208

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN DE ÉTER DIISOPROPÍLICO, UN OXIGENADO ALTERNATIVO PARA GASOLINAS REFORMULADAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

GABRIELA SOLÍS RIVERA

MÉXICO, D. F. 2001

297345

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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:

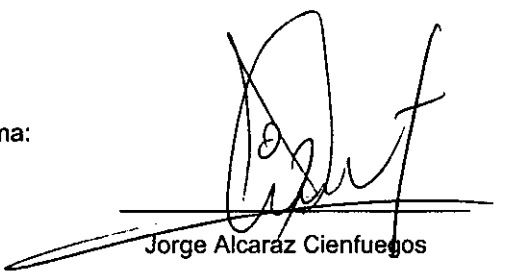
Presidente:	Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal:	Manuel Fernando Rubio Arroyo
Secretario:	Jorge Alcaraz Cienfuegos
1er. Suplente:	Carlos Guzmán de las Casas
2do. Suplente:	María Rafaela Gutiérrez Lara

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos, Conjunto E (Lab. 223),

Posgrado Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:



Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante:

Gabriela Solís Rivera

Finalmente he alcanzado la satisfacción de culminar este trabajo que hoy presento y que deseo dedicarles:

Papá y Mamá por sus consejos, por su interés, por su amor, por su apoyo, por la vida.

Claudi e Ise, mis hermanas, por su entusiasmo, por su alegría, por su complicidad.

Javier, mi amor, por todo tu cariño, tu apoyo, tu confianza, tu respeto, por ser mi mejor amigo.

Mis amigos y amigas que aunque no estemos frecuentemente en contacto, sé que participan de este logro desde el corazón.

A todos ustedes por interesarse en mi y en este trabajo; los quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por formar un maravilloso equipo y procurarme un ambiente tan agradable que me ha permitido progresar.

A mi asesor de tesis, Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos, por todos los consejos aportados para el desarrollo de este trabajo y la paciencia demostrada para conmigo.

Al Dr. Martín Hernández Luna y al Dr. Manuel Rubio Arroyo por el tiempo dedicado a la corrección y mejoramiento de mi tesis.

A mi "asesor técnico no oficial" Javier Hernández Navarro por las rectificaciones y las largas explicaciones.

A todos mis compañeros del laboratorio 223 por el granito de arena que pusieron en la realización de esta tesis con su valiosa ayuda.

A la Facultad de Química

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

CONTENIDO

Índice 1

Introducción 4

Simbología y siglas utilizadas 8

1. Antecedentes 10

1.1. Generalidades sobre gasolinas 10

1.2. Número de octano y Cascabeleo (Knocking) 11

1.3. Compuestos Oxigenados 12
1.3.1. Producción de compuestos oxigenados 16

1.4. Reformulación de Gasolinas (Legislación Ambiental Nacional e Internacional) 18

2. Éter diisopropílico: una alternativa como oxigenante en gasolinas reformuladas 22

2.1. Propiedades físicas y químicas 22

2.2. Producción de éter diisopropílico a nivel comercial 23

3. Deshidratación de Isopropanol para la producción de éter diisopropílico 26

3.1. Aspectos termodinámicos 27

3.2. Ventajas del empleo de catalizadores ácidos sólidos, impacto ambiental del proceso 29

4. Desarrollo Experimental 31

4.1. Reactivos y Materiales 31
4.1.1. Análisis de reactivos y productos 32

4.2. Descripción del equipo de reacción 36

4.3. Condiciones de operación 38

4.4. Procedimiento para una reacción típica 39

5. Selección de las condiciones de reacción, Resultados y Discusión 41

5.1. Efecto del tipo de catalizador 41

5.2. Efecto del cambio de temperatura 44

5.3. Efecto de la carga de catalizador 46

6. Determinación de parámetros cinéticos 48

6.1. Consideraciones previas, Esquema de reacción 49

6.2. Establecimiento de las ecuaciones de rapidez de reacción 54

6.3. Parámetros de la ecuación de Arrhenius 57

7. Eficiencia del catalizador 60

8. Conclusiones 63

9. Glosario 66

10. Bibliografía 70

11. Apéndice 75

11.1. Caracterización de los catalizadores 75

11.2. Curvas de calibración 81

11.3. Detalle de las corridas experimentales realizadas 84

11.4. Evidencia de convergencia de los datos experimentales con las constantes de rapidez propuestas en las ecuaciones de rapidez de reacción resueltas simultáneamente mediante el método numérico de Runge-Kutta, para diferentes temperaturas. 91

INTRODUCCIÓN

La preocupación por el ambiente ha venido cobrando cada vez mayor fuerza, a raíz de las señales de malestar que evidencia nuestro planeta. La atmósfera que nos rodea no ha sido la excepción y así, la capa de ozono de la estratosfera, que nos protege de los rayos solares dañinos, se ha visto mermada debido a los contaminantes provenientes de las actividades humanas tales como la combustión. El aire que se encuentra en la troposfera no ha encontrado un mejor destino, pues su composición ha cambiado al verse alterado con diversas sustancias ajenas a el.

Los esfuerzos por llevar de la mano el progreso y la preservación de los ecosistemas se hacen cada vez más urgentes y demandan la creatividad de los profesionales encargados de la Química de los Procesos.

Uno de los aspectos relevantes donde su intervención es bien recibida, es el área de los combustibles para automotores, donde por ejemplo, se han tenido que agregar a la gasolina sustancias que, a la vez que aumentan la eficiencia del motor y lo conservan en buen estado, disminuyen las emisiones gaseosas tóxicas a través del escape del automóvil; este es el caso de los compuestos denominados oxigenados que, en la actualidad, son utilizados como aditivos antidetonantes para las gasolinas, en sustitución de los compuestos de plomo.

Los oxigenados contienen en sus moléculas oxígeno que no provee energía pero sí un valor antidetonante considerable, además de que, en las mezclas de gasolina, influyen en la estequiometría de las reacciones de combustión, permitiendo que ésta sea completa y, por lo tanto, más limpia. [22]

Básicamente los oxigenados utilizados en la gasolina son éteres y/o alcoholes [1, 7, 8]. La implementación de alcoholes como Etanol y Metanol no ha sido del todo adecuada pues su manejo en las gasolinas ha sido difícil [1, 2, 3, 4, 10]. Los éteres, por su parte, han tenido gran aceptación, especialmente el MTBE (metil t-butil éter), cuyo mercado se ha expandido desde inicios de los años 80's hasta la fecha [19. 6]. Sin embargo existe una fuerte tendencia a sustituir el MTBE pues se han reportado casos de contaminación por esta sustancia en mantos acuíferos [27, 29]. Aunado a esto la CAA (Acta de Aire Limpio) de 1990 en USA. y la NOM-086-ECOL-1994 en México, han introducido cambios en la composición de las gasolinas (gasolinas reformuladas) dirigidos a reducir las emisiones contaminantes a la atmósfera, apoyándose principalmente en los oxigenados [19, 22]. Por todo esto se ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas alternativas; entre las más viables se encuentran el TAME (t-amil metil éter), ETBE (Etil t-butil éter) y DIPE (éter diisopropílico).

Existen varios éteres que ya se agregan a la gasolina para aumentar sus propiedades antidetonantes: TAME, ETBE, entre otros. Los procesos de producción industrial de éstos éteres, ya implementan el uso de catalizadores ácidos sólidos; este tipo de catalizadores comenzó a utilizarse a partir de los años 60's, y han sido objeto de una buena acogida, pues presentan amplias ventajas frente a los catalizadores líquidos (H_2SO_4, HCl, HF). Algunas de estas ventajas son: [17]

- No causan corrosión en el equipo
- Se separan fácilmente de la mezcla de reacción y no generan efluentes
- Se regeneran sin problemas mediante un tratamiento sencillo
- Se evita la etapa de neutralización en los procesos

Siguiendo por esa vía, la reacción de deshidratación de isopropanol (IPA), sugerida para la obtención del éter diisopropílico, se llevará a cabo aprovechando los catalizadores sólidos ácidos, que son utilizados y preparados para diferentes proyectos dentro del Laboratorio de Investigación en Procesos, donde ésta tesis se realiza. Para dicha reacción se analizó el efecto de diferentes parámetros de operación (temperatura, tiempo de reacción, tipo y cantidad de catalizador) a fin de encontrar las condiciones más favorables para obtener conversión y selectividad

máximas. Asimismo, se realizó la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción.

El presente trabajo propone adicionalmente, la implementación del DIPE como nuevo aditivo oxigenante y antidetonante pues, aunque este éter tiene un número de octano menor, ha demostrado tener un desarrollo de la combustión similar a la de los demás éteres; cuenta además con una presión de vapor Reid de la mezcla favorable.

Probablemente lo que distinga al DIPE es que puede ser producido de varias maneras, de las cuales, una de las más sencillas, es a través de la reacción de propileno y agua, lo que elimina la dependencia del proceso hacia el alcohol; ésta ruta de producción sería también poco costosa dada su simplicidad. En el caso de elegir la deshidratación de IPA para su producción, incluso podría utilizarse la tecnología ya existente que actualmente se emplea para producir MTBE en las refinerías.[3, 10]

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS UTILIZADAS

A_1	Factor de frecuencia o factor preexponencial para la reacción uno en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente (min^{-1})
A_2	Factor de frecuencia o factor preexponencial para la reacción dos en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
A_3	Factor de frecuencia o factor preexponencial para la reacción tres en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
A_4	Factor de frecuencia o factor preexponencial para la reacción cuatro en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
C_{AGUA}	Concentración de agua al tiempo t (mol / l)
C_{DIPE}	Concentración de éter diisopropílico al tiempo t (mol / l)
C_{IPA}	Concentración de isopropanol al tiempo t (mol / l)
$C_{PROPILENO}$	Concentración de propileno al tiempo t (mol / l)
Cp	Capacidad calorífica a presión constante (J / mol K)
E_i	Energía de activación para la reacción *i* en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente (kJ / mol)
k_1	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis heterogénea para la reacción uno de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($min^{-1}\ g_{CAT}^{-1}$, a menos que se especifiquen otras unidades)
k_2	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis heterogénea para la reacción dos de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}\ g_{CAT}^{-1}$, a menos que se especifiquen otras unidades)
k_3	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis heterogénea para la reacción tres de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}\ g_{CAT}^{-1}$, a menos que se especifiquen otras unidades)
k_4	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis heterogénea para la reacción cuatro de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}\ g_{CAT}^{-1}$, a menos que se especifiquen otras unidades)

$k_{1\,(APTS)}$	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis homogénea para la reacción uno de deshidratación de IPA en un reactor intermitente (min^{-1})
$k_{2\,(APTS)}$	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis homogénea para la reacción dos de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
$k_{3\,(APTS)}$	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis homogénea para la reacción tres de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
$k_{4\,(APTS)}$	Constante aparente de rapidez de reacción vía catálisis homogénea para la reacción cuatro de deshidratación de IPA en un reactor intermitente ($l\ mol^{-1}\ min^{-1}$)
Keq	Constante de equilibrio
r	Correlación de la curva de tendencia
R	Constante de gas ideal (8.314 J / K mol)
S	Selectividad
t	Tiempo (min)
T	Temperatura (°C o K, según se indique)
t_R	Tiempo de retención (min)
ΔH	Entalpía de formación (J / mol)
ΔH_R	Entalpía de reacción (J)
η_c	Eficiencia del catalizador sólido
$\bar{\eta}_c$	Eficiencia promedio del catalizador sólido

1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades sobre gasolinas

La gasolina de destilación directa, es decir la que proviene de la destilación fraccionada del petróleo, es una mezcla de diferentes hidrocarburos que contienen entre 3 y 12 átomos de carbono por molécula y cuyas fracciones ebullen a temperaturas entre 30 y 220 °C a presión atmosférica. [13, 22]

La gasolina como producto final contiene además compuestos llamados aditivos, entre los cuales se pueden encontrar: [1, 12, 22, 23]

- Detergentes: eliminan depósitos en el sistema de combustible.

- Anticongelantes: previenen la congelación en las líneas de combustible; requerido en los países con temperaturas bajas.

- Inhibidores de corrosión: disminuyen la corrosión en el sistema de combustible.

- Antioxidantes: inhiben las reacciones de oxidación de hidrocarburos antes de que se quemen con el oxígeno en la cámara de combustión.

- Colorantes: se agregan en concentraciones muy bajas con el fin de diferenciar los distintos tipos de gasolina.

- Antidetonantes: previenen el golpeteo de la mezcla en la cámara de combustión.

En estos últimos se centrará la atención.

1.2. Número de octano y Cascabeleo (Knocking)

Las características antidetonantes de una gasolina, se expresan en números de octano. El número de octano, es una medida de la capacidad antidetonante de una sustancia; así, si una mezcla tiene mayor índice de octano, entonces tendrá mayor tendencia a reducir la detonación. Numéricamente es igual al por ciento en volumen de isooctano (2,2,4 - trimetilpentano) en su mezcla con heptano, equivalente en cuanto a su poder antidetonante, al combustible ensayado en las condiciones normalizadas del experimento. De tal forma que si la gasolina ensayada, a esas condiciones, resultó equivalente a una mezcla consistente, por ejemplo, de 70% de isooctano y 30% de heptano, entonces su número de octano es igual a 70. [1, 8, 12]

El cascabeleo, golpeteo, detonación o knocking, es una de las formas más importantes de la combustión anormal que se lleva a cabo cuando una parte de la mezcla (aire-combustible) se "prende" antes de que la flama producida por la bujía llegue a ella, causa de esto son las altas temperaturas y presiones que se dan en la cámara de combustión, lo cual ocasiona que esta "onda explosiva" choque con el frente de la flama, originando un sonido metálico de golpeteo, que impone

esfuerzos indebidos sobre la cabeza del pistón y otros componentes del motor, los cuales pueden resultar dañados severamente. [1, 8, 12]

En un principio, el problema se resolvió agregando a la gasolina un compuesto que aumentaba el número de octano de la mezcla por encima de aquél correspondiente al isooctano puro, es decir, por arriba de 100, el tetraetilo de plomo (TEL, por sus siglas en Inglés). La adición de TEL se inició en los años 30's, pero fue descontinuada en los 80's debido a la toxicidad de los compuestos de plomo que eran descargados como productos de la combustión. [13]

1.3. Compuestos oxigenados

El concepto de compuesto oxigenado empezó con el desarrollo del motor de combustión interna. La gasolina adquirida directamente del destilado era insatisfactoria, en cuanto a calidad se refiere, para las máquinas de alta compresión, pues el cascabeleo se convirtió en un serio problema; pero aumentar la relación de compresión en los automotores origina una mayor eficiencia de la máquina y menos emisiones tóxicas al ambiente [13], por lo que se hizo necesaria la implementación de compuestos que aumentaran el octanaje de la gasolina y que no incluyeran Plomo en su fórmula [6]. Por esto los compuestos oxigenados fueron introducidos como aditivos para aumentar el número de octano en las gasolinas hacia los años 20's [7]. Estos compuestos contienen oxígeno en su estructura molecular, que no provee energía, pero sí un valor antidetonante razonable. [22]

La mayoría de los compuestos oxigenados usados en las gasolinas son alcoholes o éteres; de los cuales podemos mencionar: [1, 7, 8]

- ❖ Alcoholes:
  - Metanol (MeOH)
  - Etanol (EtOH)
  - t-Butanol (TBA)
  - Mezclas de los anteriores
- ❖ Éteres:
  - Metil t-butil éter (MTBE)
  - t-amil metil éter (TAME)
  - Etil t-butil éter (ETBE)
  - Éter diisopropílico (DIPE)
  - Mezclas de los anteriores

	Oxígeno (% peso)	Densidad Relativa	Temperatura de ebullición (°C)	Presión de vapor Reid en la mezcla (psi)	RON	MON	Índice de octano (RON + MON) / 2
ALCOHOLES							
MeOH	49.9	0.796	65	50 - 60	133	99	116
EtOH	34.7	0.794	78	17 – 22	130	96	113
TBA	21.6	0.791	83	10 - 15	109	93	101
ÉTERES							
MTBE	18.2	0.744	55	8 - 10	118	100	109
TAME	15.7	0.77	86	3 - 5	111	98	104.5
ETBE	15.7	0.747	73	3 - 5	117	102	110
DIPE	15.7	0.730	68.3	4.5	112	98	105

Tabla 1. Propiedades de oxigenados [1, 2, 3, 5, 6, 7]

Las refinerías encontraron difícil la adición de etanol y metanol debido a la incompatibilidad de los alcoholes con la mayoría de los sistemas de distribución de tuberías. Además de que su solubilidad en agua es alta. [1, 2, 3, 4, 10]

Una de las principales ventajas de los éteres sobre los alcoholes es que estos últimos tienen una Presión de Vapor Reid (PVR) en la mezcla alta, pues forman azeótropos con algunos hidrocarburos que componen la gasolina. Los éteres forman una cantidad menor de azeótropos, pero éstos ayudan a reducir la presión de vapor más que aumentarla. Mantener la presión de vapor de las gasolinas en 8 psi PVR ayuda a disminuir las emisiones de vapor de hidrocarburos a la atmósfera, ya que se ha comprobado que éstos, en presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar, forman ozono a través de una serie de reacciones químicas complejas. [1, 7, 10, 11]

El éter utilizado más ampliamente ha sido el MTBE debido a la disponibilidad del isobutileno de la refinería y a su compatibilidad con los hidrocarburos de la gasolina. El ETBE es también un oxigenado de importancia, pero compite por el isobutileno utilizado para la elaboración de MTBE. Y por último, el TAME puede llegar a cobrar interés debido a los requerimientos de bajas presiones de vapor Reid. [2]

Adicionar compuestos oxigenados a la gasolina tiene las siguientes ventajas: [11]

- Reducción de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's por sus siglas en Inglés) a la atmósfera. Entendiendo por VOC's cualquier compuesto de carbono, excepto el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono(CO_2).

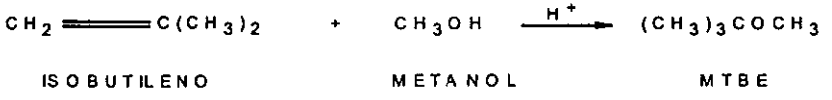
- Reducción de emisiones de los llamados gases de invernadero (CO, CO_2, NOx)

- El contenido de ozono en la atmósfera baja de áreas densamente pobladas puede disminuir parte del tiempo durante ciertas condiciones climáticas.

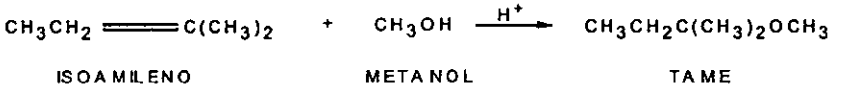
- Los requerimientos de octanaje, que se pueden alcanzar sin necesidad de recurrir al tetraetilo de plomo.

1.3.1. Reacciones de producción de diversos compuestos oxigenados [1, 8, 11]

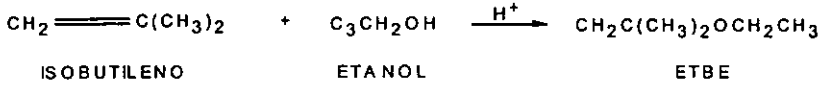
El *MTBE* es producido vía reacción química del metanol y el isobutileno sobre una resina ácida de intercambio iónico.



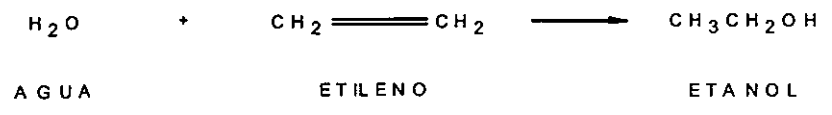
El *TAME* se obtiene por reacción de isoamilenos terciarios (2-metil-1-buteno y 2-metil-2buteno) con metanol en presencia de un catalizador ácido.



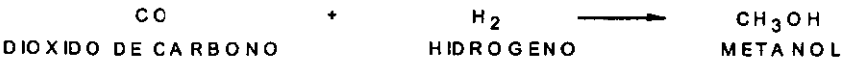
El *ETBE* se produce a partir de etanol e isobutileno (2-metil-1-propeno).



El *etanol* se obtiene industrialmente mediante la adición catalítica de agua a etileno, a altas temperaturas.



El *metanol* se sintetiza comercialmente por una reacción catalítica de monóxido de carbono con gas hidrógeno, bajo altas temperaturas y presiones.



Como se mencionó anteriormente los compuestos oxigenados presentan grandes ventajas si se les utiliza en mezclas de gasolina, por esto la normatividad, tanto nacional, como internacional ha decidido aprovecharlos en su lucha por conseguir un mejor aire que respirar.

1.4. *Reformulación de Gasolinas (Legislación Ambiental Nacional e Internacional)*

Las radiaciones ultravioleta (UV) provenientes del sol se presentan con diversas longitudes de onda:

- las radiaciones UVC, las de menor longitud, son letales para todas las formas de vida.

- las radiaciones UVA, las de mayor longitud, son relativamente inofensivas.

- las radiaciones UVB, son biológicamente dañinas.

La "capa de ozono" se encuentra dispersa en la zona de la atmósfera llamada estratosfera. Esta "capa de ozono", tiene como función protegernos principalmente de los rayos UVB, provenientes del sol, ya que las radiaciones UVC son bloqueadas casi por completo, mientras que las UVA pasan prácticamente en su totalidad.

Los automotores emiten a la atmósfera diversos contaminantes a través de los productos de combustión que salen de sus escapes, o bien, debido a las pérdidas por evaporación del combustible. Los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) junto con los óxidos de nitrógeno provenientes de dichas emisiones, reaccionan en presencia de la luz ultravioleta (UV) y el calor para formar ozono a nivel de la

troposfera. Este ozono a nivel de la tierra, a diferencia del que se encuentra en la parte alta de la atmósfera, es uno de los principales componentes del smog fotoquímico, por lo tanto contaminante ambiental nocivo y agente peligroso para la salud. [21]

Los Estados Unidos de América, como consecuencia de los altos niveles de ozono que se han registrado en algunas ciudades de este país, expidió el documento llamado "Acta de Aire Limpio" (CAA, por sus siglas en Inglés) en el año de 1990, por la cual, los automóviles de esas áreas, deberían utilizar gasolinas reformuladas, con diferente composición, según la estación del año, y los índices de ozono de cada lugar. [5, 22]

Las gasolinas reformuladas no son otra cosa que gasolinas con composiciones reguladas estratégicamente con el fin de disminuir las emisiones contaminantes al ambiente.

A continuación se menciona una serie de cambios que incluyen las gasolinas reformuladas en comparación con las gasolinas tradicionales. [5, 22]

- Eliminación de compuestos de plomo, sustituyéndolos por oxigenados, que, a su vez, son buenos sustitutos de los aromáticos como antidetonantes (efecto llamado de "sustitución aromática").

- Reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC's).

- Reducción de los compuestos aromáticos, entre ellos el Benceno principalmente.

- Reducción de la concentración de olefinas

- Reducción de la volatilidad, es decir disminución de la Presión de Vapor Reid (PVR), especialmente en verano, para reducir los niveles de ozono.

- Reducción de la concentración de Azufre.

- Incremento de la concentración de oxígeno, mediante compuestos oxigenados.

En México la legislación referente a la composición de gasolinas no cuenta con grandes avances, sin embargo, se puede hacer mención de la Norma Oficial Mexicana referente a las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles, donde se pueden encontrar los valores permitidos de los diversos parámetros de las gasolinas utilizadas en la República Mexicana [19]. En la tabla 2 se presentan algunos de estos parámetros, extraídos de la tabla 3 del anexo de dicha norma para la gasolina Magna Sin, que actualmente se utiliza:

Nombre del Producto: Magna Sin – Zonas Metropolitanas (1)	
PROPIEDAD	**ESPECIFICACIÓN**
Presión de vapor Reid (lb / in^2)	6.5 – 8.5 (en la ZMCM)
Azufre (% peso)	0.10
Contenido de Plomo (kg / m^3)	0.0026
MON	82 mínimo
Índice de octano	87 mínimo
Benceno (% volumen)	2 máximo
Oxígeno (% peso) (6)	1 mínimo, 2 máximo
Observaciones:	
(1) Sólo obliga en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México hasta 1997. A partir de 1998, estas especificaciones regirán en las Zonas Metropolitanas de México, Guadalajara y Monterrey.	
(6) Informar además el tipo de compuesto oxigenado empleado y su concentración en la gasolina en por ciento en peso.	

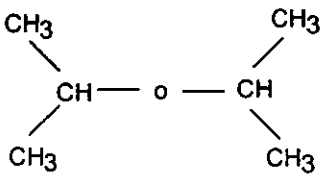
Tabla 2. Algunas especificaciones de la NOM-086-ECOL-1994 para la gasolina Magna Sin.

2. ÉTER DIISOPROPÍLICO: UNA ALTERNATIVA COMO OXIGENANTE EN GASOLINAS REFORMULADAS

2.1. Propiedades físicas y químicas

El éter diisopropílico (DIPE), es uno de los aditivos oxigenados de propuesta reciente para las gasolinas reformuladas y el lote (pool) de gasolina de la refinería. También se le conoce como Isopropil éter, 2-isopropoxipropano, óxido diisopropílico o 2-2'-oxibispropano [13]. Su peso molecular es de 102.18 g / mol. Es un líquido incoloro de olor etéreo y densidad menor que el agua (0.719 g / ml a 25 °C). Esta clasificado como un líquido flamable. Puede formar en presencia de aire peróxidos explosivos y muy sensibles que precipitan como cristales.

Su estructura química es la siguiente:



Éter diisopropílico

Algunas de sus propiedades se enlistan a continuación:

Oxígeno (% peso)	15.7
Densidad Relativa	0.730
Temperatura de ebullición (°C)	68.3
Presión de vapor Reid (psi)	4.5
RON	112
MON	98
Índice de octano (R+M) / 2	105
Solubilidad en agua	0.2 g / 100 ml (ligeramente soluble)

Tabla 3. Propiedades del DIPE

2.2. Producción de éter diisopropílico a nivel comercial

El éter diisopropílico se obtiene como subproducto en la producción de alcohol isopropílico a partir de propileno y agua. Existen dos procesos de producción comercial principalmente: hidratación directa e indirecta de propeno.

a) Hidratación Indirecta: Este tipo de hidratación se puede realizar con un catalizador ácido fuerte o débil. El proceso comienza alimentando en el fondo de una serie de columnas de absorción una corriente gaseosa que contiene 60% de propileno, la que se hace reaccionar con ácido sulfúrico al 60%, el cual se alimenta por el domo de las columnas, estableciendo así un patrón de flujo a contracorriente. La reacción se lleva a cabo a 75-85 °C y 0.59-1.0 MPa (Altas temperaturas en el absorbedor favorecen la formación del éter). El resultado es una mezcla de ésteres de mono- y diisopropil sulfato que se reciben en el domo de los absorbedores y se alimentan a

unas columnas de agotamiento donde se hidrolizan con vapor de agua; el isopropanol resultante se adquiere en el domo (en fase gas) y pasa a un tanque de lavado con sosa cáustica, donde se neutraliza el ácido que pudiera llevar, para después condensar la corriente, este condensado se lleva a purificación en un sistema de columnas. De la primera columna refinadora se recupera el éter diisopropílico, que se recircula a las columnas de absorción con el fin de evitar la acumulación de éter en el proceso.

En Estados Unidos la hidratación indirecta la ejecutan Exxon, Shell Oil y la Union Carbide Chemicals and Plastics.

b) Hidratación directa: El pionero en llevar a cabo esta reacción a baja temperatura (130-160 °C) y altas presiones (8-10 MPa) fue Deutsche Texaco. La corriente de alimentación a un reactor de lecho fijo (teniendo como catalizador una resina de intercambio poliestireno sulfonada) consiste en una mezcla en fase líquida de agua y propileno (92%) que se alimenta por el domo del reactor y se deja escurrir hacia el fondo para que tenga contacto con el catalizador. El producto resultante contiene el alcohol, éter diisopropílico, y oligómeros del propeno como subproductos.

Para ambos casos la purificación del éter incluye la extracción del isopropanol con agua y un secado con el azeótropo binario diisopropil éter – agua; la destilación posterior da DIPE como producto en el domo con una pureza mayor del 99%. [13]

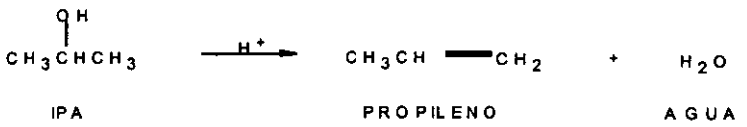
Recientemente se ha desarrollado un proceso que fue presentado en la junta anual de la National Petroleum Refiners Association (NPRA) de 1992 por parte de la Mobil Research and Development Corporation. Dicho proceso alimenta una corriente de agua-propileno a un reactor de lecho fijo, donde se encuentra la zeolita (ZSM-5) utilizada como catalizador. El isopropanol es un producto intermediario que se recicla dentro del proceso prácticamente hasta su consumo total. [2, 4, 13]

3. DESHIDRATACIÓN DE ISOPROPANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE ÉTER DIISOPROPÍLICO

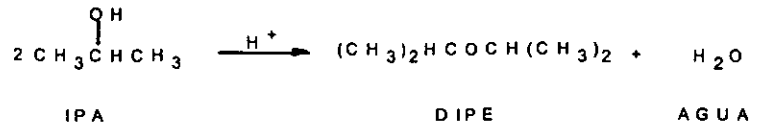
La descomposición de Isopropanol (IPA) es una reacción que se ha utilizado frecuentemente como prueba para las propiedades ácido–base de los catalizadores sólidos, ya que la deshidratación del alcohol para producir propileno se lleva a cabo en sitios ácidos, mientras que la deshidrogenación a acetona, se realiza en sitios menos ácidos ("básicos"). [15, 16]

La deshidratación del Isopropanol tiene como producto principal al propileno y como subproducto el agua, los cuales se obtienen mediante deshidratación intramolecular, es decir en una misma molécula de alcohol. Un subproducto de esta reacción es el DIPE, que se da por deshidratación intermolecular, o sea, entre dos moléculas de alcohol. [14]

Cabe mencionar que la temperatura también tiene gran influencia en esta reacción, pues las temperaturas altas favorecen la deshidratación y las bajas la deshidrogenación. [15, 16]



Deshidratación intramolecular de Isopropanol



Deshidratación intermolecular de Isopropanol

3.1. Aspectos Termodinámicos

Una aproximación al valor de la constante de equilibrio químico nos la da la ecuación que relaciona dicho valor con la variación de la temperatura:

$$\ln Keq = (H_R / R)*(-1/T)$$

Los calores de formación obtenidos de la literatura se enlistan en la tabla:

SUSTANCIA	ESTADO	H_f
Propileno	gas	20.41×10^3
DIPE	líquido	-351.5×10^3
IPA	líquido	-318×10^3
Agua	líquido	-285.83×10^3

Tabla 4. Calores de formación de los compuestos involucrados en la reacción de estudio para calcular la K de equilibrio. [28]

Puesto que en presencia del catalizador sólido y de las sustancias mencionadas en la tabla 4 se pueden llevar a cabo diversas reacciones, lo que depende principalmente de las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador, se realizará el cálculo de la constante de equilibrio tratando de abarcar todas las

posibilidades, además se presentan los valores de las respectivas reacciones opuestas o reversibles con el fin de hacer la comparación entre ambas:

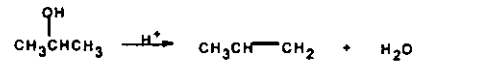
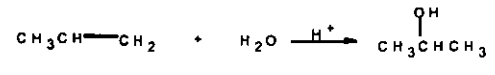
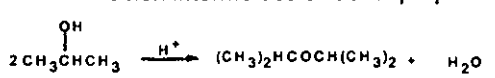
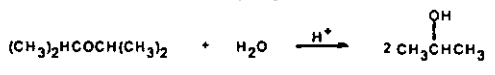
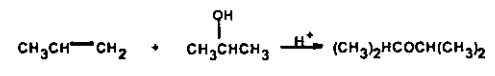
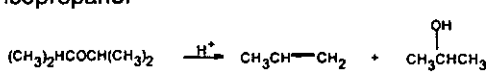
REACCION	ΔH_R	Keq
Deshidratación intramolecular de isopropanol 	52580	2.237×10^{-7}
Hidratación de propileno 	-52580	4.47×10^{6}
Deshidratación intermolecular de isopropanol 	-1330	1.4731
Reacción entre DIPE y agua 	1330	0.6789
Eterificación: propileno e isopropanol 	-53910	6.59×10^{6}
Descomposición de DIPE a propileno e isopropanol 	53910	1.52×10^{-7}

Tabla 5. Calores de reacción y constantes de equilibrio de las reacciones posibles de llevarse a cabo durante la deshidratación de isopropanol

3.2. *Ventajas del empleo de catalizadores ácidos sólidos, impacto ambiental del proceso*

Más de 300 ácidos y bases sólidos utilizadas como catalizadores se han desarrollado los últimos 40 años, esto debido a que los procesos que se llevan a cabo con ellos son económicos y ambientalmente benignos. [17, 18]

Y es que sus ventajas son muchas y muy importantes: [9, 17]

- Reacciones difíciles pueden llevarse a cabo a condiciones más favorables
- No causan corrosión en el equipo
- Se separan fácilmente de la mezcla de reacción
- Requieren de un tratamiento sencillo para ser rehabilitados después de agotados, a diferencia de los catalizadores líquidos que difícilmente se regeneran, o bien su regeneración es costosa
- Alta selectividad
- No generan efluentes

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. *Reactivos y materiales*

a)Reactivos

El reactivo Isopropanol es marca Mallinckrodt, grado RA y contiene 1%peso de agua.

b) Catalizadores

En el Laboratorio de Investigación en Procesos, donde este trabajo se desarrolló, la catálisis heterogénea se emplea para realizar diversas reacciones tales como: alquilación, isomerización, esterificación, etc. De los catalizadores sólidos ácidos que se usan se seleccionaron tres para este experimento: Amberlyst-15, Amberlyst-131 y Amberlyst XN1010, todas ellas resinas comerciales de intercambio catiónico, y por lo tanto, con grupos activos ácidos (sulfónicos) que, como ya se mencionó anteriormente, favorecen la reacción que se llevará a cabo. Las características de estas resinas se presentan en la tabla 6:

	Amberlyst - 15	Amberlyst XN1010	Amberlyst - 131
Concentración de ión Hidrógeno (meq / g)	4.5	3.3	4.8
% Porosidad	32	47	-
Diámetro del poro (Å)	200 - 600	40 - 50	< 1.0
Área superficial (m^2 / g)	40 - 50	550 - 600	2.657
Porcentaje de reticulación (divinilbenceno)	20 - 25	20 - 25	8
Tipo	Macroreticular	Macroreticular	Gel o microreticular

Tabla 6. Características de los catalizadores utilizados

Se debe hacer notar que todos estos catalizadores contienen agua en mayor o en menor cantidad, y, como el agua es un producto de reacción, la resina utilizada se secó previamente.

Para realizar una reacción vía catálisis homogénea se utilizó ácido para-toluensulfónico comercial (10.8 %peso de agua).

4.1.1. Análisis de reactivos y productos

Un cromatógrafo de gases HP 6890 con un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en Inglés) fue el equipo que se empleó para el análisis y cuantificación de las muestras de reacción obtenidas con el fin de realizar el balance de materia.

Cada muestra es inyectada manualmente mediante una jeringa (Hamilton, de 1µl) en el puerto de inyección que debe tener una temperatura tal que vaporice la mezcla inyectada, dicha muestra es entonces arrastrada por el gas acarreador que la lleva a través de una columna que tiene en su interior una sustancia que, según la afinidad que tenga por cada uno de los compuestos a analizar, los irá separando a lo largo de ella, y por tanto cada uno de ellos saldrá en la gráfica que despliega la computadora, acoplada al cromatógrafo, a un tiempo diferente (tiempo de retención), dicha gráfica obtenida se denomina cromatograma. Cabe

mencionar que la columna también permanece caliente mediante un horno que puede tener una temperatura constante, o bien, ser programado con una "rampa" para variarla según sea necesario.

Ahora bien, después de que la columna separó los componentes de la mezcla de muestreo, la cantidad inyectada de cada uno de ellos es cuantificada por un detector de conductividad térmica que contiene un filamento metálico que se calienta a una temperatura que es determinada principalmente por la conductividad térmica del gas acarreador. La detección se basa en el hecho de que los gases diferentes tienen conductividades térmicas diferentes, y así, cuando cambia la composición del gas, cambia la temperatura del filamento y esto se refleja en un cambio en su resistencia eléctrica, el cual corresponderá a un área determinada de pico cromatográfico que es desplegada en la pantalla de la computadora que está acoplada al cromatógrafo, no sin que antes la señal haya sido procesada por un programa de adquisición de datos cromatográficos.

Las sustancias más probables, involucradas en la reacción de deshidratación de isopropanol son cinco, a saber: isopropanol, propileno, agua, éter diisopropílico y acetona, ésta última no siempre aparece. Como ya se señalo, el isopropanol es el reactivo que se deshidrata para dar como productos propileno, diisopropil éter, agua y, probablemente, acetona.

De cada una de ellas se realizó una curva de calibración a las condiciones del método cromatográfico, las cuales fueron establecidas como primer paso de la

experimentación, y se mencionan más adelante. Se obtuvieron igualmente sus tiempos de retención. Dichas curvas se construyeron inyectando manualmente al cromatógrafo cantidades conocidas de cada reactivo o producto, y observando el valor del área del pico cromatográfico que correspondía a cada concentración.
Las curvas de calibración junto con los tiempos de retención están reportadas en el apéndice 11.2.

Las condiciones de trabajo que se eligieron para el método cromatográfico se encuentran en la tabla 7:

PUERTO DE INYECCIÓN:		
Temperatura (°C)		250
Presión (psi)		6.8
Flujo Total de gas acarreador (ml / min)		199
Split		15
COLUMNA:		
Gas acarreador		Nitrógeno
Presión (psi)		6.8
Flujo de gas acarreador (ml / min)		1.8
Velocidad promedio del gas acarreador (cm / s)		32
HORNO:		
RAMPA PROGRAMADA		
Velocidad de enfriamiento/calentamiento °C / min	**Siguiente temperatura (°C)**	**Tiempo de retención de la temperatura indicada (min)**
	38	1
40	100	2
60	38	2
DETECTOR (TCD):		
Temperatura (°C)		250
Flujo de referencia (ml / min)		5.2
Flujo de columna + Flujo de compensación		7.0
Polaridad		Negativa
Filamento		ON

Tabla 7. Método Cromatográfico utilizado para el análisis cuantitativo.

En la figura 1 se puede observar un cromatograma típico de las experimentaciones realizadas, donde se muestra el compuesto y su tiempo de retención:

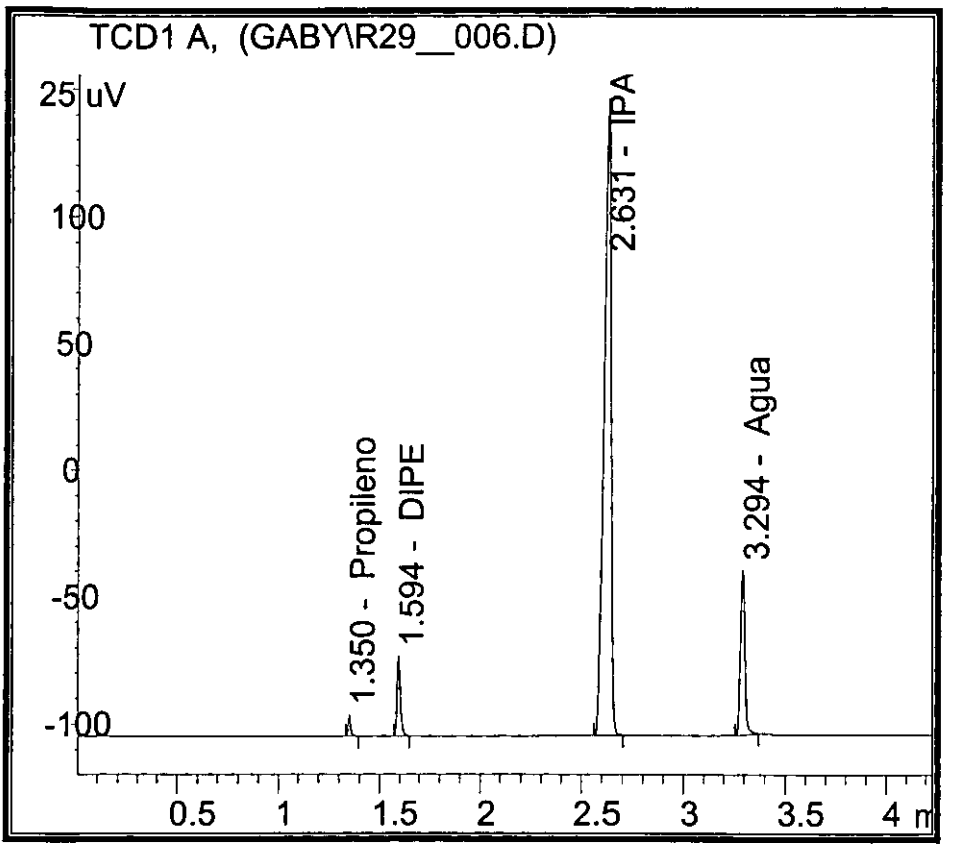


Figura 1. Cromatograma Típico

Además se contó con el análisis cuantitativo del agua para lo cual se utilizó un titulador volumétrico Karl Fischer Orion AF8.

4.2. *Descripción del equipo de reacción*

El equipo utilizado para la experimentación consta de un reactor de acero inoxidable marca Parr modelo 4561 de 300 ml de capacidad con válvula de muestreo; boquillas para adición de reactivo; dos manómetros, uno para presiones bajas (0-200psi) y otro para presiones altas (0-2000 psi); y consola de control modelo 4842 que regula la temperatura del reactor mediante una canastilla de calentamiento, así como la velocidad del agitador de sello magnético (0-2500rpm) que es propulsado por un motor de 1/12 HP; a este controlador también está conectado un termopar que mide la temperatura dentro del reactor, la cual se despliega en una pequeña pantalla, donde el usuario selecciona la temperatura de reacción que desea. Un diagrama de dicho equipo se presenta en la figura 2, donde:

1) Motor del agitador
2) Manómetro
3) Termopar
4) Cable de conexión eléctrica
5) Toma de muestra
6) Reactor con agitador
7) Canastilla de calentamiento del reactor
8) Controlador de calentamiento y agitación

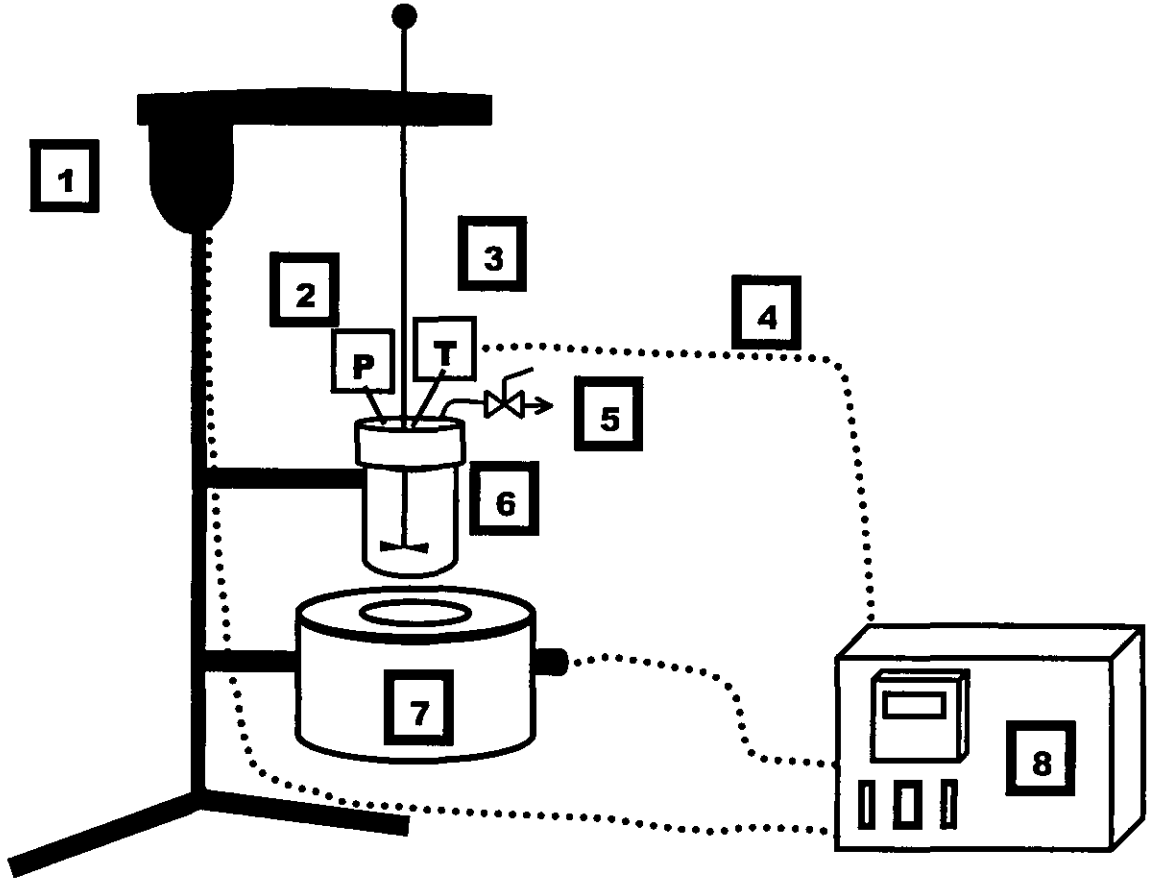


Figura 2. Diagrama del equipo de reacción utilizado

4.3. *Condiciones de operación*

Se estudió el efecto de diferentes parámetros de operación:

- temperatura y tiempo de reacción
- carga y tipo de catalizador
- tipo de reactor

sobre la conversión del reactivo y la selectividad a DIPE, en los siguientes intervalos:

Carga de reactivo (moles IPA)	1.12
Catalizador	A – 15, A – 131, A – XN1010
Gramos de catalizador (expresado en % peso de la carga)	10 - 40
Temperatura de reacción (°C)	100 - 140
Tipo de reactor	Batch, tubular continuo de lecho fijo

Tabla 8. Condiciones de operación manejadas en la reacción de Deshidratación de IPA.

4.4. Procedimiento para una reacción típica

Previo al experimento se elimina la humedad del catalizador en una estufa a vacío, a 100 °C y 10 cm Hg, durante 24 horas.

Una vez seco el catalizador se pesa una cantidad predeterminada, así como la cantidad del reactivo Isopropanol (68.1 g para este caso). Los recipientes que servirán para contener las muestras que se extraerán a períodos regulares y el vaso del reactor, deberán ser igualmente pesados.

El reactor se prepara lavándolo perfectamente y permitiendo posteriormente que se seque. Se verifica que no existan tuberías tapadas haciendo pasar aire a través de ellas. Para verificar que no existan fugas el reactor se presuriza a 400 psi, presión que debe mantenerse durante, por lo menos, 5 minutos para asegurar que no se escapa el gas; en caso de que se encontraran fugas, se debe proceder a verificar cada unión de tubería con solución jabonosa.

Para empezar cada prueba se alimenta el vaso del reactor con el IPA y el catalizador, el cual se halla en el seno del alcohol. Después se cierra el reactor y se aumenta la temperatura del mismo con la mantilla de calentamiento, a la vez que se inicia el proceso de agitación. Cuando se obtiene la temperatura deseada, se activa el cronómetro que nos dará razón del tiempo de reacción, y se toma la primera muestra, que será la correspondiente al tiempo cero. Previamente a la captura de cada muestra, el tubo de muestreo debe ser drenado, en un frasco de residuos destinado a ello, como preparación para la siguiente toma de muestra, y

evitar así la contaminación de la misma. La captación a tiempos definidos de las muestras continúa hasta el tiempo que se haya decidido llevar la reacción.

Cada muestra será analizada en el cromatógrafo de gases, al cual se le suministrará manualmente con una jeringa la cantidad de 0.1 µl de muestra. El resultado de dicho análisis se desplegará en la pantalla de la computadora acoplada al cromatógrafo, cuyo programa de adquisición de datos tiene alimentadas las curvas de calibración que se realizaron previamente a todas las pruebas experimentales para cada sustancia involucrada en la reacción.

Los viales con muestra y el de residuos, deberán pesarse para conocer lo que se retira de la mezcla de reacción, y así, realizar el balance de materia. Como paso final, ya que se dejó enfriar el reactor, se vacía en un vaso de precipitado, y se pesa, el líquido que queda dentro del reactor, así como el catalizador que resta en el vaso del reactor, para pesar el solvente que pudiera quedar con la resina, y completar de esta forma el balance de masa.

5. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

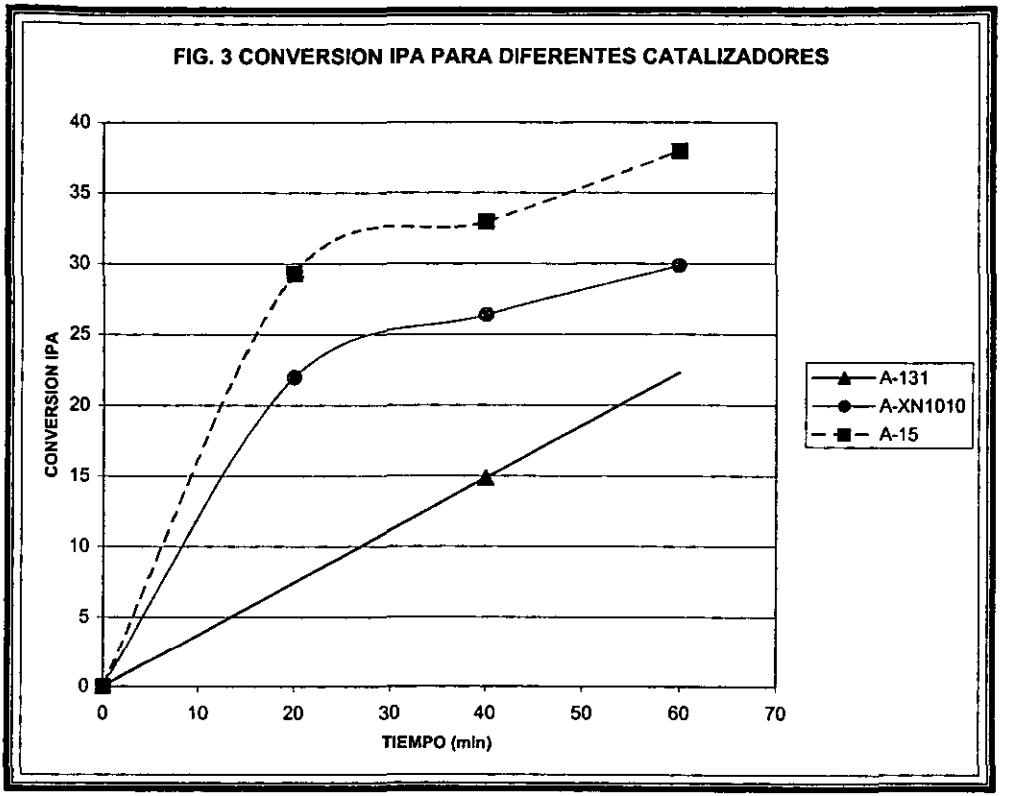
En una etapa inicial de la experimentación, se trabajó con la reacción de hidratación de propileno en un equipo de reacción continuo conformado por un reactor tubular de lecho fijo; los resultados obtenidos, no fueron satisfactorios pues a las condiciones de trabajo, se obtenían subproductos pesados (que probablemente sean oligomeros del propileno), los cuales dificultaban el análisis. Además, se obtenía baja selectividad hacia el producto deseado, y, en la mayoría de las ocasiones, no hubo reacción.

5.1. Efecto del tipo de catalizador

Se compararon los resultados de las reacciones para los catalizadores probados: *Resina Amberlyst 15 (A-15)*, *Resina Amberlyst XN1010* y *Resina Amberlyst 131 (A-131)*, a condiciones fijas de temperatura (120 °C), reactivo alimentado inicial (Isopropanol 1.12 mol) y la cantidad de catalizador (10% de la carga de reactivo):

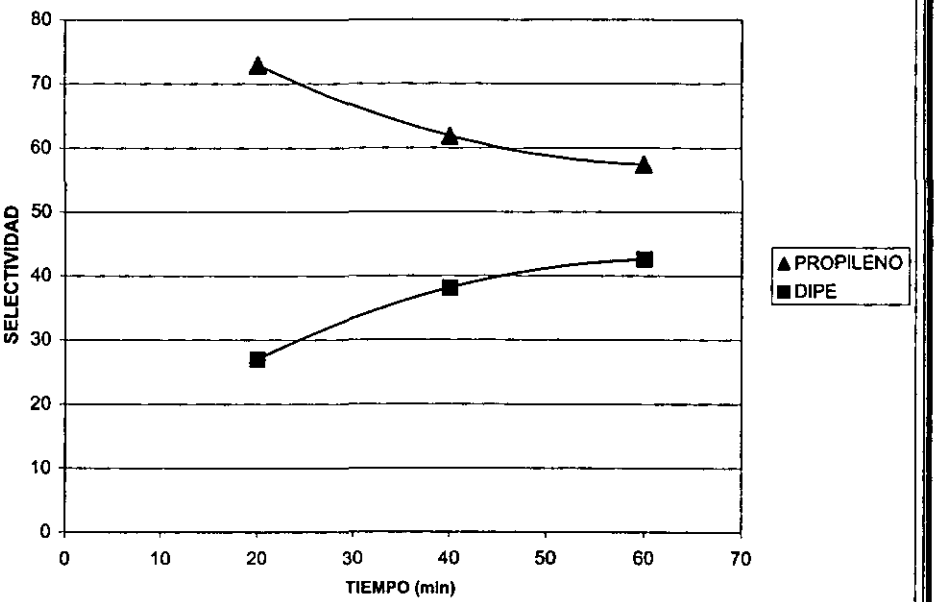
Con la resina A-131, a las condiciones de operación, el avance de la reacción fue muy lento y la selectividad hacia el producto deseado es pequeña.

Entre los catalizadores A-15 y XN1010, sin embargo, hubo resultados más interesantes:



La conversión del reactivo Isopropanol resulta ser mayor para la resina Amberlyst 15.

FIG. 4 SELECTIVIDAD HACIA PROPILENO Y DIPE
PARA LA RESINA AMBERLYST-15

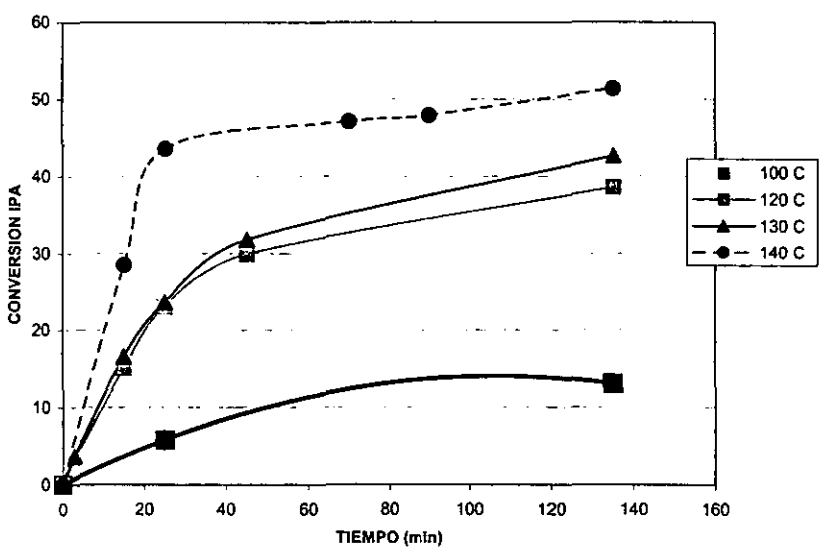


Del análisis anterior se deduce que la resina que produce mejores resultados es la Amberlyst 15, ya que tiene mayores selectividades para el DIPE. Ahora bien, de la tabla 6 donde se encuentra la comparación entre las resinas utilizadas, se puede concluir, con ciertas reservas pues la resina Amberlyst 131 también produce resultados, que la reacción de deshidratación de IPA se ve beneficiada por aquellas que tienen poros, y se obtienen mejores resultados si los poros son grandes.

5.2. *Efecto del cambio de temperatura*

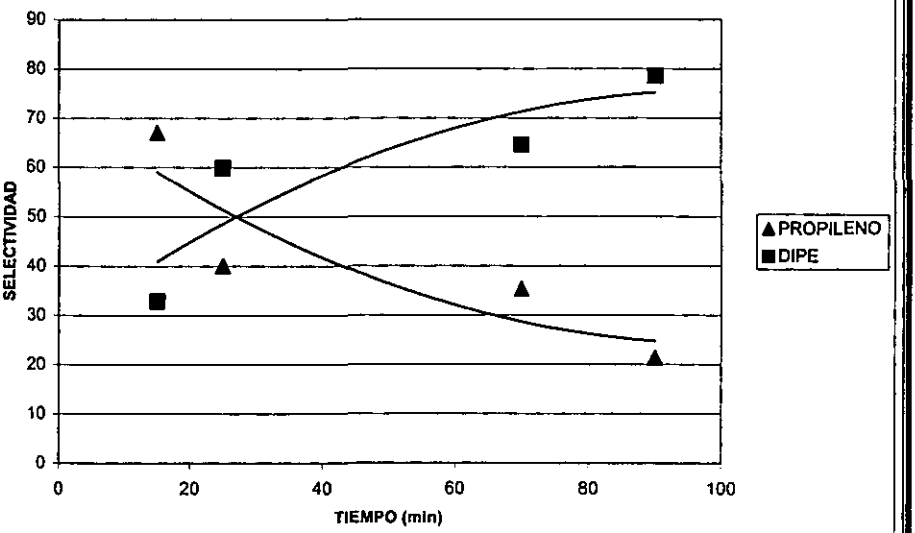
Las temperaturas de estudio fueron: 100, 120, 130 y 140 °C; esta última se tomó como límite, pues para la resina utilizada (Amberlyst-15) se especifica como temperatura máxima de operación 150 °C . Desde luego las demás condiciones de operación se mantuvieron constantes (véase apéndice 11.3 para mayor detalle).

FIG. 5 CONVERSION IPA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS



A medida que la temperatura aumenta se tienen conversiones de reactivo más altas.

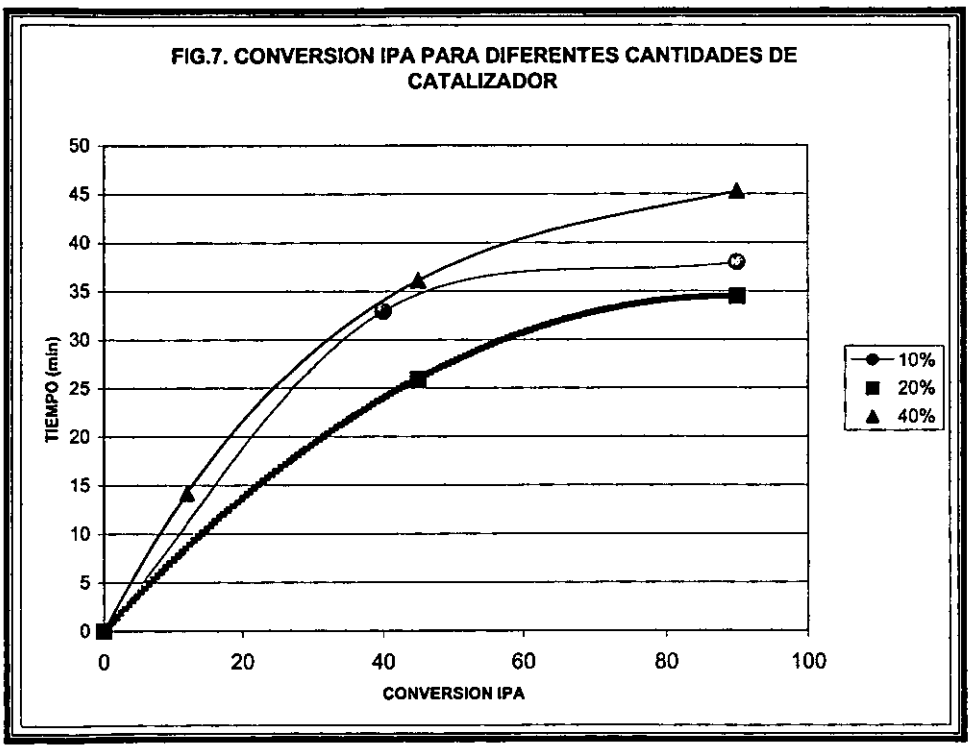
FIG. 6 SELECTIVIDAD HACIA PROPILENO Y DIPE A LO LARGO DE LA REACCION



Por lo tanto de este último estudio resulta evidente que la temperatura que nos permite mejor producción es la de 140°C pues favorece la selectividad hacia DIPE, lo cual concuerda con la afirmación de que las temperaturas altas favorecen la deshidratación del alcohol [15, 16].

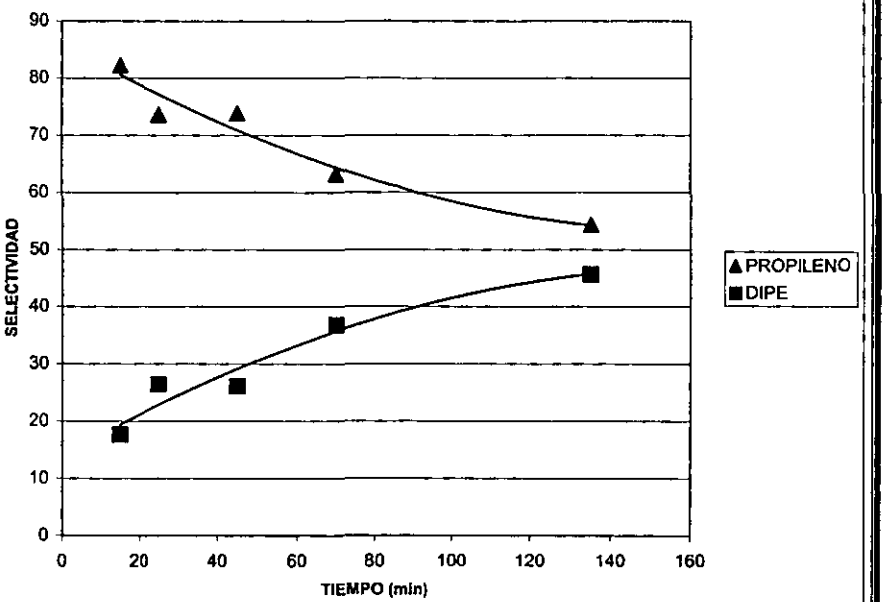
5.3. Efecto de la carga de catalizador

Posteriormente para una temperatura fija de 120 °C y el catalizador seleccionado (Amberlyst-15) se realizaron reacciones agregando el 10, 20, y 40 % en peso de la carga de reactivo alimentada, la cual era fija también, y se obtuvieron los siguientes resultados:



En general mayor conversión de Isopropanol para cantidades mayores de catalizador.

FIG. 8. SELECTIVIDAD HACIA PROPILENO Y DIPE A UNA CANTIDAD DE CATALIZADOR DE 20% DEL REACTIVO ALIMENTADO



El resultado de la serie de pruebas con diferentes cantidades de catalizador, es que aunque la conversión no es la más alta, se generan mejores selectividades hacia el producto deseado si se incorpora 20 % de la cantidad cargada de reactivo. La cantidad de catalizador agregado es directamente proporcional a la densidad de sitios ácidos, por lo tanto la reacción de deshidratación de IPA no necesita una densidad de sitios ácidos muy alta para que se lleve a cabo satisfactoriamente.

6. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Para realizar el análisis cinético se harán ciertas simplificaciones a saber:

1. La concentración de reactivos y productos, y la temperatura son las mismas en cualquier punto del reactor.

2. Las concentraciones cambian sólo debido a la reacción.

Aunque es cierto que el sistema no es homogéneo, puesto que pueden existir hasta tres fases (líquido, vapor y catalizador sólido); un análisis posterior a la reacción, del gas contenido en el reactor, a temperatura ambiente, nos da idea de la contribución cuantitativa que la fase gaseosa tiene, la cual es muy pequeña comparada con el aporte de la fase líquida. En otras palabras, lo que sucede, y se confirma con los datos experimentales, es que la mayor parte del propileno se solubiliza en el líquido y por esto, se puede dejar de considerar la fase gas en los cálculos.

Por otra parte, tomar en cuenta los fenómenos que la presencia del catalizador acarrea es complejo de tratar y no son tema de este estudio, por esta razón es que las constantes de rapidez de reacción son constantes aparentes, pues tienen inmersas todas las manifestaciones que no se consideraron; no obstante es una buena aproximación.

Es así como teniendo una agitación permanente en el reactor batch, y con la consideración de una reacción pseudohomogénea, explicado en los párrafos anteriores, se justifican los incisos uno y dos, y se facilita el estudio cinético.

6.1. Consideraciones previas, Esquema de reacción

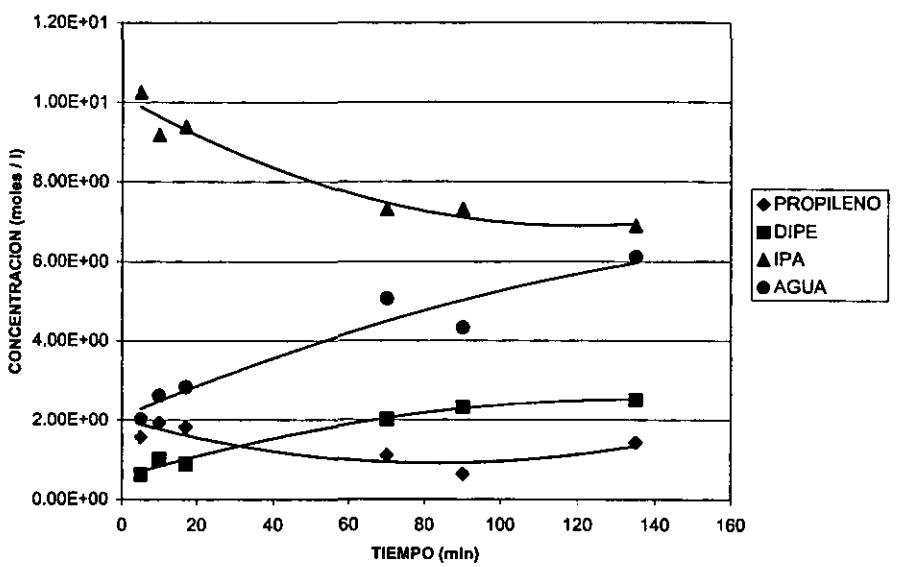
La reacción se llevó a cabo, a las condiciones seleccionadas y que se muestran en la tabla 9:

Catalizador	Amberlyst - 15
Cantidad de catalizador	20 % de la carga de reactivo alimentado
Carga de reactivo (mol de IPA)	1.12
Temperatura (°C)	140
Tiempo (min)	180

Tabla 9. Condiciones derivadas de una serie de pruebas, y sobre las cuales se realizará un estudio cinético.

y la misma mostró un comportamiento, a lo largo de 180 minutos de reacción, como el que sigue:

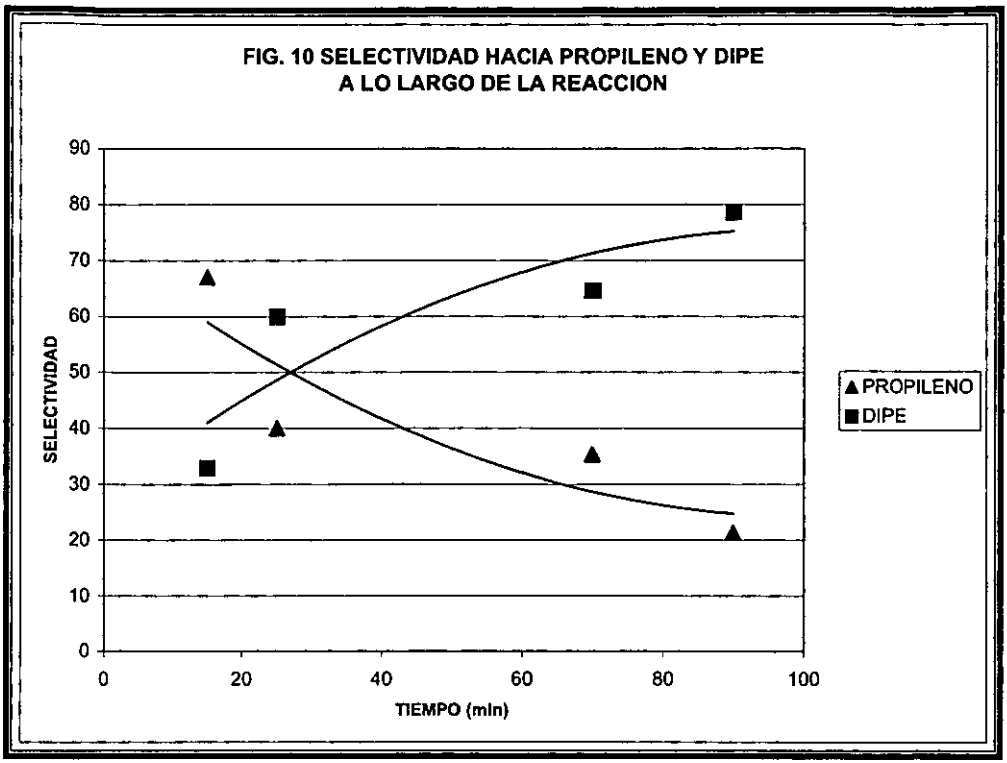
FIG. 9. CAMBIO DE LA CONCENTRACION DE CADA SUSTANCIA A LO LARGO DE LA REACCION



Para iniciar con el análisis cinético de esta reacción, se establecerá un esquema de reacción, el cual será el objeto de dicho estudio.

Si observamos con atención la figura 9, podemos ver que a un tiempo determinado la curva de variación de concentración del Propileno y la del DIPE se cruzan, esto es, al inicio la concentración de Propileno es mayor que la de DIPE, pero, aproximadamente después de 20 minutos, este comportamiento se invierte.

Dicho efecto puede hacerse más evidente con la siguiente grafica:



Lo que dio lugar al esquema de reacción que se presenta:

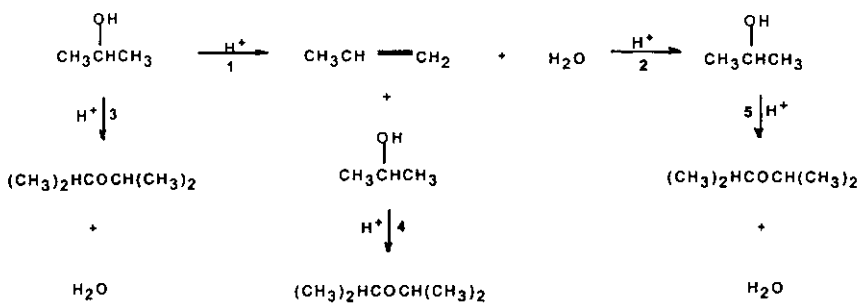


Figura 11. Posible esquema de reacción

Para apoyar dicho esquema se tienen varios argumentos: primeramente de forma experimental se pudo verificar que el propileno se forma por la deshidratación intramolecular de isopropanol, luego la reacción número 1 se lleva a cabo. Ahora bien para saber si las reacciones 2, 3, 4 y 5 se realizan, se efectuaron dos reacciones en el reactor batch y a las condiciones de trabajo: una agregando propileno y agua, y otra con propileno e isopropanol, ambas desde luego con catalizador, y en concentraciones parecidas a las de una muestra obtenida del reactor. Del análisis del balance de materia para estas dos reacciones se concluye que la reacción de eterificación entre el alcohol y el propileno se lleva a cabo y que contribuye junto con la deshidratación intermolecular de IPA a la producción de DIPE. Por otra parte, se observó que la hidratación de propileno con el agua generada, produce alcohol isopropílico que también se deshidrata para dar el éter. Por lo tanto se puede justificar que se lleven a cabo todas las reacciones expuestas en el esquema anterior a las condiciones de trabajo; y entonces se propone el siguiente esquema de reacción sobre el que se realizará el estudio cinético:

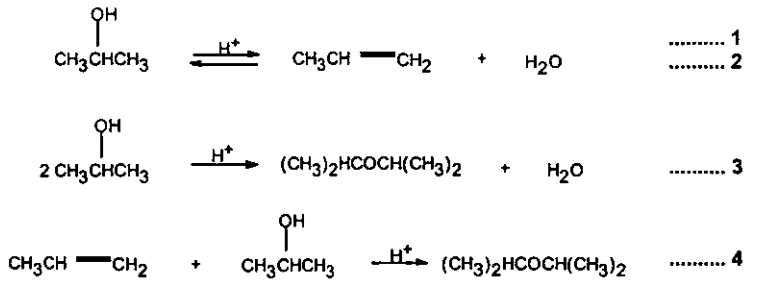


Figura 12. Esquema de reacción propuesto para la deshidratación de isopropanol en un reactor intermitente.

Cabe señalar que la probabilidad de que se llevara a cabo una reacción de oligomerización de propileno fue descartada por medio del análisis cuantitativo de la mezcla final de reacción y de la resina, solubilizando los oligómeros que pudieran formarse y adherirse a ella, en Benceno.

6.2. *Establecimiento de las ecuaciones de rapidez de reacción*

Tomando en cuenta el esquema mostrado en la figura 12 y suponiendo ordenes de reacción enteros, las ecuaciones de rapidez para las reacciones llevadas a cabo en el reactor intermitente que se proponen son:

$$dC_{IPA} / dt = -k_1C_{IPA} - k_3C_{IPA}^2 + k_2C_{PROPILENO}C_{AGUA} - k_4C_{PROPILENO}C_{IPA}$$

$$dC_{PROPILENO} / dt = k_1C_{IPA} - k_2C_{PROPILENO}C_{AGUA} - k_4C_{PROPILENO}C_{IPA}$$

$$dC_{AGUA} / dt = k_1C_{IPA} + k_3C_{IPA}^2 - k_2C_{PROPILENO}C_{AGUA}$$

$$dC_{DIPE} / dt = k_3C_{IPA}^2 + k_4C_{PROPILENO}C_{IPA}$$

Donde las constantes para cada reacción son las siguientes (el subíndice corresponde al número de reacción asignado anteriormente):

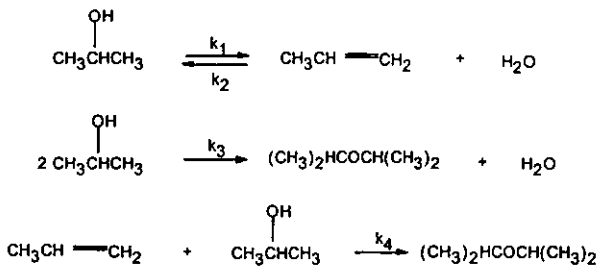
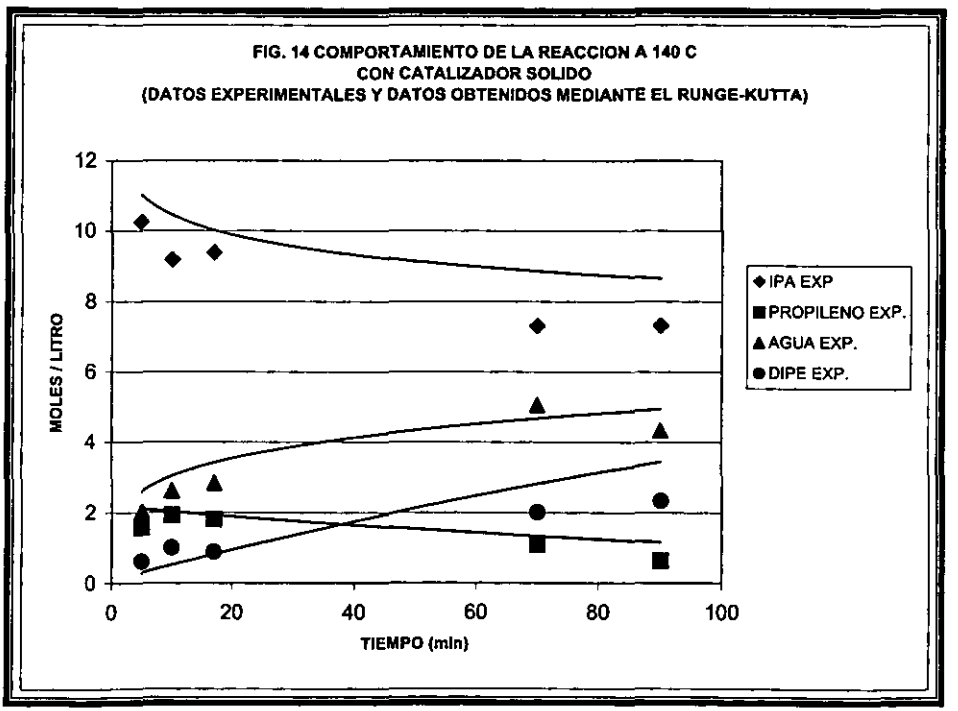


Figura 13. Constantes de rapidez de reacción implicadas en la deshidratación de IPA en un reactor intermitente.

El conjunto de ecuaciones diferenciales presentado se resolvió con el Polymath, un software que tiene programado el Runge-Kutta; a dicho programa se le introduce el sistema de ecuaciones diferenciales junto con valores de las constantes de rapidez propuestos por la tesista, así como los valores de concentración de reactivo inicial y el tiempo de reacción. El Polymath muestra entonces el comportamiento de la concentración de cada sustancia involucrada en la reacción contra el tiempo, si dicho comportamiento concuerda con el experimental, entonces los valores de k son los que se propusieron, pero si no se deben seguir probando valores. En la figura 14 se muestra la convergencia de los datos experimentales con los obtenidos con el método utilizado:



Las gráficas correspondientes a otras temperaturas utilizadas para este análisis se muestran en el apéndice 11.4.

Y de este modo finalmente se obtienen las constantes de rapidez expresadas en unidades según su orden y por gramo de catalizador, para la reacción a las condiciones seleccionadas de trabajo:

k_1 (min^{-1} g_{CAT}^{-1})	3.18E-03
k_2 (l mol^{-1} min^{-1} g_{CAT}^{-1})	4.79E-03
k_3 (l mol^{-1} min^{-1} g_{CAT}^{-1})	3.01E-05
k_4 (l mol^{-1} min^{-1} g_{CAT}^{-1})	8.82E-06

Tabla 10. Constantes de rapidez de reacción para las condiciones estudiadas

6.3. Parámetros de la ecuación de Arrhenius:

La expresión que relaciona la variación de la constante de rapidez con la temperatura, es la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

que una vez linearizada se transforma en:

$$\ln k = ((-E / R)*(1 / T)) + \ln A$$

Así, según indica esta última ecuación, se obtiene una línea recta si se traza el logaritmo natural de la k de rapidez ante el inverso de la temperatura correspondiente.

Procediendo de la misma manera en que se llegó a las constantes de rapidez a las condiciones elegidas, se obtuvieron los valores de las k's pero haciendo variar la temperatura, para dar como resultado los datos expuestos en la tabla 11:

T (°C)	T (K)	k_1	k_2	k_3	k_4
120	393	1.0E-03	1.5E-03	9.6E-06	1.0E-04
130	403	1.8E-03	3.2E-03	1.5E-05	1.3E-04
140	413	3.18E-03	4.79E-03	3.0E-05	1.8E-04

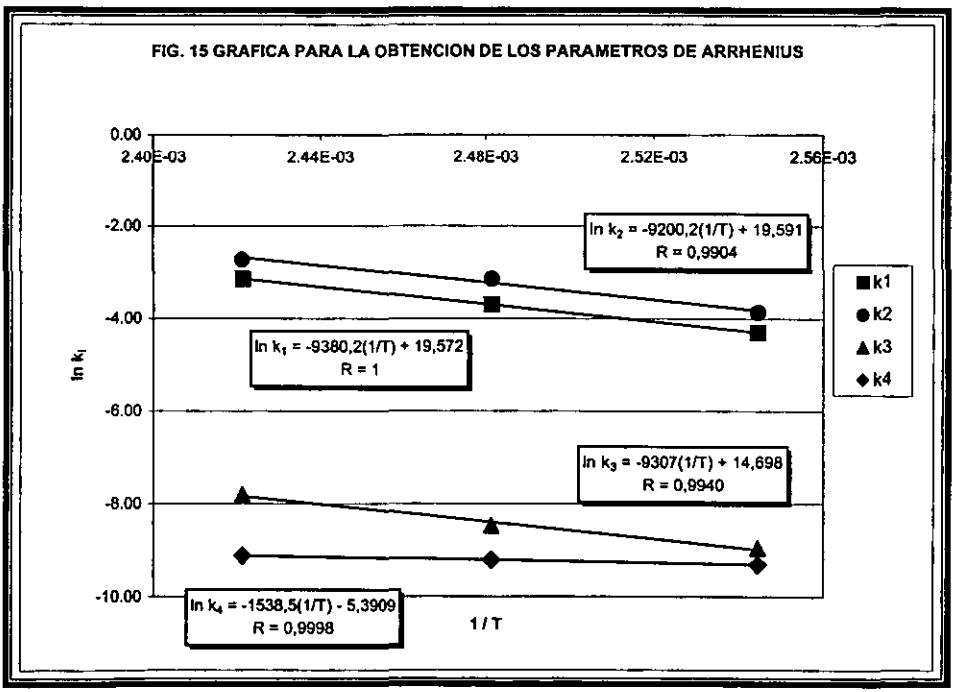
Tabla 11. Datos para la obtención de los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Si ahora calculamos el logaritmo natural de cada constante y el inverso de cada temperatura:

T (K)	1 / T	ln k_1	ln k_2	ln k_3	ln k_4
393	0.0025	-6.9078	-6.4733	-11.5580	-9.2103
403	0.0025	-6.3110	-5.7566	-11.0785	-8.9479
413	0.0024	-5.7520	-5.3419	-10.4094	-8.6225

Tabla12. Cálculos para la obtención de los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Y se grafica según la ecuación de Arrhenius linearizada:



Lo que da como resultado las cantidades de energía de activación y del factor de frecuencia para cada reacción:

k_1		k_2	
-E / R	ln A	-E / R	ln A
-9380.2	19.572	-9200.2	19.591
E_1	A_1	E_2	A_2
77.90	3.162E+08	76.41	3.223E+08
k_3		k_4	
-E / R	ln A	-E / R	ln A
-9307	14.698	-4764.9	2.9016
E_3	A_3	E_4	A_4
77.30	2.417E+06	39.57	1.82E+01

Tabla 13. Parámetros de Arrhenius para cada reacción involucrada en la deshidratación de isopropanol en un reactor intermitente.

7. EFICIENCIA DEL CATALIZADOR

Los grupos funcionales en los catalizadores líquidos se utilizan al cien por ciento puesto que éstos están expuestos totalmente al reactivo en cuestión, sin resistencia al transporte. En el caso de los catalizadores sólidos, una parte de los sitios ácidos se encuentra en la superficie, y el resto en los poros (especie de "túneles" que se hayan dispersos dentro de la "esfera" catalítica), lo cual dificulta el contacto del reactivo con los sitios activos, pues éste depende, entre otras cosas, del tamaño de las moléculas a reaccionar, de los fenómenos de transferencia de masa que puedan suceder, etc. Por esta razón, se hace referencia a la relación entre la actividad catalítica empleando un catalizador líquido y la actividad catalítica empleando un catalizador sólido, estando presentes en concentración equivalente para conocer la cantidad de sitios ácidos que en realidad están siendo empleados , lo cual se expresa como eficiencia del catalizador.

La reacción de deshidratación de Isopropanol se efectuó entonces, a las condiciones de temperatura, carga de reactivo, tiempo de reacción y cantidad de catalizador, mencionadas en la tabla 9 del capítulo VI, primero con catalizador ácido sólido (Amberlyst-15) y luego con catalizador ácido líquido (Ácido p-toluensulfónico (APTS)).

Un análisis cinético similar al que se realizó para la reacción heterogénea, arroja un valor de las constantes de rapidez para la reacción homogénea tales que:

$k_{1\,(APTS)}$	2.53×10^{-2}
$k_{2\,(APTS)}$	3.21×10^{-2}
$k_{3\,(APTS)}$	1.6×10^{-4}
$k_{4\,(APTS)}$	1.2×10^{-4}

Tabla 14. Constantes de rapidez para la reacción catalizada con APTS

Resolviendo el cociente de la constante de rapidez para la reacción con catalizador sólido por miliequivalente (4.5 meq / g) entre la constante de rapidez por miliequivalente (1 meq / g) de la reacción con catalizador líquido se obtiene la eficiencia del catalizador sólido, de la siguiente manera:

i (número de reacción)	$k_{i\,(APTS)}$	k_i	$k_{i\,(APTS)}$ / meq	k_i / meq	ηc
1[min^{-1}]	2.53×10^{-2}	4.32×10^{-2}	2.53×10^{-2}	9.6×10^{-3}	38 %
2 [l mol^{-1} min^{-1}]	3.21×10^{-2}	6.51×10^{-2}	3.21×10^{-2}	1.45×10^{-2}	45 %
3 [l mol^{-1} min^{-1}]	1.6×10^{-4}	4.10×10^{-4}	1.6×10^{-4}	9.11×10^{-5}	57 %
4 [l mol^{-1} min^{-1}]	1.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}	4.00×10^{-5}	33 %

Tabla 15. Cálculo de las eficiencias del catalizador sólido para cada reacción involucrada en la deshidratación de isopropanol en un reactor intermitente

Obteniendo el promedio de los últimos valores se tiene una eficiencia promedio de:

$$\overline{\eta c} = 43\ \%$$

Lo que quiere decir que solamente el 43 por ciento de los sitios activos del catalizador son utilizados para llevar a cabo la reacción; esto desde luego no representa una desventaja para el catalizador ácido sólido, pues hay que recordar

que éste puede ser reutilizado incluso sin necesidad de ser tratado, mientras que el catalizador ácido "líquido" aunque puede ser tratado para reutilizarse, el tratamiento es tan costoso que se prefiere desecharlo; esto aunado a las demás ventajas mencionadas anteriormente hacen de los catalizadores ácidos una buena opción para realizar procesos industriales diversos.

8. CONCLUSIONES

- ✓ El éter diisopropílico cuenta con características tales como una favorable Presión de Vapor Reid, buen número de octano en la mezcla final de hidrocarburos, baja solubilidad en agua, que hacen de el un oxigenante viable para utilizarse en las mezclas de gasolinas reformuladas, así como un buen candidato para sustituir al MTBE como antidetonante.

- ✓ Existen diversos procesos para producir DIPE; la deshidratación de isopropanol mediante catálisis heterogénea es una buena opción, dado que la reacción es limpia (no forma subproductos) y tiene una selectividad alta hacia DIPE. Otra buena alternativa es la hidratación de propileno pues elimina la dependencia de alcohol para producir el éter, y se puede llevar a cabo muy satisfactoriamente en un reactor batch según se comprobó experimentalmente.

- ✓ La reacción de deshidratación de isopropanol catalizada heterogéneamente en un reactor intermitente se favorece al utilizar catalizadores macroreticulares, específicamente Amberlyst–15, es decir, los catalizadores que tienen poros y que sean grandes; probablemente porque la molécula de reactivo isopropanol tiene acceso a mayor cantidad de sitios activos, tanto en la superficie como en los poros por donde pasa.

- ✓ La temperatura también influye en la deshidratación del alcohol: temperaturas altas (140 °C) favorecen la conversión de reactivo y la selectividad hacia DIPE.

- ✓ Cuando el reactor se carga con cantidades regulares de catalizador (20 y 10 % en peso del reactivo alimentado) aumenta la selectividad hacia el producto deseado.

- ✓ La deshidratación de isopropanol llevada a cabo en el reactor batch con agitador y a las condiciones seleccionadas (140 °C, catalizador Amberlyst-15 alimentado en un 20% en peso del reactivo añadido) demostró seguir un esquema compuesto por cuatro reacciones principalmente: la deshidratación intramolecular a propileno y agua, y su respectiva reacción opuesta, la hidratación del, propileno; la deshidratación intermolecular a éter diisopropílico y agua; así como la eterificación propileno-agua para formar DIPE.

- ✓ En el caso de la reacción reversible, la de ida sigue un modelo de primer orden, mientras que la de regreso es de las cuatro la más rápida, y sigue un modelo de segundo orden. La reacción que origina el DIPE (la de deshidratación intermolecular) junto con la de eterificación son las más lentas y son de segundo orden.

- ✓ Las constantes de rapidez de las ecuaciones cinéticas obtenidas son constantes aparentes pues la reacción se lleva a cabo en un medio pseudohomogéneo y engloban todos los fenómenos debidos a la presencia del catalizador.

- ✓ El catalizador sólido cuenta con una eficiencia de 43% y puede reutilizarse pues sus sitios ácidos no disminuyen mucho después de utilizados (véase el estudio de Quimisorción en el Apéndice 11.1), lo que representa una ventaja.

9. GLOSARIO

Cámara de combustión: Zona del motor donde se lleva a cabo la combustión de la gasolina mediante una chispa producida por una bujía.

Catalizador: Sustancia que influye en la rapidez y en la dirección de una reacción química sin padecer el mismo un cambio significativo.

Conversión: Cantidad de reactivo que se transforma a productos. Es el cociente entre el reactivo que resta y el reactivo inicial.

Detonación: (cascabeleo, golpeteo o knocking) Fenómeno de combustión anormal que se da cuando una parte de la mezcla combustible-aire se prende antes de que la flama producida por la bujía llegue a ella, esto causa un sonido parecido a una pequeña explosión que puede dañar el motor del automóvil.

Efluentes: Corrientes salientes de un proceso que pueden ser contaminantes o no.

Estequiometría: Proporción en la que reaccionan los reactivos para dar lugar a los productos en una reacción química.

Gasolina oxigenada: Aquella gasolina que en su composición integra compuestos oxigenados.

Gasolina reformulada: La gasolina que ha modificado su composición dependiendo de las necesidades de la zona donde se utilice, con el fin de mejorar la calidad del aire, para lo cual se agregan oxigenados.

Índice de Octano: Es el promedio del RON y el MON de un combustible. Se utiliza como una medida de la calidad antidetonante de una gasolina particularmente en Norte América

MON: (*Motor Octane Number)* valor de número de octano que resulta de probar el combustible o compuesto en cuestión en un motor a condiciones severas de operación para probar su capacidad antidetonante. (Método ASTM D 2700)

Motor de combustión interna: Dispositivo mediante el cual el automóvil se desplaza, y que tiene como base quemar un combustible dentro de un cilindro donde se encuentra un pistón que se mueve debido a la expansión del gas calentado.

Número de Octano: Medida con la cual se expresa el poder antidetonante de la gasolina.

Oxigenado: Compuestos químicos que tienen en sus moléculas oxígeno; básicamente son éteres y alcoholes. Son utilizados en la industria de los combustibles como aditivos que aumentan el octanaje de las gasolinas y para mejorar la combustión de las mismas.

Ozono: Forma alotrópica del Oxígeno molecular . Consiste en tres átomos de Oxígeno. En la estratosfera se forma por reacción del Oxígeno con la luz solar formando una capa que protege a la Tierra de los rayos solares dañinos. El Ozono en la atmósfera baja, en cambio, es un contaminante potencial.

Presión de vapor Reid: Método definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials), utilizado para medir la presión de vapor de productos de petróleo tales como la gasolina.

Relación de compresión: Cociente del volumen del cilindro entre el volumen donde se lleva a cabo la compresión del combustible. A mayor relación de compresión mayor potencia del motor, sin embargo su aumento también puede causar problemas de detonación.

RON: *(Research Octane Number)* valor de número de octano que resulta de probar el combustible o compuesto en cuestión en un motor a condiciones de operación menos severas que para el MON con el fin de probar su capacidad antidetonante. (Método ASTM D 2699)

Selectividad: Parámetro que determina la relación entre la cantidad de producto deseado obtenido y la cantidad de reactivo transformado.

Smog fotoquímico: Es una condición que se desarrolla cuando los contaminantes producidos al quemar combustibles fósiles tales como óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos interactúan bajo la influencia del la luz del sol, generando contaminantes tales como el ozono.

10. BIBLIOGRAFÍA

1) Núñez Martínez, Mario, et-al, *"La reformulación de las gasolinas en México, una perspectiva hasta el año 2000".*

(Tesis, 1996)

FES Zaragoza, UNAM.

2) McNally, M. J., et-al, *"Hydration of propylene to diisopropyl ether: A new source of fuel oxygen",*

presentado en la junta anual de 1992 de la NPRA.

3) Hommershaimb, Harold U., *"Produce IPA and DIPE from propylene".*

Fuel Reformulation

(Septiembre / Octubre 1993)

4) *"New process produces alternative oxygenate from propylene"*

Oil and Gas Journal

Mayo 25, 1992.

5) Unzelman, George H., *"U.S. Clean Air Act expands role for oxygenates"*

Oil and Gas Journal

(Abril 15, 1991)

6) Unzelman, George H., et-al, *"Impact of oxygenates on petroleum refining, part I, Historical Review"*

Fuel Reformulation

(Mayo / Junio 1995)

7) Owen, Keith y Culey, Trevor, *"Automotive Fuels Reference Book"*

Publicado por la Society of Automotive Engineering (SAE)

U.S.A. 1995

Segunda Edición.

8) Schifter, Isaac y López Salinas, Esteban, *"Usos y abusos de las gasolinas"*

Fondo de Cultura Económica

Serie "La ciencia para todos" No.159

México D. F. 1998.

9) Izumi, Yusuke, *"Hydration/hydrolysis by solid acids"*

Catalysis Today No. 33 (1997).

10) Heese Frank P., *"Single stage synthesis of diisopropyl ether – an alternative octane enhancer for lead free petrol"*

Catalysis Today 49 (1999).

11) H. Gary James and E. Handwerk Glenn, *"Petroleum Refining, Technology and Economics"*

Editorial Marcel Dekker Inc.

U.S.A. 1994

Tercera edición.

12)Kirk – Othmer, *"Encyclopedia of Chemical Technology"*

Cuarta Edición

Vol. XII.

13)*"Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*

Quinta Edición

Vol. A10, Vol. A18, Vol. A22

14) Araujo A. S., et-al, *'Kinetic study of Isopropanol dehydration over silicoaluminophosphate catalyst"*

Reaction Kinetics Catalysis Letters

Vol.66, No.1 (1999)

15) Al-Shihry Shar S. y Halawy Samih A., *"Unsupported MoO3 – Fe2O3 catalysts: characterization and activity during 2-propanol decomposition"*

Journal of Molecular catalysis A: Chemical

Vol. 113 (1996)

16) Rekoske James E. y Barteau Mark A., *"Kinetics and Selectivity of 2-Propanol conversion on Oxidized Anatase TiO2"*
Journal of Catalysis
Vol. 165 (1997)

17)Tanabe Kozo y Hölderich Wolfgang F., *"Industrial Application of solid acid-base catalysts"*
Applied Catalysis A: Chemical
Vol.181 (1999)

18) Misono Makoto y Okuhara Toshio, *"Solid Superacids Catalysts"*
Chemtech
(Noviembre 1993)

19)NOM-086-ECOL-1994
(http://www.ine.gob.mx/dgra/normas/cont_at/cal_comb/no_086.htm)

20)*"Environmental Engineering Forum"*
Journal of Environmental Engineering
(Octubre 1998)

21)http://www.rolac.unep.mx/indusamb/esp/ozono/ozono_e.htm#1.Defineozono

22)http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part1/

23)http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part2/

24)http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part3/

25)http://www.faqs.org/faqs/autos/gasoline-faq/part4/

26)http://www.process.economics.com/reviews/92-1-3.htm

27)http://www.sen.ca.gov/sor/natural/98mtbe.htm

28)http://webbook.nist.gov/chemistry/cas.ser.htm

29)Gómez Durán Thelma, *"El MTBE: un oxigenante que contamina"*
Diario "Milenio"
Martes 22 Febrero 2000
Pág. 33

30)Manual del Equipo Autosorb 1-C (Gas Sorption / Chemisorption System) de Quantachrome Co.

11. APÉNDICE

11.1. Caracterización de los catalizadores

Mediante un análisis de fisisorción de Nitrógeno en un equipo automático Autosorb1-C de Quantachrome Co. se analizó la resina Amberlyst-15 nueva y usada.

Previamente a realizar dicho análisis, que se describe en el párrafo inferior, el sólido se somete a un pretratamiento con el gas Nitrógeno, a fin de eliminar impurezas y humedad.

La fisisorción consiste en adsorber y, posteriormente, desorber un gas llamado adsorbato, en este caso Nitrógeno, del catalizador sólido, el cual se encuentra dentro de una celda que está a temperatura constante (77 K). Cuando ocurre la adsorción o la desorción la presión en la muestra de catalizador cambia hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido o desorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre la cantidad de gas admitido o removido y la cantidad requerida para llenar el espacio que está alrededor de la muestra (espacio vacío). Los datos obtenidos del equipo se archivan y se procesan en el programa de cómputo acoplado [30]. El resultado de trazar el volumen ocupado por el gas ante la presión del gas relacionada con la presión de saturación es lo que se denomina isoterma. En las figuras 16 y 17 se presentan las isotermas de adsorción y desorción correspondientes a la resina usada y sin usar:

FIG. 16. ISOTERMA DE FISISORCION DE NITROGENO
PARA LA RESINA A-15 SIN USAR

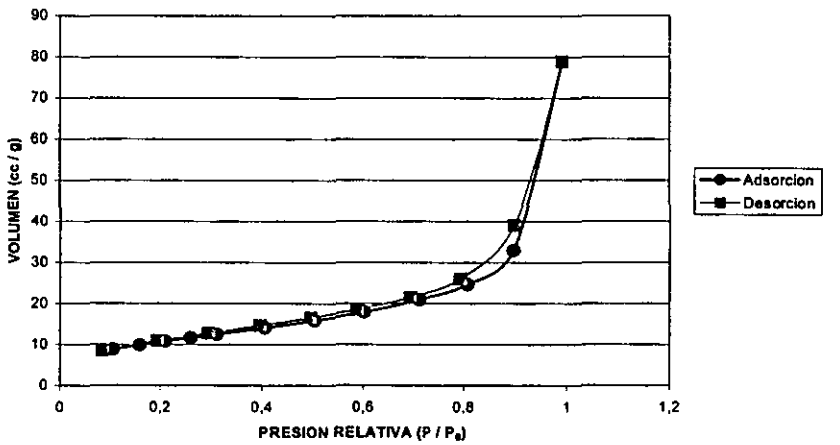
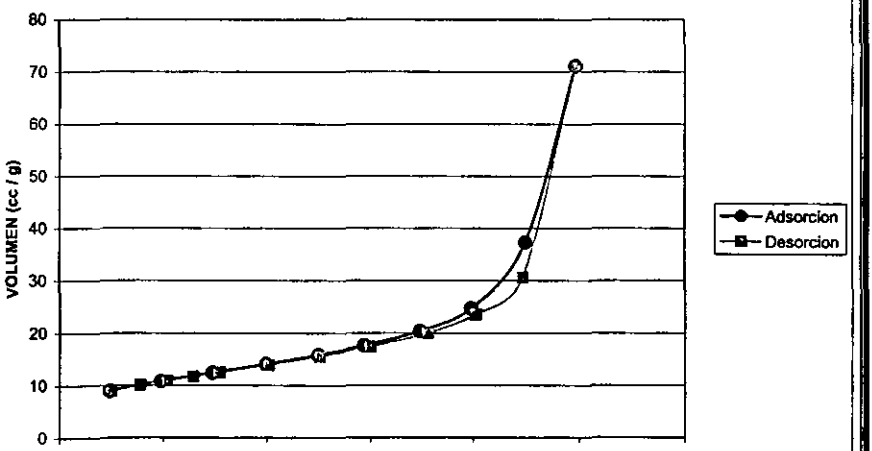
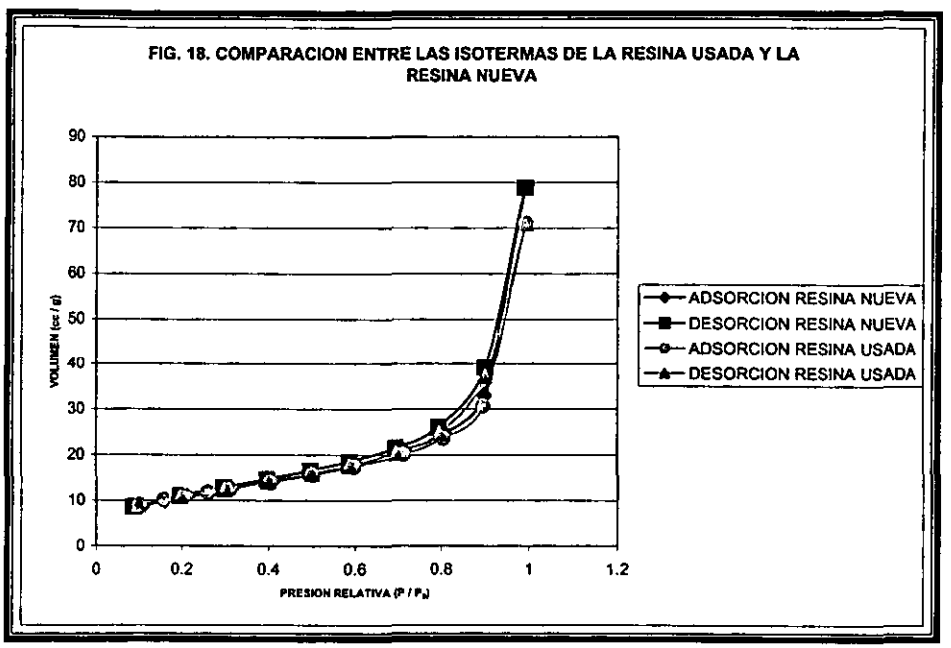


FIG. 17. ISOTERMA DE FISISORCION DE NITROGENO
PARA LA RESINA A-15 USADA



El cambio en el comportamiento de la isoterma, indica un cambio en la estructura (porosidad, área, etc) del catalizador debido a posibles rompimientos u obstrucción de los poros por impurezas, lo cual se evidencia sobreponiendo las dos isotermas anteriores, así en la figura 18 se observa un cambio muy ligero entre la resina nueva y la que ya fue sometida a reacción:



El estudio de fisisorción arroja entonces resultados relativos a la estructura del sólido en cuestión, tales como los que se muestran en la tabla 16:

	Tamaño promedio de poro(Å)	Volumen de poro (cc/g)	Area superficial (m^2 / g)
Amberlyst-15 Nueva	1.255×10^{2}	1.221×10^{-1}	3.891×10^{1}
Amberlyst-15 Usada	1.141×10^{2}	1.10×10^{-1}	3.85×10^{1}

Tabla 16. Datos obtenidos del análisis de Fisisorción del catalizador nuevo y usado.

El programa permite también presentar los datos de diversas formas, calcular los parámetros que se presentan en la tabla anterior con diferentes modelos propuestos y dar perfiles gráficos de características del catalizador. En la figura 19 por ejemplo se han sobrepuesto las distribuciones de tamaño de poro a través de la superficie de la resina usada y la nueva, como se observa la modificación es muy leve por lo que el sólido puede reutilizarse:

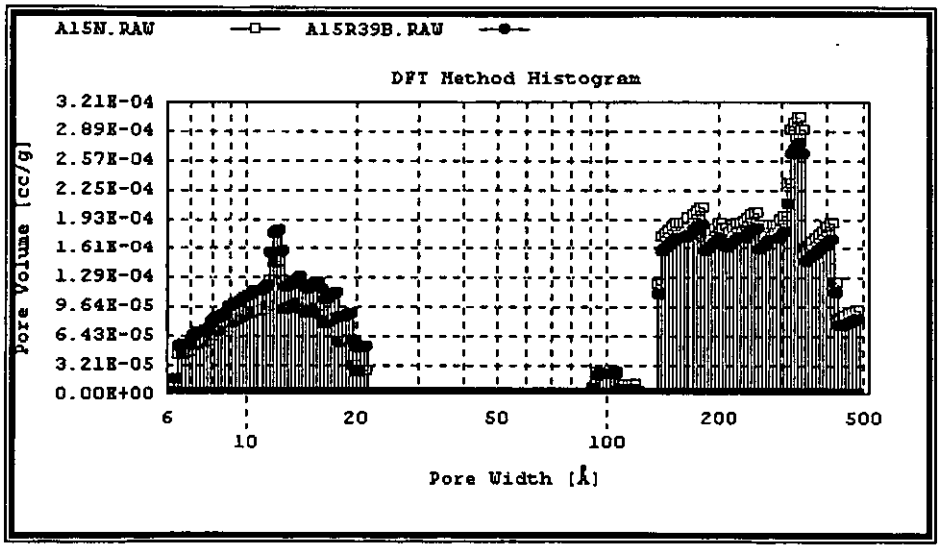
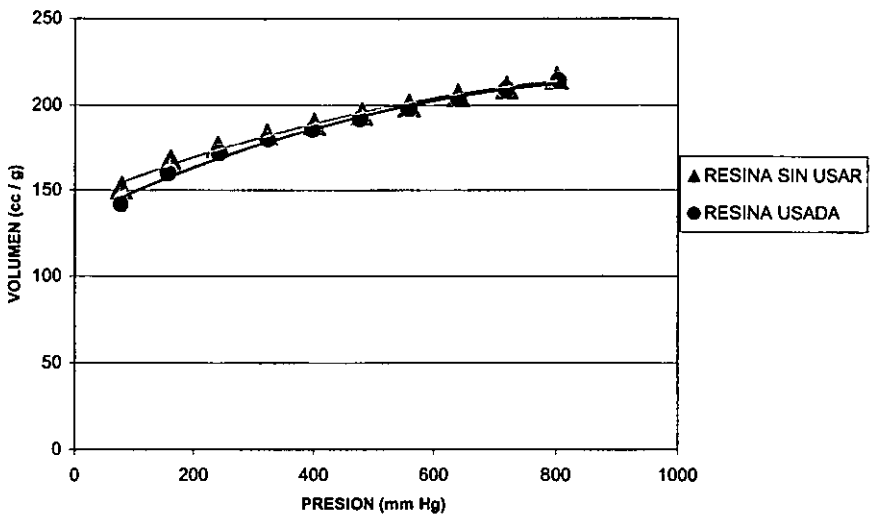


Fig. 19. Comparación entre las distribuciones de tamaño de poro de la resina nueva y la usada

Por otra parte el análisis de Quimisorción se realiza haciendo reaccionar una base (en el caso de catalizadores sólidos), Amoníaco para el fin que se busca, a temperatura constante (40 °C) con el objetivo de cuantificar por estequiometría los sitios ácidos activos con que cuenta el catalizador. Las isotermas resultantes son como se muestran en la figura 20 , donde se observa un ligero cambio en la tendencia de la curva, lo que significa una modificación en los sitios activos de la resina:

FIG. 20. ISOTERMA DE ADSORCION QUIMICA PARA LA RESINA A-15 NUEVA Y USADA



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

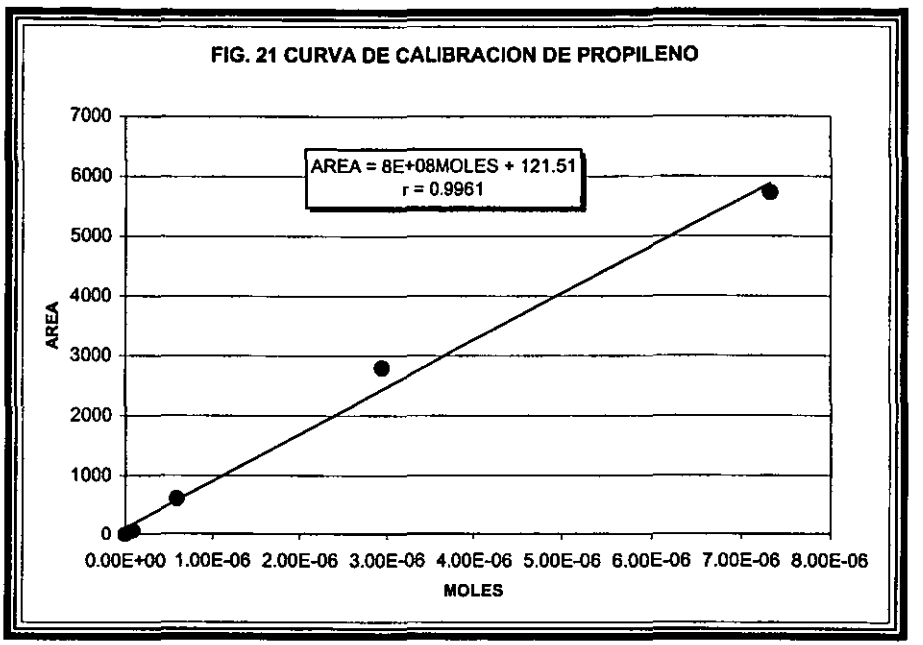
Los resultados numéricos de este análisis se presentan en la siguiente tabla:

	Cantidad de sitios ácidos (μmol/g)
Amberlyst-15 Nueva	4.429×10^3
Amberlyst-15 Usada	4.262×10^3

Tabla 17. Datos obtenidos del análisis de Quimisorción del catalizador nuevo y usado.

Obsérvese que los sitios ácidos casi no se ven disminuidos, por lo que la resina puede reusarse.

11.2. Curvas de calibración



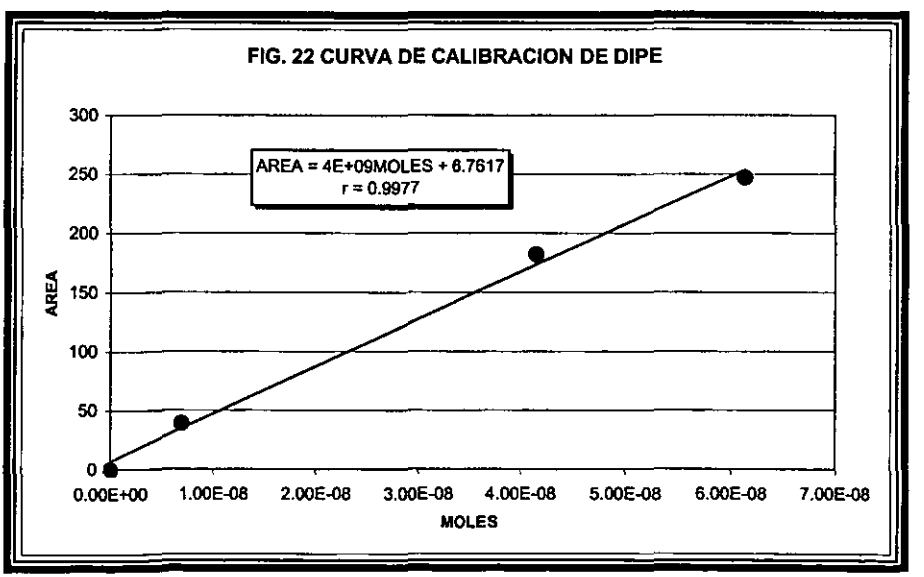


FIG. 23 CURVA DE CALIBRACION DE ACETONA

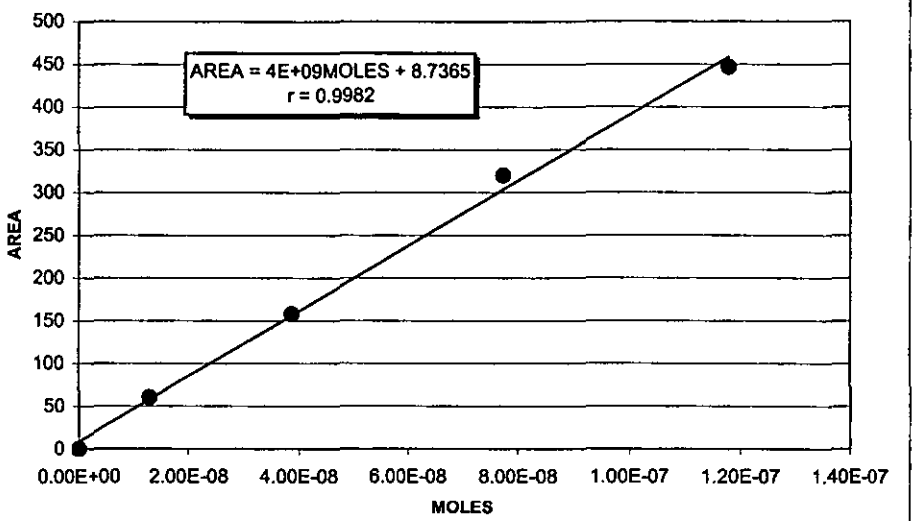
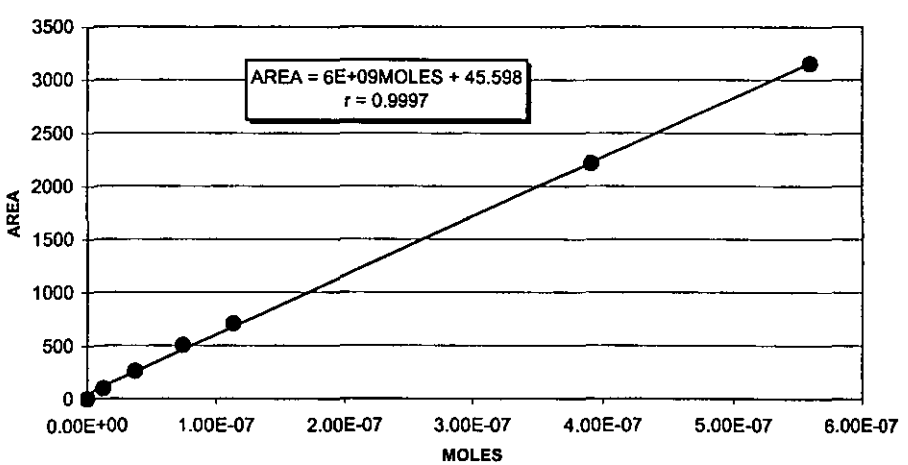
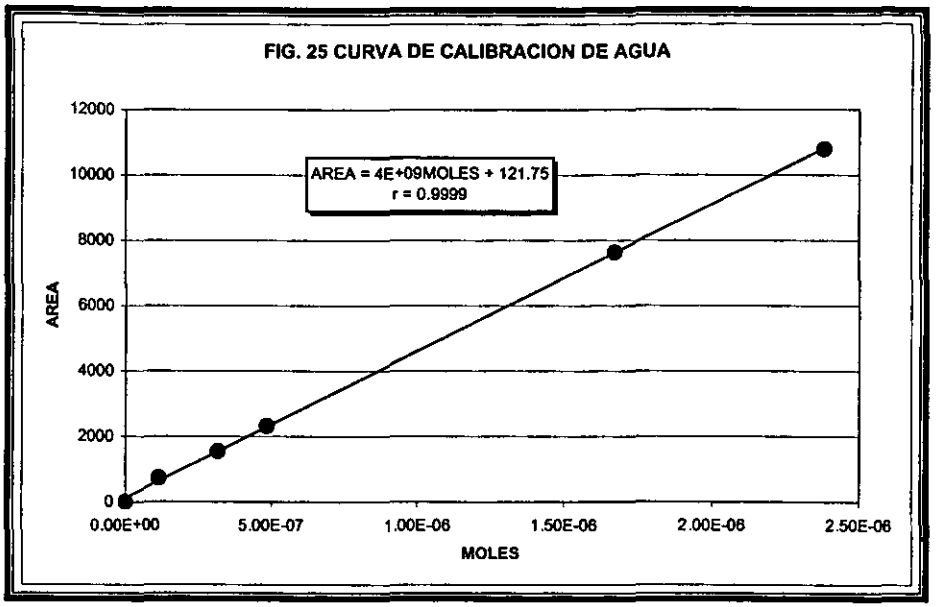


FIG. 24 CURVA DE CALIBRACION DE ISOPROPANOL





PROPILENO		DIPE		ACETONA	
t_R = 1.35		t_R = 1.584		t_R = 2.113	
AREA	MOLES	AREA	MOLES	AREA	MOLES
0	0	0	0	0	0
8.39e-8	62.6	6.92e-9	39	1.29e-8	60.05
5.89e-7	613.43	4.15e-8	182.27	3.87e-8	157.85
2.94e-6	2798.7	6.14e-8	247.1	7.74e-8	320.2
7.32e-6	5730.2			1.18e-7	446.7

ISOPROPANOL		AGUA	
t_R = 2.623		t_R = 3.29	
AREA	MOLES	AREA	MOLES
0	0	0	0
1.24e-8	93.8	1.16e-7	732.93
3.72e-8	259.1	3.17e-7	1552.2
7.45e-8	503.98	4.83e-7	2325.2
1.13e-7	706.05	1.67e-6	7642.5
3.91e-7	2216.7	2.38e-6	10795
5.59e-7	3152.6		

Tabla 18. Tabulaciones correspondientes a las curvas de calibración

11.3.Detalle de las corridas experimentales realizadas

- Experimentos sobre el efecto del tipo de catalizador:

Reacción: *R25*

Catalizador: *Amberlyst-131*

Carga de catalizador: *10% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *100 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0		
40	14.86	80	20

Tabla 19

Reacción: *R26*

Catalizador: *Amberlyst-XN1010*

Carga de catalizador: *10% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *160 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROP.	S. DIPE
0	0.00		
20	21.97	88.49	11.51
40	26.38	75.37	24.63
60	29.85	64.40	35.60

Tabla 20

Reacción: *R38*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *10% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *90 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROP.	S. DIPE
0	0.00		
20	29.28	57.41	42.59
40	32.94	61.86	38.14
60	37.98	72.97	27.03

Tabla 21

❖ Experimentos sobre el efecto de la cantidad de catalizador añadida:

Reacción: *R38*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *10% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *90 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROP.	S. DIPE
0	0.00		
20	29.28	57.41	42.59
40	32.94	61.86	38.14
90	37.98	72.97	27.03

Tabla 22

Reacción: *R37*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *90 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
45	25.98	74.06	25.94
90	34.50	51.82	48.18

Tabla 23

Reacción: *R36*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *40% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *100 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
12	14.20	70.00	30.00
45	36.10	93.61	6.39
90	45.31	91.62	8.38

Tabla 24

❖ Experimentos sobre el efecto de la temperatura de reacción:

Reacción: *R40*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *100 °C*

Tiempo de reacción: *180 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
25	5.80	0.00	100.00
135	13.07	55.40	44.60

Tabla 25

Reacción: *R42*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *120 °C*

Tiempo de reacción: *180 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
15	15.05	82.29	17.71
25	23.03	73.58	26.42
45	29.94	73.87	26.13
70	37.43	63.21	36.79
135	38.62	54.34	45.66

Tabla 26

Reacción: *R41*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *130 °C*

Tiempo de reacción: *180 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
3	3.67	0.00	100.00
15	16.55	75.07	24.93
25	23.57	51.54	48.46
45	31.84	60.40	39.60
135	42.67	46.65	53.35

Tabla 27

Reacción: *R39 y R43*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *140 °C*

Tiempo de reacción: *180 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
0	0.00		
15	28.51	67.05	32.95
25	43.59	40.06	59.94
70	47.10	35.36	64.64
90	47.92	21.37	78.63
135	51.35	36.20	63.80

Tabla 28

❖ Reacción con ácido p-toluensulfónico (APTS) (catálisis homogénea)

Reacción: *R44*

Catalizador: *Amberlyst-15*

Carga de catalizador: *20% de IPA alimentado*

Temperatura de reacción: *140 °C*

Tiempo de reacción: *180 min*

TIEMPO	CONVERSION IPA	S. PROPILENO	S. DIPE
15	10.49	90.75	9.25
25	20.10	55.02	44.98
45	25.07	63.19	36.81
70	28.31	54.57	45.43
90	35.00	44.57	55.43
180	39.87	41.54	58.46

Tabla 29

11.4. *Evidencia de convergencia de datos experimentales con las constantes de rapidez propuestas en las ecuaciones de rapidez de reacción resueltas simultáneamente mediante el método numérico de Runge-Kutta, para diferentes temperaturas*

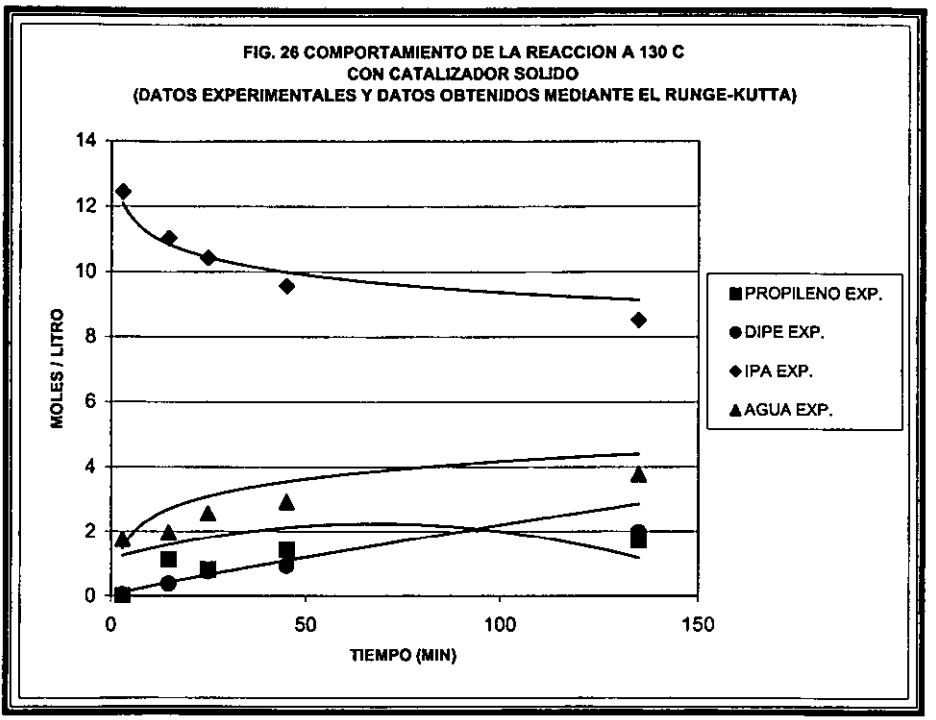


FIG. 27 COMPORTAMIENTO DE LA REACCION A 120 C
CON CATALIZADOR SOLIDO
(DATOS EXPERIMENTALES Y DATOS OBTENIDOS MEDIANTE EL RUNGE-KUTTA)

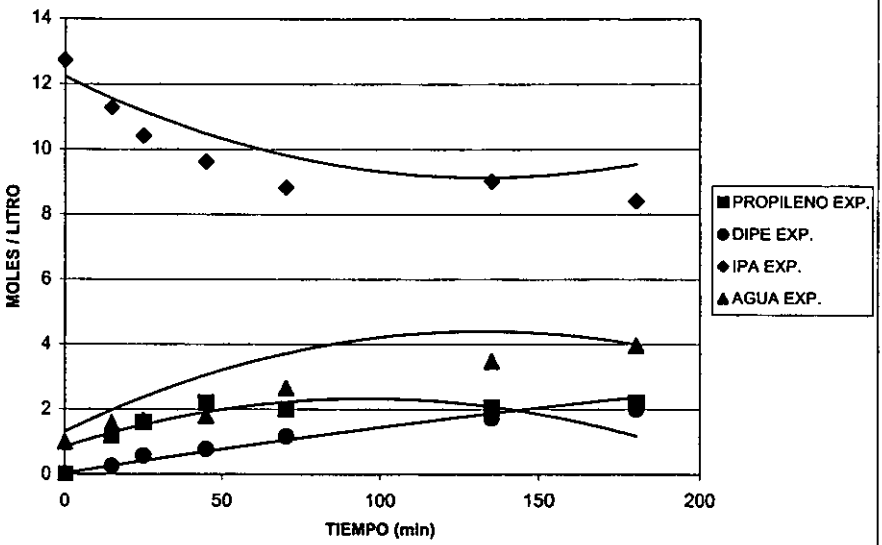
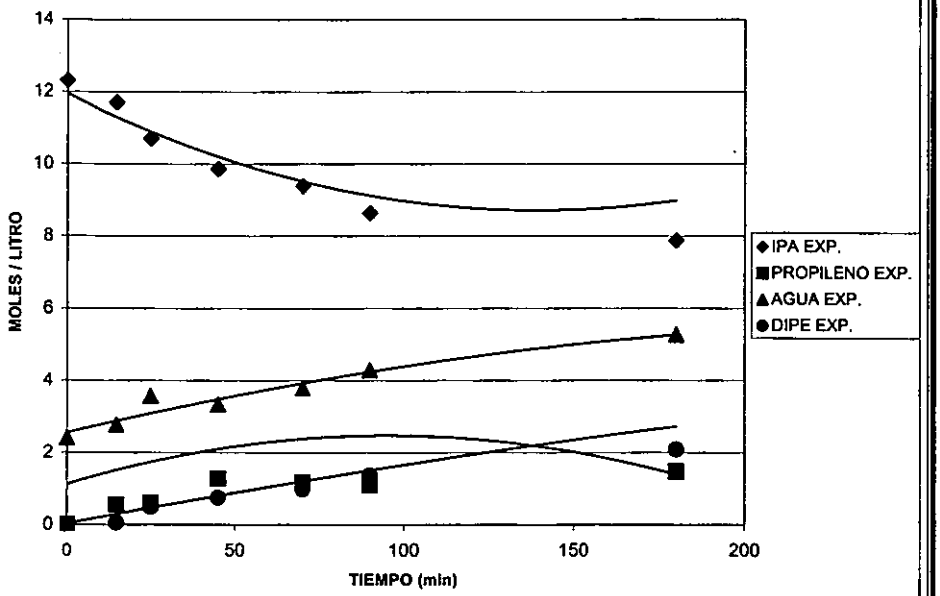



FIG. 28 COMPORTAMIENTO DE LA REACCION A 140 C CON APTS
(DATOS EXPERIMENTALES Y DATOS OBTENIDOS MEDIANTE EL RUNGE-KUTTA)