.3/1	600fen	10g A-15	120	70
R5E6	1/1	1200hidq	10g A-15	120	60
R6E6	1.3/1	600fen	10g A-15	120	85
R7E6	1.3/1	600fen	10g A-15	100	85
R8E6	1.3/1	600fen	10g A-15	85	88
R9E6	1.3/1	600fen	2g APTS	120	90
R1E7	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60
R2E7	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60
R3E7	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60
R4E7	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60
R5E7	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60
R1E8	1.3/1	600fen	2g A-15	120	60
R2E8	1.3/1	600fen	15g A-15	120	60
R3R8	1.3/1	600fen	6 g A-15	120	60
R4E8	1.3/1	600fen	10g A-15	120	60

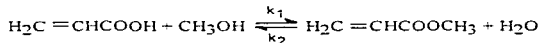
## EXPERIMENTOS EVALUADOS

Expe-rimento	Tiempo total de Reacción	Conversión de am (%)	Concentración de am (mol/L)	Selecti-vidad (%)	Fracción Masa de Subp. (%)
R5E5	105	61.5	2.315	94.1	2.5
R10E5	220	56.7	2.70	59.4	19.9
R11E5	30	56.6	0.582	58	19.5
R12E5	2.75	34.4	12.88	61.1	28.8
R13E5	30	2.9	0.125	20.5	16.6
R14E5	55	31.1	2.155	66.7	23.7
R1E6	30	74.4	2.600	90.0	4.4
R3E6	170	73.6	2.496	88.3	10.8
R4E6	70	55.6	4.013	88.1	18.3
R5E6	60	51.6	2.510	95.6	5.0
R7E6	85	49.2	2.298	79.3	21.8
R8E6	88	48.0	3.130	79.2	11.0
R9E6	90	7.1	0.519	36.8	11.0
R1E7	60	53.5	2.520	78.0	27.4
R2E7	60	46.2	3.373	78.4	19.4
R3E7	60	43.0	3.135	70.4	27.0
R4E7	60	45.3	3.030	70.0	29.6
R5E7	60	45.0	3.696	71.2	18.2
R1E8	30	32.2	1.689	43.9	31.4
R2E8	30	56.1	1.458	9.7	18.8
R3E8	30	46.4	2.365	79.4	21.7
R48	32	63.1	2.142	79.2	11.7

## APENDICE 4

### MODELOS DE CÁLCULO PROBADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA.

Se pretende encontrar una ecuación que represente fielmente el comportamiento de las concentraciones a lo largo de la reacción, para lo que se prueban diferentes modelos reversibles e irreversibles para el cálculo de los parámetros cinéticos de la reacción:



#### Modelos Reversibles

Se plantea la rapidez de desaparición del reactivo limitante:

$$-\frac{dC_{aa}}{dt} = k_1 C_{aa}^\alpha C_{met}^\beta - k_2 C_{am}^\gamma C_{H_2O}^\delta \quad (1)$$

En la figura 4.A se encuentran graficados los datos experimentales obtenidos en la reacción R1E7, que tiene 30 % de exceso de metanol en la alimentación, 600 ppm de fenotiacina y catalizada con 10 g de resina.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

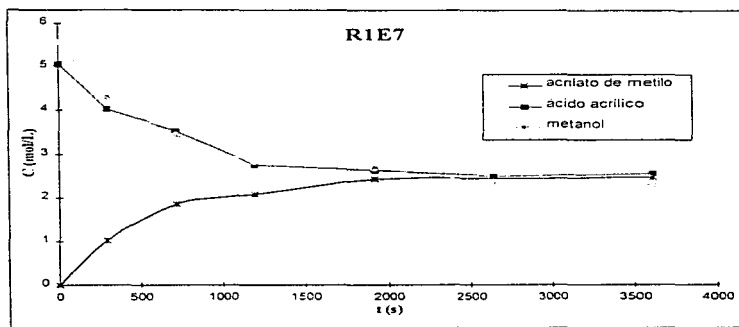


Figura 4.A

Observamos que la esterificación alcanza el equilibrio termodinámico, con lo que podemos evaluar la constante de equilibrio  $K$  de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_c = \frac{C_{am} \times C_{H_2O}}{C_{aa} \times C_{met}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

El valor de la constante de equilibrio para cada una de las reacciones fue mayor a 1. En el caso particular de la ecuación R1E7, el valor de la constante es de 2.7.

Con la ecuación (1) reducida a:

$$-\frac{dC_{aa}}{dt} = k_1 C_{aa} C_{met} - k_2 C_{am} C_{11,0} \quad (3)$$

la integral correspondiente se escribiría como:

$$\frac{1}{\delta^{1/2}} \ln \left[ \frac{\frac{2\gamma C_{am}}{\beta - \delta^{1/2}} + 1}{\frac{2\gamma C_{am}}{\beta + \delta^{1/2}} + 1} \right] = kt \quad (4)$$

donde

$$\alpha = C^{\circ}_{aa} \cdot C^{\circ}_{met} \quad \beta = -(C^{\circ}_{aa} - C^{\circ}_{met}) \quad \gamma = \left[ 1 - \frac{1}{K} \right] \quad \delta = \beta^2 - 4 \cdot \alpha \cdot \gamma$$

Con la ecuación (4) se construye la gráfica 4.B; en las abscisas se encuentra evaluado el lado izquierdo de la ecuación contra el tiempo.

Si lo que obtenemos es una línea recta, la pendiente corresponde al valor de  $k_1$ , y entonces, la ecuación de rapidez sería la ecuación (3), y  $k_2$  se calcula por la ecuación (2).

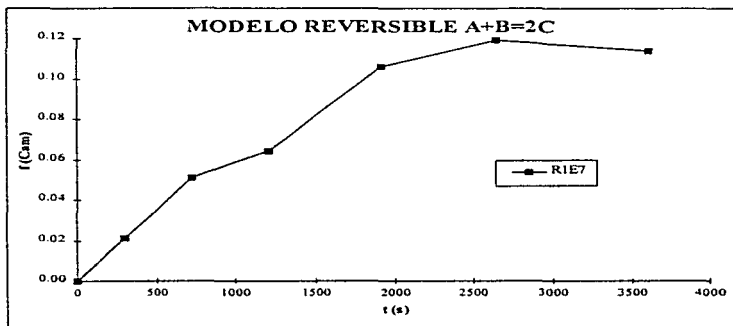


Figura 4.B

Este modelo no corresponde a la cinética de la esterificación.

Por el valor de la constante de equilibrio, sabemos que la reversibilidad de la reacción no es significativa.

Con esta consideración se resuelve el término irreversible de la ecuación

(1):

$$r = -\frac{dC_{Aa}}{dt} = k_1 C_{Aa}^n C_{met}^p \quad (5)$$

Reduciendo la ecuación anterior a:

$$r = -\frac{dC_{Aa}}{dt} = k_1 C_{Aa} C_{met} \quad (6)$$

e integrando:

$$\frac{C_{met}}{C_{aa}} = \frac{C^{\circ}_{met}}{C^{\circ}_{aa}} \text{EXP}[kt(C^{\circ}_{met} - C^{\circ}_{aa})] \quad (7)$$

$$kt = \frac{1}{C^{\circ}_{met} - C^{\circ}_{aa}} \ln \left[ \frac{C^{\circ}_{aa} \cdot (C_{aa} + C^{\circ}_{met} - C^{\circ}_{aa})}{C_{aa} \cdot C^{\circ}_{met}} \right] \quad (8)$$

se grafica el lado izquierdo de la ecuación (7),  $f(C_{aa})$ , con respecto al tiempo, y la pendiente de la línea recta corresponde al valor de la constante cinética de la reacción. Se construye la figura 4.C calculando la relación de concentraciones experimentales y se comparan con las relaciones de reactivos calculadas con la ecuación (8), graficando respecto al tiempo.

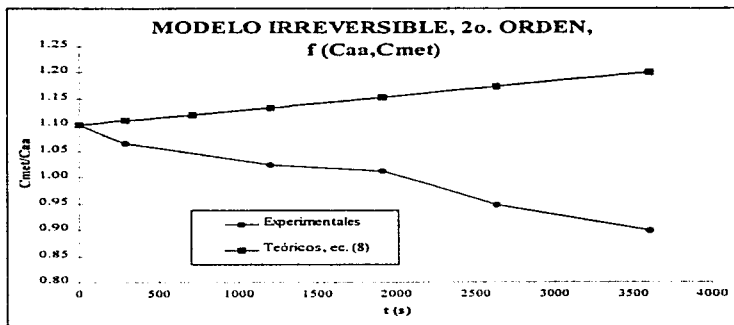


Figura 4.C

## MODELOS DE CÁLCULO PROBADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA

---

Como podemos observar, tampoco este modelo reproduce los valores experimentales.

Otra posibilidad es que los orden de la reacción con respecto a cada reactivo no correspondan a valores enteros, sino fraccionarios. Para comprobarlo se deben calcular las tres incógnitas de la ecuación (5):  $k_1$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$ .

Otra forma de escribir la ecuación (5) es la siguiente:

$$\log r = \log k_1 + \alpha \log C_{aa} + \beta \log C_{met} \quad (9)$$

Efectuando experimentos con relaciones de reactivos diferentes en las alimentaciones, podemos evaluar las rapidezces iniciales calculando la pendiente de la gráfica con los valores de concentración inicial contra tiempo.

$$-\frac{dC_{aa}}{dt} = r \quad (10)$$

Para evaluar la ecuación

$$\log r^0 = \log k_1 + \alpha \log C^0_{aa} + \beta \log C^0_{met} \quad (11)$$

debemos obtener los valores para resolver la siguiente matriz:



MODELOS DE CÁLCULO PROBADOS PARA LA OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA

$$\begin{vmatrix} n & \Sigma X_{1,i} & \Sigma X_{2,i} \\ \Sigma X_{1,i} & \Sigma X_{1,i}^2 & \Sigma X_{1,i} X_{2,i} \\ \Sigma X_{1,i} X_{2,i} & \Sigma X_{2,i} & \Sigma X_{2,i}^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Sigma Y_i \\ \Sigma X_{1,i} Y_i \\ \Sigma X_{1,i} X_{2,i} Y_i \end{vmatrix} \quad (12)$$

donde  $n$ : es el número de experimentos  $i$ : para cada experimentos

$$X_1 = \log C^{\circ}aa$$

$$X_2 = \log C^{\circ}met$$

$$Y = \log r^{\circ}$$

$$a_0 = \log k$$

$$a_1 = \alpha$$

$$a_2 = \beta$$

La solución nos indica los siguientes valores:

$$k = 7.42 \times 10^{-03}$$

$$\alpha = -0.0799$$

$$\beta = -0.4839$$

El siguiente paso es obtener los valores de las concentraciones a partir de la ecuación (5) y comparar con los valores experimentales, pero al observar los valores de las constantes de la ecuación, sabemos que no corresponden a valores lógicos, por tanto, este modelo no es aplicable a la reacción.

Modelos Irreversibles.

El modelo de orden cero corresponde a decir que el cambio de concentración del reactivo limitante es una constante.

$$r = -\frac{dC_{aa}}{dt} = k \quad (13)$$

La pendiente de la gráfica de  $C_{aa}$  contra tiempo correspondería a la de una línea recta con el valor de la constante de rapidez.

$$C_{aa} = kt \quad (14)$$

Si al graficar ecuación de rapidez (16) como  $\ln C_{aa}$  vs. tiempo y la gráfica es una línea recta, la pendiente corresponde a una reacción de primer orden (15) y el cálculo de la concentración (16) es:

$$r = -\frac{dC_{aa}}{dt} = kC_{aa} \quad (15)$$

$$C_{aa} = \text{EXP}(kt) \quad (16)$$

## APENDICE 5 SUBPRODUCTOS.

Se efectuó un análisis por cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojo de una de las muestras finales de reacción para la identificación de los subproductos. Se utilizó para el análisis un cromatógrafo de gases Hewlet Packard 5,890 Series II, que se encuentra acoplado a un detector de infrarrojo Hewlet Packard 5965 B.

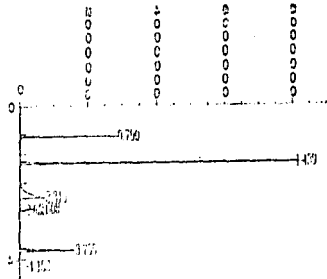
En estos análisis se identifica la existencia de metanol, acrilato de metilo, ácido acrílico. En las siguientes páginas se presentan los principales cromatogramas obtenidos para una de las muestras de reacción.

El primer cromatograma de la página 88 fué obtenido con detector de ionización de flama; el segundo se obtuvo con detector de infrarrojo. En las páginas 89 y 90 se observa la presencia de de tres compuestos más que corresponden probablemente a los siguientes subproductos:

citrato de trietilo	$(\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ,
acetoacetato de metilo	$(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)$ y
acetato de metoxietilo	$(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$

El análisis anterior es sólo una referencia porque la completa caracterización de estos subproductos se realizará posteriormente.

A una mayor temperatura aparecen sólo los dos primeros subproductos, y se encuentran en menor cantidad que a temperaturas más bajas. En la reacción a 120 °C, observamos mediante el balance de materia que se obtiene menor cantidad en gramos de subproductos que en las otras reacciones.



Area Percent Report

File Name : C:\MSDCHEM\DATA\8281.D Page Number : 1  
 Sample : 1000000000 Vial Number : 1  
 Sample Name : 0000000000 Injection Number :  
 Inj Time Bar Code : Sample Size :  
 Inj Date : 18 Jun 93 08:45 AM Treatment Method : CLIVIA.MTH  
 Inj Operator : LA ROY JR 08:45:08 Analyte Method : CLIVIA.MTH

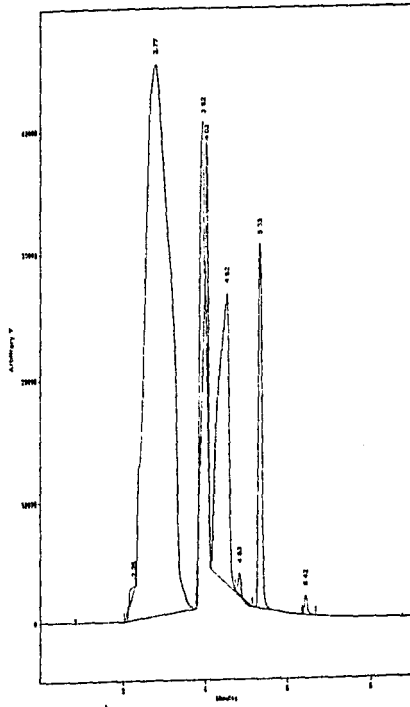
Peak Data for C:\MSDCHEM\DATA\8281.D

PK	Ret Time	Area	Weight	Type	Width	Area %
1	0.790	2594615	333363	MS S	0.047	0.9816
2	2.319	1225518207	833219	MS S	0.029	59.0381
3	2.650	4764104	173648	MS S	0.022	13.2639
4	4.152	1253324	554155	MS S	0.023	2.6537
5	2.650	395482	138542	MS S	0.021	1.6281
6	3.785	1223281	165342	MS S	0.030	13.1666
7	4.152	1253324	271459	PP T	0.052	6.1660

Total Area = 262179615

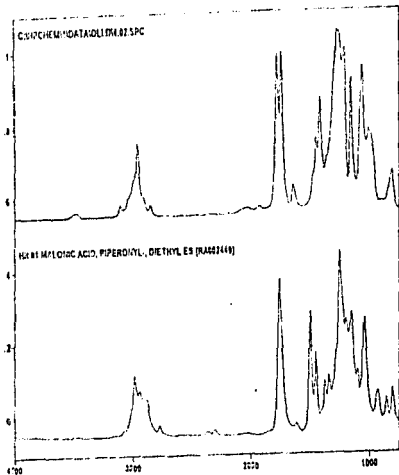
Ret Time	ID	Ret Time	ID
0.790	Metanol	1.429	Acetato de Metilo
2.319	Acido Acetico	2.958	Cetato de Etilo
2.650	Acetato de Etilo	3.755	Acetato de Metileto
4.152	Succinato de Timoleo		

TIC of C:\MSDCHEM\DATA\8281.D



Search Method for C:\QCHEM\DATA\DL04\12.05  
 Sample Name = 4 02 SPC  
 Search Date = 1/26/97 4:41  
 Peak Used = None

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

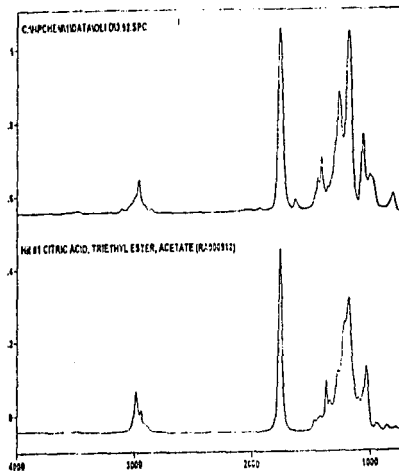


Library	File Number	Number	SPC Identification
MSL	MSL LIB100	3	ACETOSALICYLIC ACYL METHYL ESTER

6.8

Search Method for C:\QCHEM\DATA\DL04\12.05  
 Sample Name = 3 01 SPC  
 Search Date = 1/26/97 4:42  
 Peak Used = None

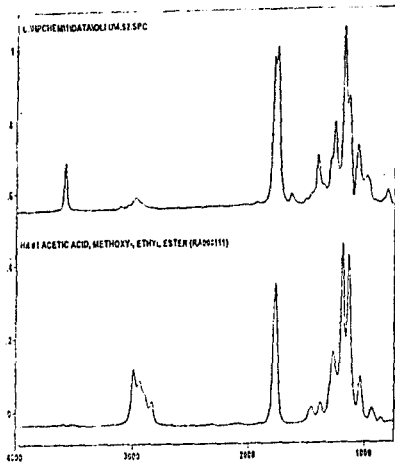
Test Search = None  
 Peak Search = Forward  
 Full Spectrum Search = Excitation Distance  
 Custom Search = None



Library	File Number	Number	SPC Identification
MSL	MSL LIB112	1	CITRIC ACID, TRIETHYL ESTER, ACETATE

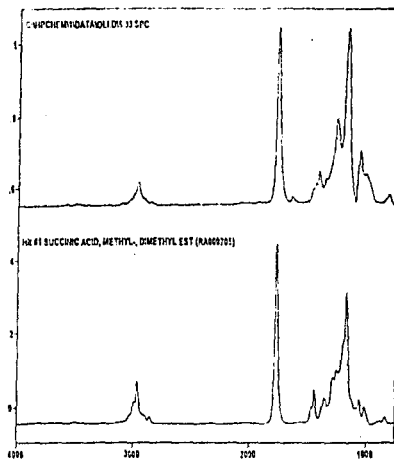
Search Method for C:\NPCI\NVDATA\GLD\04.33.03  
 Sample Name = 432.SPC  
 Search Date = 2/16/97 8:41  
 Peak List = None

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



Search Method for C:\NPCI\NVDATA\GLD\04.33.03  
 Sample Name = 933.SPC  
 Search Date = 2/16/97 8:44  
 Peak List = None

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



NR LIST Wave number (cm-1)

Library	NR Quality	Number	SPC Identification
1/16 NPL08P111	48787	1	ACETIC ACID, METHOXY, ETHYL, ESTER
0.00			

NR LIST Wave number (cm-1)

Library	NR Quality	Number	SPC Identification
1/16 NPL08P111	3936	1	SUCCINIC ACID, METHYL, DIMETHYL, EST

## ***BIBLIOGRAFÍA***

### **CAPITULO I.**

**(1) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
POLYACRILATES, fifth, completely revised edition,  
VCH Publishers, INC., Republic of Germany, 1992,  
Vol. A21, p. 157-178.**

**(2) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,  
ACRYLIC ESTER POLYMERS, Interscience Publishers,  
USA, 1964, p.p. 246-328.**

**(3) Modern Plastics Encyclopedia,  
ACRYLIC, by G.R. Mengel, Mid-October 1991,  
Rohm and Haas Co., Vol. 68, No. 1, Mc. Graw Hill, p.p. 11-15.**

**(4) ACRYLATES AND METHACRYLATES, Morton Salkind, E.H. Riddle,  
W.W. Keefer, Rohm & Hass Co., Vol. 51, No. 11, noviembre de 1959,  
p.p. 1328-1334.**

(5) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,

POLYACRILATES, Op. Cit.

(6) Modern Plastics Encyclopedia,

ACRYLIC, Op Cit.

(7) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,

POLYACRILATES, Op Cit.

(8) CATALYSIS by functionalized Porous Organic Polymers.

technical bulletin, Rohm and Haas Company, 1985.

(9) ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX EFFECTS.

A. R. Pitochelli, Fluid Process Chemicals,

Rohm and Haas, Philadelphia, PA. 19105.

March 1972.

(10) Chemical Engineering Progress,

SUCCEED AT CATALYST UPGRADING,

Jonathan H. Worstell, Shell Development Co.,

Enero 1992, p. 33-39



(11) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

ACRYLIC ESTER POLYMERS, Op Cit.

(12) ACRYLATES AND METHACRYLATES, Morton Salkind, E.H. Riddle,

W.W. Keefer, Rohm & Hass Co., Vol. 51, No. 10, octubre de 1959,

p.p. 1232-1238.

(13) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

ACRYLIC ESTER POLYMERS, Op Cit.

(14) ACRYLATES AND METHACRYLATES,

p.p. 1232-1238, Op Cit.

(15) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,

ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES. John J. Mc. Ketta,

Vol. 1, p.p. 401-428, Marcel Dekker, Inc., USA, 1976.

(16) ACRYLATES AND METACRYLATES,

p.p. 1328-1334, Op Cit.

(17) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,

ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES, Op Cit.

(18) ACRILATOS Y METACRILATOS,

p.p. 1232-1238, Op Cit.

(19) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,

ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES, Op Cit

(20) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

ACRYLIC ESTER POLYMERS, Interscience Publishers,

USA, 1964, p.p. 246-328.

(21) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,

ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES, Op. Cit.

(22) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

ACRYLIC ESTER POLYMERS Op Cit.

(23) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,

POLYACRILATES, Op Cit.

(24) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,

ACRYLIC ESTER POLYMERS, Op Cit.

## CAPITULO II

- (1) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,  
ACRYLIC ACID AND DERIVATIVES. John J. Mc. Ketta,  
Vol. 1, p.p. 401-428, Marcel Dekker, Inc., USA, 1976.
- (2) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,  
ACRYLIC ESTER POLYMERS, Interscience Publishers,  
USA, 1964, p.p. 246-328.
- (3) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry,  
POLYACRILATES, fifth edition, VCH Publishers, INC.,  
Republic of Germany, 1992, Vol. A21, p. 157-178.
- (4) QUIMICA ORGANICA, Morrison R. & Boyd R.,  
%a. de., Addison Wesley Iberoamericana,  
U.S.A., 1990.
- (5) Encyclopedia of Polymer Science and Technology,  
ACRYLIC ESTER POLYMERS, Op. Cit.

---

**CAPÍTULO III.**

- (1) Química Orgánica, Morrison R., Boyd R.,  
5a. de., Addison Wesley Iberoamericana,  
U. S. A., 1990, p. 858, 859.
- (2) Chemical Engineering Kinetics, J.M. Smith,  
3rd. de., Mc. Graw Hill, Singapore, 1981.
- (3) CATALYSIS by functionalized Process Organic Polymers,  
Rohm and Haas Company, 1958, p.p. 28
- (4) ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX EFFECTS,  
A. R. Pitochelli, Fluid Process Chemicals,  
Rohm and Haas, Philadelphia, PA. 19105.  
March 1972.
- (5) Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos,  
Denbigh, K.G. Turner J.C.R.,  
Editorial Limusa, México, 1990, p. 138-139.

**CAPÍTULO IV.**

**(1) ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX EFFECTS.**

A. R. Pitochelli, Fluid Process Chemicals,  
Rohm and Haas, Philadelphia, PA. 19105.  
March 1972.

**(2) ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX EFFECTS.**

Op. Cit.

**(3) CATALYSIS by functionalized Process Organic Polymers.**

Rohm and Haas Company, 1958, p.p. 28

## CAPÍTULO VII

- (1) Encyclopedia of Chemical Processing and Design,  
Jhon J. McKetta, Executive Editor, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., USA, 1976.
- (2) INEGI, La industria química en México, 1994.
- (3) Biblioteca del Bancomext, Banco de datos del Bancomext,  
Datos de importaciones y exportaciones de Ácido Acrílico y Acrilato de Metilo y  
Etilo, Fuente: Banco de México.
- (4) Anuario Estadístico de PEMEX, 1994.
- (5) Asociación Nacional de la Industria Química, A.C.,  
Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana,  
Edición 1996.
- (6) Memoria de labores, PEMEX, 1994, SEMIP, Petroquímica,  
edit. Comisión Petroquímica Nacional, 1992.

## APÉNDICES

(1) ION EXCHANGE CATALYSIS AND MATRIX EFFECTS,

A. R. Pitochelli, *Fluid Process Chemicals*,

Rohm and Haas, Philadelphia, PA. 19105.

March 1972.

(2) CATALYSIS by functionalized Porous Organic Polymers,

technical bulletin, Rohm and Haas Company, 1985.

(3) Chemical Engineering Progress,

SUCCEED AT CATALYST UPGRADING,

Jonathan H. Worstell, Shell Development Co.,

Enero 1992, p. 33-39.

(4) MERCK INDEX.