

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIO DE LA CINETICA DE CIANOETILACION
DE METANOL PARA LA PRODUCCION DE BETA-
METOXIPROPIONITRILO, UN DISOLVENTE VEN-
TAJOSO EN LA DESTILACION EXTRACTIVA DE
BUTADIENO.**

T E S I S

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

Leopoldo

Güereca

Gurrola

México, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

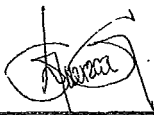
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado originalmente

Presidente	DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA
Vocal	DR. JORGE RAMIREZ SOLIS
Secretario	DR. RODOLFO MORA VALLEJO
1er. Suplente	DR. FRANCISCO LOZANO GARCIA
2 o. Suplente	DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ


Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio de
Ingeniería Química. División de Estudios Superiores.
Facultad de Química.

Sustentante



Leopoldo Gúterca Gurrola

Asesor del tema



p.p.

Dr. Rodolfo Mora Vallejo

A mis queridos padres
Ma. Luisa del Carmen y Pedro,
los verdaderos autores
de mis obras en la vida,
con la gratitud y el cariño
que solo ellos merecen.

A mis familiares y hermanos,
con mi agradecimiento
por el gran ejemplo
que es pilar de nuestra dignidad.

A la mujer que me dará
su preciosa compañía.
Con mi más puro cariño
para Sandra.

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS DE LA TESIS.

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA.

- II. 1. Generalidades sobre destilación extractiva.
- II. 2. Purificación de butadieno por destilación extractiva.
- II. 3. Generalidades sobre la reacción de cianoetilación.
- II. 4. Resumen de los resultados reportados sobre cianoetilación de alcoholes.

CAPITULO III

DISCUSION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

- III. 1. Análisis del trabajo experimental.
- III. 2. Descripción del sistema experimental.
- III. 3. Descripción del trabajo experimental.

CAPITULO IV

PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS DE LA TESIS.

El butadieno ocupa un lugar privilegiado en la escala de precios de los productos de una refinería petroquímica. Es el más caro de los productos de las refinerías europeas, mientras que en los Estados Unidos solo es superado por el isopreno.

El butadieno se usa básicamente en la fabricación de una gran variedad de elastómeros y plásticos; entre los cuales, el de mayor producción es el hule estireno-butadieno (SBR), un copolímero de 75% de butadieno y 25% de estireno. También se emplea en la fabricación de elastómeros butadieno-acrilonitrilo, o hules nitrilo (Buna N o NBR), de gran resistencia a los disolventes y aceites. Otro elastómero derivado de él, es el cis-1,4-polibutadieno.

El butadieno también encuentra una aplicación importante en la producción de resinas, principalmente copolímeros estireno-butadieno en pinturas a base de agua, recubrimientos metálicos, etc. Como materiales plásticos, las resinas acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) tienen una gran resistencia al impacto,

entre otras propiedades favorables; los polímeros injertados de estireno con SBR o con esqueletos de polibutadieno, también resultan ser resinas de gran resistencia al impacto.

El butadieno es también la base para la producción de nylon 66, ya que es la materia prima en la obtención de hexametilendiamina vía adiponitrilo.

Casi la totalidad del butadieno se produce actualmente -- por deshidrogenación catalítica, ya sea de butenos o de butanos, o por craqueo térmico de destilados de petróleo.

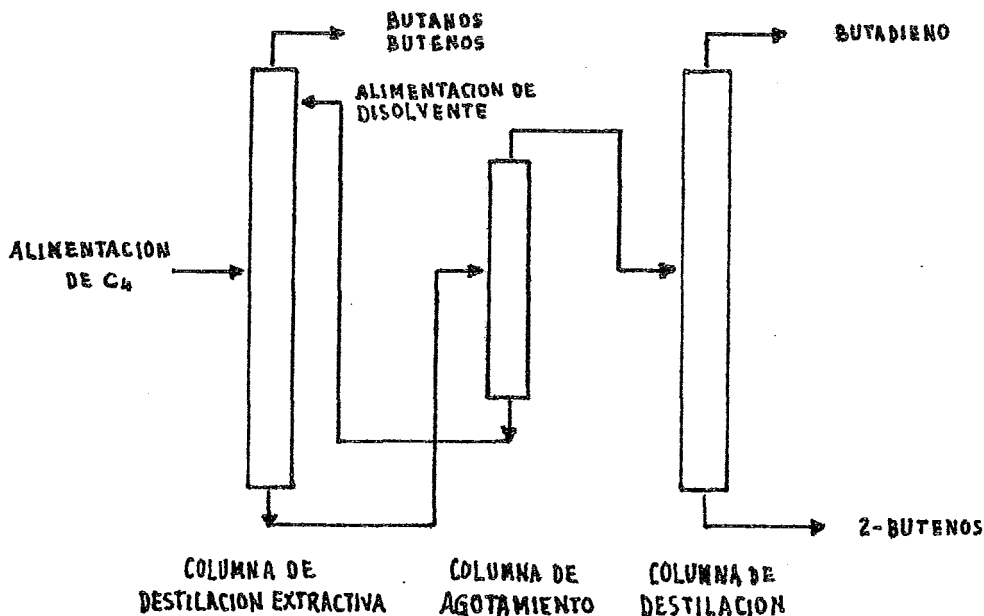
La recuperación y purificación de butadieno, a partir -- del efluente del reactor, se realiza en dos o tres etapas. Primero se separa el corte C_4 , por una serie de operaciones de compresión, absorción y destilación, usando las técnicas convencionales de separación de hidrocarburos ligeros. Después, dependiendo de la concentración de compuestos acetilénicos en la fracción C_4 y de las especificaciones del producto, esta fracción -- puede someterse a un proceso de eliminación de acetilenos. Finalmente, el butadieno se separa de los otros componentes, como un producto puro (98%+), ya sea por extracción líquido-líquido o por destilación extractiva.

La figura (1) es un esquema simplificado del proceso de destilación extractiva de la fracción C_4 de hidrocarburos y purificación de butadieno. El extractor normalmente tiene de 120 a 150 platos, dependiendo de la selectividad del disolvente. -- Las temperaturas de operación varían de unos $38^{\circ}C$. en el plato superior a unos $72^{\circ}C$. en el plato inferior. Mientras que las -- presiones varían entre 50 a 70 psig. para el domo, y alrededor de 70 a 90 psig. para el fondo de la torre.

A medida que el disolvente baja a través del extractor, se enriquece de butadieno y 2-butenos, eliminandose los butanos y butenos por el domo. El producto inferior del extractor, pasa a un agotador donde se separan butadieno y 2-butenos del disolvente, el cual regresa al extractor. El producto butadieno, 2-butenos se fracciona en una torre de destilación, en la que se obtiene un destilado de butadieno de 98 a 99% mol de pureza.

Una torre de destilación extractiva bien diseñada, debe ser capaz de realizar la separación de la fracción C_4 de hidrocarburos, de tal forma que el 90% del isómero trans-2-buteno, junto con un 50% del cis-2-buteno queden eliminados del extracto y al mismo tiempo, se extraiga el 99% del butadieno.

Figura (1). Diagrama esquemático del sistema de destilación extractiva y purificación de butadieno.



Un punto muy importante en la purificación de butadieno por destilación extractiva de la fracción C_4 , es el hecho de -- que el disolvente empleado cambia las volatilidades relativas -- de los componentes, de tal forma que estas se invierten, como -- se ilustra en la tabla (1).

Tabla (1). Volatilidades relativas de los componentes de la fracción C_4 , en orden decreciente.

En condiciones normales	En un disolvente selectivo
Isobutano	Isobutano
Isobuteno	n-Butano
1-Buteno	Isobuteno
1,3-Butadieno	1-Buteno
n-Butano	trans-2-Buteno
trans-2-Buteno	cis-2-Buteno
cis-2-Buteno	1,3-Butadieno

La selectividad del disolvente determina el número de etapas requerido para conseguir la separación deseada del par -- clave. Por otro lado, la relación de alimentación de disolvente a hidrocarburos se establece en base al número de etapas y a la relación de reflujo de butanos-butenos en el domo de la torre, requeridos para conseguir la separación deseada. Naturalmente, un disolvente muy selectivo permite una separación eficiente a menores relaciones de disolvente a hidrocarburos; lo que representa la posibilidad de una mayor capacidad de producción para un equipo dado, con menores requerimientos de energía.

Se ha encontrado que los disolventes acetonitrilo y beta-Metoxipropionitrilo (beta-MOPN) son capaces de realizar una separación dada, entre 1,3-butadieno y trans-2-buteno (par clave)

a una relación de disolvente a hidrocarburos que es la mitad de la requerida para furfural y metil celosolve; además, el beta-MOPN ofrece diversas ventajas operacionales comparado con los otros disolventes.

A nivel de operación comercial, la sustitución de furfural por beta-MOPN en una planta de purificación de butadieno, - representa la posibilidad de duplicar su capacidad de producción. Otra muy importante ventaja del beta-MOPN es que sus propiedades físicas son lo suficientemente parecidas a las del furfural, que su reemplazo no requeriría cambios importantes en los equipos existentes.

En general, los alcohoxipropionitrilos son líquidos poco viscosos, de elevado punto de ebullición, miscibles con muchos disolventes orgánicos pero insolubles en agua. Presentan, debido a su estructura química, excelentes propiedades como disolventes para muchos compuestos orgánicos poco solubles, así como para polímeros mayores.

Estos compuestos se producen por una reacción de adición entre acrilonitrilo y el alcohol correspondiente, en presencia de un catalizador básico. La cianoetilación del alcohol (es decir, la adición del grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$ al alcohol) ocurre probablemente por el ataque nucleofílico del alcoholóido (o de una especie química que involucra la polarización del grupo funcional OH del alcohol) al doble enlace del acrilonitrilo; debido a esto es necesaria la presencia de un catalizador básico, cuya basicidad y concentración deben ser adecuadas a la actividad del hidrógeno ácido del alcohol en cuestión. Se sabe también que la cianoetilación de alcoholes alifáticos es un proceso exotérmico, por lo que el valor de la constante de equilibrio disminuye

ye al aumentar la temperatura, disminuyendo también la conversión en el equilibrio.

La cianoetilación de metanol, en fase líquida, es una reacción bastante cuantitativa que se completa, en medio básico, en un lapso de tiempo razonablemente corto, que depende de la actividad del catalizador y de las condiciones de reacción. Según estimaciones hechas en base a la teoría de contribución de grupos, la cianoetilación de metanol, en fase líquida, es una reacción moderadamente exotérmica ($\Delta H_{298}^{\circ} \approx - 12 \text{ Kcal/mol.}$).

La producción de beta-MOPN en el país, es factible desde el punto de vista de la disponibilidad de las materias primas, ambas producidas por Petróleos Mexicanos.

Naturalmente, el diseño básico para su producción, requiere del conocimiento de datos cinéticos lo mismo que termodinámicos sobre la reacción química, para el diseño del reactor; y de datos de equilibrio, tanto líquido-líquido como líquido-vapor, para el diseño de los equipos de separación.

El objetivo fundamental de esta tesis es estudiar algunos aspectos de la reacción química para la producción del beta-MOPN en el solvente beta-MOPN. Particularmente, la deducción de una expresión de velocidad para la reacción catalizada por resinas de intercambio iónico.

Al emplear una resina de intercambio iónico como catalizador, en una reacción particular, generalmente se reemplaza al gún ácido o base soluble, usado para catalizar la reacción homo

généamente. La aplicación de las resinas de intercambio iónico como catalizadores requiere la selección del tipo adecuado de resina y las mejores condiciones para su uso.

La elección entre una resina de intercambio aniónica y otra catiónica es obvia, considerando que la primera, en la forma de amina libre o en la forma de un hidróxido de una amina cuaternaria, es una base; mientras que la segunda, en la forma protonada, es un ácido. Dado que se dispone tanto de resinas fuerte y debilmente ácidas, lo mismo que básicas; se puede seleccionar la resina de intercambio, catiónica o aniónica, que corresponda a la fuerza del ácido o la base adecuada a la reacción que va a ser catalizada.

Adicionalmente, deben tomarse en cuenta otros factores como son: Tamaño de partícula, grado de entrecruzamiento y estructura y tamaño de poros. La selección de estas características debe hacerse de acuerdo a la reacción que va a ser catalizada. Como se sabe, la difusión desempeña un papel muy importante en la catálisis heterogénea, por lo que los pesos moleculares de reactivos y productos junto con el grado de empapamiento de la resina en el medio de reacción, pueden usarse como criterios para seleccionar las características de la resina.

Las ventajas de la catálisis heterogénea con resinas de intercambio iónico, en comparación con los sistemas catalizados por algún ácido o base soluble, son las siguientes:

1.- El catalizador puede ser separado facilmente de la mezcla de reacción por medios mecánicos.

2.- El catalizador no contamina el producto de la reacción por lo que no se requiere ningún tipo de purificación o

neutralización como ocurre en el caso de las reacciones catalizadas por ácidos o bases solubles.

3.- La recuperación del catalizador permite su uso repetidas veces.

4.- El uso de resinas de intercambio iónico, elimina prácticamente los problemas de corrosión encontrados en el uso de catalizadores homogéneos, principalmente ácidos y bases fuertes.

5.- Los sistemas catalizados por resinas de intercambio iónico, son normalmente más selectivos. Es decir que la formación de productos secundarios es mínima, lo que aumenta el rendimiento global de la reacción.

6.- La posibilidad de formación de subproductos indeseables, por reacciones debidas a la eliminación de catalizadores homogéneos, queda descartada.

7.- Las reacciones catalizadas heterógeneamente por resinas intercambiadoras, en general son más fácilmente controlables que con catalizadores homogéneos; por lo que se consideran más seguras.

8.- Es posible el uso del catalizador en un proceso continuo, en el que se hace pasar la mezcla reaccionante por un reactor que contenga a la resina.

El uso de resinas de intercambio iónico presenta también ciertas desventajas particulares. Estas son:

1.- El costo de la resina representa una parte considerable de la inversión inicial.

2.- Después de cierto tiempo de operación, se hace nece-

saria la regeneración de los iones móviles de la resina.

3.- Cuando la reacción catalizada se hace en un medio no acuoso, se requiere un acondicionamiento adicional de la resina.

4.- Todas las resinas sintéticas (intercambiadores iónicos) presentan limitaciones de resistencia mecánica, térmica y química, que a su vez limitan su vida útil. Esto hace necesario el reemplazo sistemático de las pérdidas de catalizador durante su uso normal, regeneración y acondicionamiento.

En conclusión, en los casos en que la vida del intercambiador iónico sea suficientemente larga, su empleo como catalizador puede ser más atractivo que el uso de un catalizador homogéneo.

C A P I T U L O I I

REVISION BIBLIOGRAFICA.

II. 1. Generalidades sobre Destilación Extractiva.

La desilación extractiva se usa normalmente para separar mezclas cuyos componentes tienen puntos de ebullición muy cercanos, o mezclas multicomponentes cuyo orden de volatilidad de los componentes no corresponde a la distribución deseada de los componentes entre los productos de la destilación. Generalmente es menos cara, más simple y versátil que la destilación azeotrópica.

La facilidad de separación de una mezcla cuyos componentes clave sean i y j, está determinada por la volatilidad relativa de i respecto a j.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_j P_j^0}$$

x.- fracción mol en fase líquida.

y.- fracción mol en fase vapor.

γ .- coeficiente de actividad en la fase líquida.

P^0 .- presión de vapor del componente puro.

La destilación extractiva consiste en agregar a la mezcla por separar, un agente o solvente que modifique la volatilidad de cada componente en distinto grado, por alteración de las propiedades de la fase líquida, tal como la formación de complejos de asociación, alteración de las estructuras de asociación existentes, etc. Como resultado, las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla, en presencia del disolvente, difieren de aquellas en su ausencia.

Como la relación P_i^0/P_j^0 es prácticamente constante, para cambios de temperatura no muy grandes, la única forma de afectar la volatilidad relativa es introducir un disolvente que cambie la relación γ_i/γ_j .

Esta relación, en presencia del disolvente, es la selectividad del disolvente.

$$S_{ij} = \left[\frac{\gamma_i}{\gamma_j} \right]_{\text{disolvente}}$$

En un proceso de destilación extractiva, la alimentación entra a la columna de destilación extractiva (columna primaria) en la que el disolvente se adiciona cerca del domo. El componente (o componentes) cuya volatilidad es mayor en presencia del disolvente, se obtiene como producto en el domo de esta columna. El producto del fondo consiste de el disolvente y los componentes menos volátiles; esta corriente se alimenta a una columna de recuperación del disolvente (columna secundaria). El disolvente recuperado se enfría y se regresa a la columna primaria.

Los requerimientos de energía importantes en este proceso son los calores requeridos en los rehedidores de ambas columnas. Por otro lado, existen requerimientos de enfriamiento en los condensadores y el enfriador del disolvente.

El diseño de la columna primaria depende principalmente de la volatilidad relativa de los componentes clave; es decir - que es dependiente de la selectividad del disolvente.

La volatilidad de los componentes alimentados, relativas al disolvente, son generalmente grandes; por lo que el diseño de la columna secundaria es función principalmente del flujo de disolvente.

Los requerimientos de condensación dependen de las relaciones de reflujo en ambas columnas, que a su vez están influenciadas por las volatilidades relativas.

Los requerimientos de enfriamiento del disolvente son -- función de su velocidad de circulación y de la temperatura en el rehervidor de la columna de recuperación, la que está determinada por el punto de ebullición del disolvente.

El método más confiable, empleado para probar y elegir - disolventes eficientes para destilación extractiva, es medir directamente datos de equilibrio líquido-vapor de los componentes de la mezcla, en presencia del disolvente considerado; lo que - naturalmente consume mucho tiempo. Por otro lado, existen técnicas experimentales rápidas, aplicables al menos en una etapa - preliminar de búsqueda, en la selección del disolvente adecuado. Estas técnicas se basan en el uso de la cromatografía líquido-gas, y pueden emplearse para realizar pruebas cualitativas, lo mismo que para determinar volatilidades relativas a dilución in finita. El método general requiere un disolvente de menor presión de vapor que cualquiera de los solutos, como en destilación extractiva.

En la separación de una mezcla de componentes, en un cro matógrafo de gases, la mezcla vaporizada se acarrea con algún -

gas, a través de una columna empacada con algún soporte impregnado con un disolvente de reparto. Si las interacciones entre el disolvente de reparto y los componentes de la mezcla son suficientemente distintas entre sí, se logra la separación de la mezcla en sus componentes individuales.

En el caso de la destilación extractiva, la habilidad de un disolvente (o mezcla de disolventes) para separar exitosamente una mezcla líquida, depende de su capacidad para interactuar en distinto grado con los componentes clave. Por lo que es lógica la comparación de disolventes para destilación extractiva, en base a su comportamiento como disolventes de reparto, para la mezcla por separar, en un proceso de separación por cromatografía de gases.

Se ha empleado exitosamente (2) la cromatografía de gases en el estudio de disolventes para destilación extractiva, inyectando muestras de los componentes clave en una columna cromatográfica impregnada del disolvente investigado, y registrando la elución de cada componente, para determinar el factor de separación:

$$F_{ij} = \frac{D_j}{D_i}$$

donde D_i es la distancia (tiempo de retención) del punto de inyección de la muestra, al pico de elución del componente i .

El valor máximo de F_{ij} no se observa inmediatamente después de la inyección del disolvente, debido a su lenta distribución sobre el sustrato. El valor del factor de separación eventualmente regresa al encontrado antes de la inyección del disol

vente. Esto se debe a que la presión de vapor del disolvente, a la temperatura de la columna, permite su lento arrastre hacia a fuera.

Los valores obtenidos de F_{ij} para muestras iguales, inyectadas a distintos tiempos, se grafican contra el tiempo transcurrido desde la inyección del disolvente para conocer el valor máximo del factor de separación $F_{ij}(\text{max})$. Ya que solo este valor interesa, se puede acelerar el arrastre del disolvente aumentando la temperatura de la columna, una vez alcanzado este valor.

Se ha demostrado (2) que el factor de separación es igual a la volatilidad relativa a dilución infinita, cuando la cantidad de disolvente inyectado en la columna es suficientemente grande para que prevalezcan condiciones de dilución infinita.

$$\alpha_{ij}^{\circ} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i^{\circ} P_i^{\circ}}{\gamma_j^{\circ} P_j^{\circ}} = F_{ij} = \frac{D_j}{D_i}$$

Doring (3) demostró que las volatilidades relativas, a dilución infinita, pueden evaluarse por cromatografía de gases. Shnets y Marchello (2) encontraron que los factores de separación aumentan al incrementarse la cantidad de disolvente inyectado. Después Tassios (4) observó el mismo comportamiento, pero notó que para mayores cantidades de disolvente, los factores de separación alcanzaban su valor límite (a dilución infinita).

II. 2. Purificación de Butadieno por Destilación Extractiva.

Las pequeñas diferencias en las volatilidades relativas de los componentes de la mezcla de hidrocarburos C_4 , lo mismo que la existencia del azeótropo n-butano - butadieno, limitan enormemente la purificación de butadieno por destilación simple. El medio más práctico de obtener butadieno puro, consiste en alterar las volatilidades relativas empleando un disolvente selectivo, en un proceso de destilación extractiva.

El punto de ebullición normal del butadieno tiene un valor intermedio en la mezcla de componentes C_4 . El componente clave ligero 1-buteno hierve a una temperatura de solo $2^{\circ}C$. menos y su volatilidad relativa al butadieno es 1.046. El componente clave pesado n-butano hierve a unos $4^{\circ}C$. más que el butadieno, lo que da como resultado una volatilidad relativa de 0.870. Sin embargo, debido a la existencia del azeótropo mencionado, no es factible la separación,

Davis, Makin y Middlebrooks presentaron en una publicación reciente (5) los resultados del estudio del equilibrio de

la fracción C_4 de hidrocarburos entre varios disolventes selectivos, con el fin de comparar sus volatilidades relativas. Dos de los disolventes escogidos para este estudio se usan com -- cialmente en la destilación extractiva de butadieno: El furfu-- ral, introducido por Phillips Petroleum Co. en los años cuarenta, y el acetonitrilo, dado a conocer en 1957 por Shell Develop ment Co. Por lo que se dispone de buenos puntos de comparación para los otros candidatos.

Los autores comparan las selectividades para butadieno y trans-2-buteno (par clave) a las mismas temperaturas y cargas -- equivalentes de disolvente, a la óptima concentración de agua. La adición de agua al disolvente, reduce la solubilidad de los componentes C_4 y aumenta la selectividad del disolvente hacia -- los componentes preferidos. La concentración óptima de agua en el disolvente, corresponde al máximo tolerable sin que se provo que la separación de fases en el líquido.

Las selectividades se expresan en términos de volatili-- dad relativa para trans-2-buteno respecto a butadieno. La vola-- tilidad relativa para cada componente C_4 se calculó a partir de los coeficientes de distribución en el equilibrio (K) determina dos experimentalmente como se indica en otra publicación de los mismos autores (6).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Dado que el coeficiente de distribución es una medida di -- recta de la volatilidad de un componente, la volatilidad relati -- va se puede expresar como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i}$$

donde j se refiere al butadieno e i, a los otros componentes de la mezcla.

El objetivo específico del trabajo mencionado, fué confirmar las posibilidades de mejoramiento de la destilación extractiva de butadieno, empleando disolventes más selectivos. Además, se relacionaron los resultados experimentales con la operación a escala comercial.

Los sistemas de disolventes escogidos para este estudio fueron: Furfural, 5% de agua; Metil Celosolve, 10% de agua; Acetónitrilo, 10% de agua y beta-Metóxiopropionitrilo (beta-MOPN), 5% de agua. Se seleccionaron disolventes relativamente baratos para evitar que el reemplazo de las pérdidas del disolvente presente un gasto de operación considerable, a escala comercial.

Los experimentos se hicieron usando una alimentación de hidrocarburos de composición conocida, muy similar a la corriente C_4 obtenida por craqueo térmico del petróleo (37-40% en peso de butadieno). En la tabla (2) se muestra el análisis típico de la corriente alimentada.

En la figura (2) se muestra un esquema del equipo empleado en este estudio. Las condiciones de operación se eligieron tomando como guía la descripción hecha por Buell y Boatright (7) sobre la recuperación de butadieno por destilación extractiva.

En el trabajo original (5) se dá la descripción detallada del equipo empleado, así como de su operación, y los procedimientos de análisis usados para obtener los datos experimenta-

Figura (2). Esquema de la unidad piloto de destilación extractiva de butadieno.

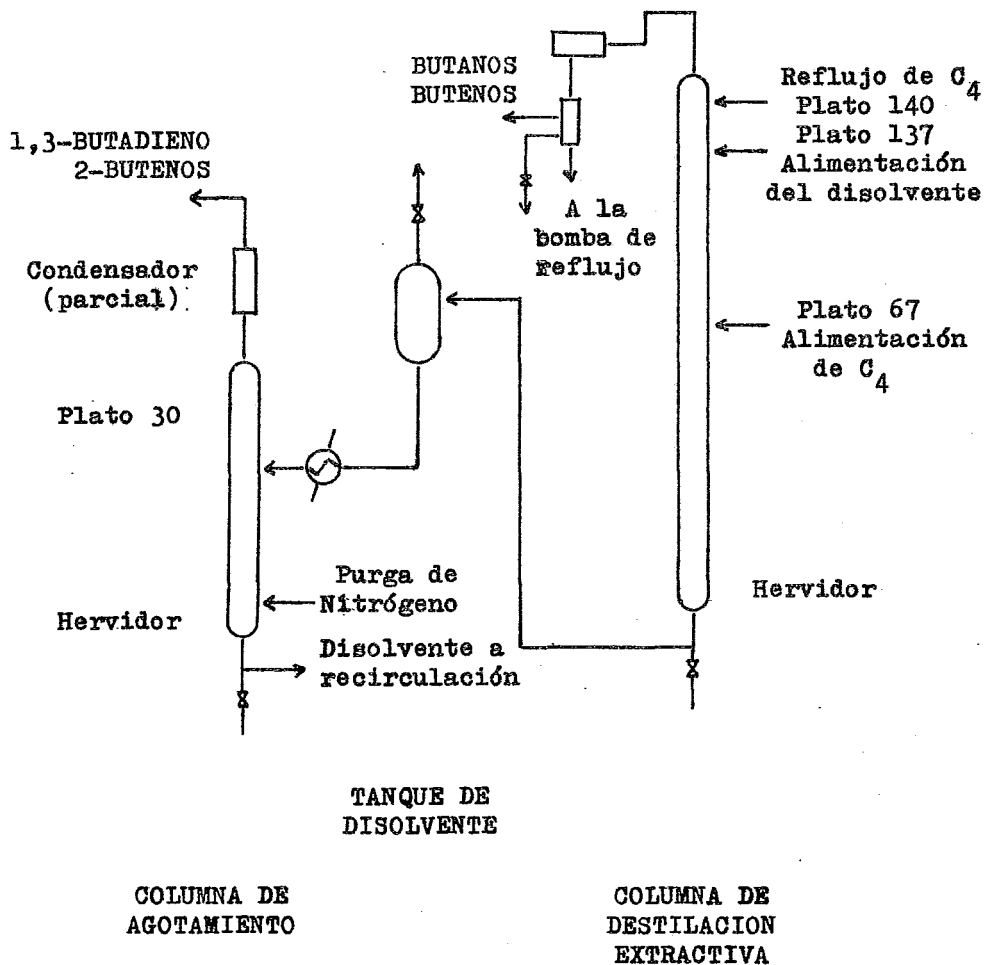


Tabla (2). Composición típica de la fracción C₄ obtenida por craqueo térmico de destilados de petróleo.

Componente	% peso	Presión de vapor (psia)		Volatilidad relativa (120°F.)
		a 70°F.	a 120°F.	
Isobutano	2.7	44.9	95.6	1.202
Isobuteno	43.0	39.0	84.9	1.068
1-Buteno	---	37.4	82.9	1.043
1,3-Butadieno	37.0	35.8	79.5	1.000
n-Butano	3.2	30.9	69.0	0.868
trans-2-Buteno	6.5	29.8	67.9	0.854
cis-2-Buteno	7.6	27.1	62.4	0.785

les de equilibrio en la unidad piloto de destilación extractiva.

En resumen, se discuten los siguientes resultados:

El funcionamiento de una planta de recuperación de butadieno, se mejora al aumentar la selectividad del disolvente, lo que mejora la separación del trans-2-buteno y el butadieno en la columna de destilación extractiva. Se encontró una volatilidad relativa del par clave, en beta-MOPN, de 1.337 a 70 psig. y 130°F. También se hace notar que los bajos niveles de trans-2-buteno en el concentrado de butadieno disminuyen, tanto la carga como la relación de reflujo a la torre final de purificación.

Ni el furfural ni el metil celosolve pueden producir con centrados libres de trans-2-buteno, a las relaciones de disolvente a hidrocarburos en que los disolventes acetonitrilo y beta-MOPN son capaces de eliminar completamente este isómero del concentrado. Empleando furfural como disolvente, se tiene una considerable pérdida de butadieno para alcanzar un nivel ba

jo de trans-2-buteno en el concentrado de butadieno. Por otro lado, es posible recuperar 100% del butadieno sin extraer nada del trans-2-buteno, empleando beta-MOPN o acetonitrilo como disolventes. Incluso se observó que es posible eliminar un 40% del isómero de mayor punto de ebullición cis-2-buteno, recuperando el 100% del butadieno, operando a una relación de alimentación de disolvente a hidrocarburos de 12:1.

Los datos muestran que, en general, el empleo de furfural está limitada a una relación de disolvente a C_4 mínima de 12:1 para su operación satisfactoria. Además de su poca selectividad, comparado con otros disolventes, el furfural reacciona consigo mismo para formar un polímero, y con butadieno para formar codímeros. Las pérdidas de furfural representan un costo de operación anual considerable.

Se observó que el metil celosolve es equivalente al furfural y no ofrece ventajas adicionales de aumento de capacidad, pero sí de estabilidad térmica y química, lo que reduciría los gastos de reemplazo del disolvente. Sin embargo, por su baja densidad tiene el inconveniente de que a flujos volumétricos iguales, la capacidad de una planta que use metil celosolve sería menor que otra que use furfural.

Se observó una gran selectividad del acetonitrilo hacia el butadieno, así como la posibilidad de conseguir la separación deseada de los componentes clave a bajas relaciones de disolvente a C_4 . Sin embargo, presenta la desventaja de ser inestable arriba de $290^{\circ}F.$, a partir de esta temperatura, se descompone formando ácido acético en presencia de agua, que puede ser neutralizado; pero el amoníaco, que es otro de los productos de los productos de su composición, contamina los productos buteno

y butadieno, que entonces requieren purificación adicional adicional por absorción con agua. Otra de las desventajas del uso de acetonitrilo es que se requieren grandes relaciones de reflujo en la operación de la torre de destilación extractiva. Los requerimientos mínimos de reflujo para la operación eficiente de la torre de destilación, se basaron en los requerimientos mínimos de saturación de los hidrocarburos en cada disolvente, a las condiciones de presión y temperatura del último plato.

Se demostró la superior selectividad del beta-MOPN en la operación experimental a bajas relaciones de alimentación de disolvente a C_4 . Además, este disolvente no corroe apreciablemente el acero y es estable térmicamente hasta 338°F . y no reacciona con butadieno ni consigo mismo.

En la tabla (3) se compara la efectividad de los disolventes a flujo volumétrico constante, considerado como factor limitante de la capacidad de la planta de purificación de butadieno, por destilación extractiva.

La única variable experimental, necesaria para caracterizar la capacidad de un disolvente es la mínima relación de alimentación de disolvente a C_4 . Esta variable se define como la mínima relación de disolvente, capaz de lograr la separación de seada del par clave en una corriente de hidrocarburos, de composición definida, en una torre de destilación particular.

A un flujo de disolvente de 37,500 gal/hr., el furfural es capaz de procesar 30,000 lb/hr. Si la corriente de hidrocarburos alimentada contiene 40% de butadieno, se producirían 100 millones de lb. y 162 millones de lb. de butadieno al año (8320 hrs.), respectivamente. Dado que las propiedades físicas del -

Tabla (3). Expectativas de una planta de purificación de butadieno, para varios disolventes, a un flujo de disolvente de 37,500 gal/hr.

	Furfural	Metil Celosolve	Acetonitrilo	beta-MOPN
Densidad del disolvente (lb/gal.)	9.6	8.03	6.7	7.8
Flujo de disolvente (lb/hr.)	360,000	301,225	251,250	292,500
Relación min. disolvente/C ₄	12:1	12:1	6:1	6:1
Alimentación de hidrocarburos C ₄ (lb/hr.)	30,000	25,094	41,875	48,750
Alimentación de butadieno (lb/hr.)	12,000	10,037	16,750	19,500
Producción de butadieno (lb/año) (8320 hr/año)	100	83	139	162
Ventas (0.95 \$/lb.)	9.5	7.9	13.2	15.4

beta-MOPN son similares a las del furfural, el cambio de disolventes requeriría de un mínimo de cambios.

Entonces, las pruebas a escala de planta piloto del beta-MOPN, como disolvente selectivo, demuestran que puede reemplazar ventajosamente al furfural en las plantas de destilación extractiva de butadieno. Entre las ventajas económicas y operacionales se pueden mencionar las siguientes:

La operación a relaciones de alimentación de disolvente a hidrocarburos bajas, permite aumentar considerablemente la ca

pacidad de la columna de destilación extractiva; además de que la separación más eficiente de trans-2-buteno y butadieno en la columna de destilación extractiva, reduce la carga a la columna final de purificación de butadieno.

La operación a bajas relaciones de alimentación de disolvente a hidrocarburos, y a menores temperaturas del rehervidor, proporcionan ahorros de energía sustanciales. Una menor temperatura en el rehervidor también reduce la formación del dímero de butadieno.

II. 3. Generalidades sobre Reacciones de Cianoetilación.

El acrilonitrilo es el nitrilo orgánico alfa-beta insaturado más simple, es susceptible a la condensación con compuestos que poseen hidrógenos activos, que pueden ser reemplazados por el grupo cianoetil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$). Esta clase particular de adición de Michael se conoce con el nombre de Cianoetilación.

Muchos compuestos que contienen átomos de hidrógeno insuficientemente activos para dar adiciones de Michael con otros aceptores, reaccionan fácilmente con acrilonitrilo; entre ellos:

- 1.- Compuestos que contienen uno o más grupos $-\text{OH}$ o $-\text{SH}$ (agua, alcoholes, fenoles, oximas, sulfuros de hidrógeno y tioles).
- 2.- Compuestos que contienen uno o más grupos $-\text{NH}-$ (amoniaco, aminas primarias y secundarias, hidrazinas, hidroxilaminas y amidas).
- 3.- Cetonas y aldehidos que poseen un grupo $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_3$, adyacente al grupo carbonil.
- 4.- Compuestos como ésteres malónicos, malonamidas y cian

noacetamida, en los que un grupo $-\text{CH}-$ o $-\text{CH}_2-$ esté situado entre grupos $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CN}$ o $-\text{CONH}$.

La cianoetilación, excepto con ciertas aminas, requiere la presencia de un catalizador alcalino.

Los alcoholes reaccionan fácilmente con acrilonitrilo, - en presencia de bases, para dar alcohoxipropionitrilos.



Las bases usadas exitosamente para promover estas reacciones incluyen a los hidróxidos alcalinos, alcohóxicos de metales alcalinos e hidróxidos de tetraalquil amonio.

II. 4. Resultados reportados sobre Cianoetilación de Alcoholes.

En un trabajo (8) dedicado al estudio del mecanismo y la cinética de cianoetilación de alcoholes empleando alcoholatos - de metales alcalinos como catalizadores, se observó una velocidad de cianoetilación de metanol, aparentemente de primer orden respecto a la concentración de acrilonitrilo, lo mismo que respecto a la concentración de metóxido. Dado que la concentración del metóxido permaneció constante en todas las corridas, los datos se ajustaron a la expresión

$$k_2 t = \frac{2.303}{RO^-} \log \frac{a}{a-x}$$

k_2 .- constante específica de velocidad de reacción (2^o orden)

a.- concentración inicial de acrilonitrilo.

$[RO^-]$.- concentración de metóxido.

x.- conversión de acrilonitrilo.

Obteniendose líneas rectas al graficar $\log (a/a-x)$ contra el tiempo, a partir de cuyas pendientes se calcularon las -

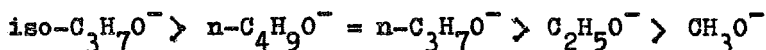
constantes de pseudo-primer orden k_1 , relacionadas a k_2 por

$$k_1 = k_2 [\text{RO}^-]$$

Las velocidades de cianoetilación, calculadas de los valores iniciales de las pendientes de las curvas de conversión - contra tiempo, presentaron un aumento proporcional a las concentraciones de acrilonitrilo y de metóxido.

A una temperatura dada, se observó la misma velocidad de cianoetilación empleando los metóxidos de sodio, litio y potasio como catalizadores, y se calculó una misma energía de activación de 18.7 Kcal/mol.

Se estudió también la cianoetilación de varios alcoholes, catalizada por el alcoholóxido correspondiente, para comparar sus reactividades y establecer el carácter exacto del ataque nucleofílico al doble enlace del acrilonitrilo. Observándose un aumento en la velocidad de reacción, al aumentar la basicidad del alcoholóxido.

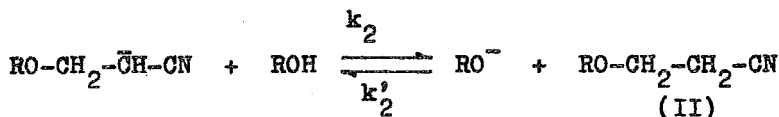
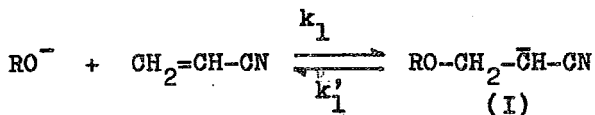


El orden de aumento de la reactividad concuerda con el de disminución de la acidez del alcohol.

También se midieron las velocidades de cianoetilación de metanol, catalizada por metóxido de sodio, en diferentes mezclas metanol-dioxano como disolvente. Observándose un aumento en la velocidad a causa de la disminución de la constante dieléctrica del medio, lo que implica la existencia de una reacción entre un ión y una molécula neutra; que además resulta ser el -

paso que controla la velocidad de la reacción global.

Los resultados son consistentes con un mecanismo que involucra la adición lenta del alcoholóxido al acrilonitrilo, seguida de la abstracción rápida de un protón del alcohol, por el carbanión intermediario.



El análisis de las reacciones, de acuerdo a la teoría del estado estacionario, da como resultado:

$$R = \frac{d[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}]}{dt} = \frac{[\text{RO}^-] (k_1 k_2 [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] [\text{ROH}] - k_1' k_2' [\text{II}])}{k_1' + k_2 [\text{ROH}]}$$

Obviamente el carbanión es una base mucho más fuerte que el alcoholato, por lo que el equilibrio de intercambio del protón, está muy desplazado hacia la derecha; es decir que $k_2 \gg k_2'$.

Por consideraciones termodinámicas, lo mismo que por las observaciones acerca del grado de conversión de la reacción, se deduce que $k_1 \gg k_1'$, de donde:

$$R = \frac{k_1 k_2 [\text{ROH}] [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] [\text{RO}^-]}{k_1' + k_2 [\text{ROH}]} = \frac{k_1}{\frac{k_1'}{k_2 [\text{ROH}]} + 1} [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] [\text{RO}^-]$$

Evidentemente $\frac{k_1'}{k_2 [\text{ROH}]} \ll 1$ por lo que:

$$R = k_1 [\text{CH}_2=\text{CH-CN}] [\text{RO}^-]$$

La constante específica de velocidad de reacción, de segundo orden, en esta expresión es k_1 ; lo que significa que el ataque nucleofílico del alcoholóxido al átomo de carbono alfa del acrilonitrilo, es el paso lento que determina la velocidad de reacción.

En la misma forma que las resinas de intercambio aniónico han servido como catalizadores efectivos en ciertas reacciones catalizadas por bases, tales como: Condensaciones de Knoevenagel entre aldehídos y ésteres, Condensaciones Aldólicas de aldehídos y cetonas, Hidrólisis de ésteres, Hidrólisis de nitrilos, Condensación Benzoinica de benzaldehído, etc. Estas resinas pueden igualmente catalizar las reacciones de cianoetilación.

Las aminas primarias y secundarias dan reacciones de cianoetilación directamente, sin ayuda de otro catalizador básico. Consecuentemente, las resinas debilmente básicas del tipo amina primaria y secundaria son inadecuadas para catalizar reacciones de cianoetilación.

Las resinas debilmente básicas, del tipo amina terciaria, aunque de menor actividad catalítica que las resinas del tipo hidróxido de amina cuaternaria, deben ser adecuadas para catalizar reacciones de cianoetilación sin adicionarse al acrilonitrilo.

M. J. Astle y R. W. Etherington (9) reportaron la efectividad de varios intercambiadores aniónicos del tipo hidróxido - de amina cuaternaria, como catalizadores en la cianoetilación de varios alcoholes primarios y secundarios. Los autores encontraron poca diferencia de la actividad catalítica entre las resinas de intercambio fuertemente básicas probadas; notando cierta tendencia de la resina a inactivarse a causa de su repetido uso, probablemente debido a la formación de una película de poliacrilonitrilo sobre su superficie, según los autores.

Un grupo de investigadores rusos (10) determinó los valores de constante de equilibrio para la cianoetilación de varios alcoholes, a distintas temperaturas. Observaron que al aumentar el peso molecular del alcohol, disminuye su actividad en la reacción; y que los iscoholes son mucho más activos que los correspondientes alcoholes normales.

También estudiaron la cinética de cianoetilación de etanol empleando la anionita AV-16 como catalizador, después de modificarla a la forma HO^- , tratarla con etanol absoluto y secarla al vacío. A continuación se comentan los resultados que obtuvieron.

La actividad de la resina depende del grado de humedad; el aumento de ésta a más de 20%, disminuye la conversión total de acrilonitrilo y el rendimiento de etoxipropionitrilo. En los productos de la reacción se encontró etilencianohidrina y eterdiciano-dietílico, resultado de la cianoetilación del agua.

La disminución de la masa de catalizador a menos del 4% del peso total de reactivos, llevó a un decremento notable en la producción de etoxipropionitrilo.

El aumento de la relación molar acrilonitrilo : etanol, - provocó una disminución de la selectividad, observándose la polimerización de acrilonitrilo. Lo mismo ocurrió al aumentar la temperatura a más de 60°C.

Se notó que la granulometría del catalizador (dentro del rango de 0.2 a 0.7 mm.) no afectó ni la conversión ni el rendimiento.

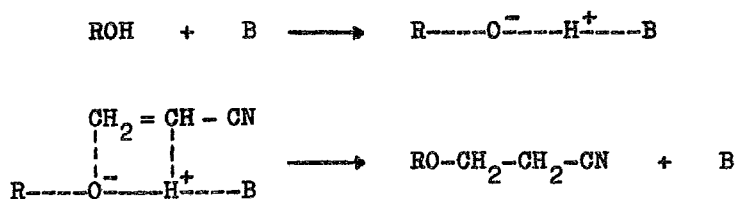
Las condiciones óptimas que los autores proponen para la cianoetilación de etanol son: $T = 25^{\circ}\text{C.}$, $t = 1.5$ hrs., 10% de catalizador y una relación molar de acrilonitrilo a etanol de uno a uno.

El análisis de los datos de concentración obtenidos, conduce a determinar un orden global de dos, para una relación estequiométrica de los reactivos. Empleando una relación de 1 : 5, los resultados se ajustaron a una cinética de pseudo-primer orden.

La energía de activación reportada, para la cianoetila--ción de etanol es de 12.9 Kcal/mol.

Basandose en los rendimientos obtenidos en la cianoetilación de varios alcoholes, bajo las mismas condiciones, se nota una disminución en la actividad de los alcoholes normales con--forme aumenta su peso molecular; observandose también una menor actividad para los alcoholes secundarios y los isoalcoholes; lo que no corresponde a los resultados observados en la cianoetilación homogénea de alcoholes, según los cuales, el aumento de reactividad corresponde a la disminución de la acidez relativa -- del alcohol.

Obviamente, en el caso de la cianoetilación catalizada por una fase heterogénea, los efectos estéricos tienen un papel muy importante. Los autores proponen el siguiente esquema de re acción.



En la primera etapa se forma un compuesto intermediario entre el alcohol y el catalizador básico, en que el enlace O-H refuerza su polaridad. Después, este complejo forma un ciclo - con la molécula de acrilonitrilo, con desprendimiento de un pro tón y formación del enlace O-C.

C A P I T U L O I I I

DISCUSION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

III. 1. Análisis del trabajo experimental.

Con base en los resultados reportados sobre cianoetilación de alcoholes, se estudió la reacción de cianoetilación de metanol bajo distintas condiciones; con el objeto de disponer de datos para deducir una expresión de velocidad de reacción.

En la tabla (4) se enlistan las corridas experimentales realizadas, indicándose las condiciones de temperatura, relación molar inicial de metanol a acrilonitrilo y porcentaje en peso de resina, respecto a la carga total del reactor.

Tabla (4). Condiciones experimentales en que se estudió la cianoetilación de metanol.

Corrida	$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 / [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}]_0$	T	% peso de resina
1	1.0	35°	1.0
2	1.0	40°	1.0
3	1.0	45°	1.0
4	1.5	40°	1.0
5	1.0	40°	2.0

Las corridas 1, 2 y 3 se hicieron empleando una relación

equimolar de acrilonitrilo a metanol, sin variar la proporción de catalizador, a diferentes temperaturas. Los datos obtenidos en cualquiera de ellas, permiten deducir el orden global de la reacción; mientras que el conjunto de las tres, permite estimar los valores de energía de activación y factor preexponencial.

En la corrida 4 se hizo la reacción empleando una relación molar inicial de acrilonitrilo a metanol de 1:1.5, sin cambiar la proporción del catalizador, a la temperatura probada en la corrida 2. A partir de los datos obtenidos se pueden determinar los ordenes individuales para ambos reactivos.

Finalmente, en la corrida 5, la reacción se hizo en iguales condiciones que en la corrida 2, excepto que se usó el doble de la cantidad de resina, con objeto de estudiar el orden respecto a la concentración de catalizador.

Se decidió probar el funcionamiento de una resina del tipo base fuerte (amina cuaternaria) y otra del tipo base débil (amina terciaria), ambas de estructura macrorreticular; para catalizar la cianoetilación de metanol.

Las resinas de intercambio aniónico elegidas fueron Amberlyst A-26 y Amberlyst A-21 respectivamente, ambas proporcionadas por Rohm and Hass de México S. A.

equimolar de acrilonitrilo a metanol, sin variar la proporción de catalizador, a diferentes temperaturas. Los datos obtenidos en cualquiera de ellas, permiten deducir el orden global de la reacción; mientras que el conjunto de las tres, permite estimar los valores de energía de activación y factor preexponencial.

En la corrida 4 se hizo la reacción empleando una relación molar inicial de acrilonitrilo a metanol de 1:1.5, sin cambiar la proporción del catalizador, a la temperatura probada en la corrida 2. A partir de los datos obtenidos se pueden determinar los ordenes individuales para ambos reactivos.

Finalmente, en la corrida 5, la reacción se hizo en iguales condiciones que en la corrida 2, excepto que se usó el doble de la cantidad de resina, con objeto de estudiar el orden respecto a la concentración de catalizador.

Se decidió probar el funcionamiento de una resina del tipo base fuerte (amina cuaternaria) y otra del tipo base débil (amina terciaria), ambas de estructura macrorreticular; para catalizar la cianoetilación de metanol.

Las resinas de intercambio aniónico elegidas fueron Amberlyst A-26 y Amberlyst A-21 respectivamente, ambas proporcionadas por Rohm and Hass de México S. A.

III. 2. Descripción del sistema experimental.

La figura (3) es un esquema del equipo empleado en el estudio de la cinética de cianoetilación de metanol.

El equipo consiste en (1) un matraz de tres bocas, de 250 ml. Este lleva conectado a la boca central (2) un refrigerante en espiral, a modo de condensador a reflujo, para evitar pérdidas por evaporación de los reactivos durante el experimento. También consta de (3) un serpentín de cobre, introducido al matraz por una de las bocas laterales y sujeto por un tapón de hule forrado de teflón, cuyo objeto es el de moderar la temperatura de la mezcla reaccionante por medio de un flujo controlable de agua de enfriamiento. Finalmente, lleva insertado en la boca opuesta, otro tapón que sostiene (4) un termopar de hierro-constantan, el cual va conectado a (5) un termómetro digital, para medir la temperatura dentro del reactor. El mismo tapón sostiene una aguja larga a la cual se acopla (6) una jeringa de vidrio de 1 ml., con el fin de extraer muestras del contenido del reactor.

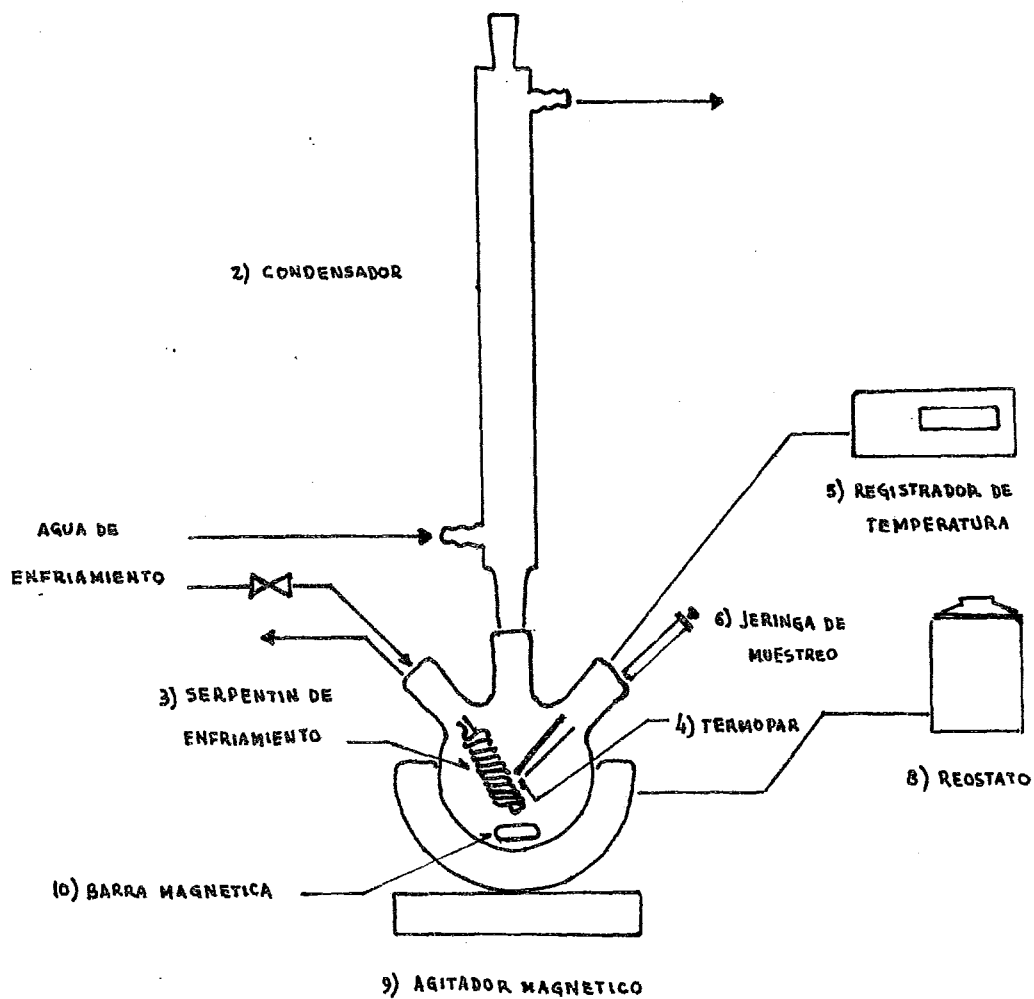


Figura (3). Esquema del equipo experimental.

En una etapa inicial, es necesario suministrar calor al reactor empleando (7) una canastilla eléctrica, controlada por (8) un reóstato; mientras que la agitación es proporcionada por (9) un agitador magnético a través de (10) una barra magnética forrada de teflón, dentro del reactor.

III. 3. Descripción del trabajo experimental.

El trabajo experimental consistió, en términos generales, en la toma de varias series de muestras de la mezcla de reacción, a intervalos de tiempo definidos, para su análisis químico. Esto se hizo con el fin de disponer de información para el estudio de la dependencia de la velocidad de reacción respecto a las concentraciones de las especies químicas involucradas, -- así como la influencia de otras variables termodinámicas.

A continuación se detalla el procedimiento seguido para obtener una serie de muestras, correspondiente a una corrida experimental.

- a) Instalación del equipo limpio y perfectamente seco, -- como se muestra en la figura (3).
- b) Introducción de la barra magnética dentro del reactor.
- c) Carga de los reactivos al reactor, por una de las bocas laterales, en la relación molar previamente establecida.
- d) Alimentación del agua de enfriamiento al condensador.
- e) Agitación y calentamiento del reactor para conseguir

una temperatura homogénea, ligeramente superior al valor deseado.

f) Suspensión del calentamiento y estabilización de la temperatura al valor deseado.

g) Toma de la muestra correspondiente al tiempo inicial. La muestra se introduce en un frasco pequeño con tapón y se almacena a baja temperatura para evitar cambios de composición -- por evaporación o por reacción química.

h) Introducción del catalizador (impregnado de metanol) por una de las bocas laterales, e iniciación de la cuenta de tiempo.

i) Control de la temperatura dentro del reactor, por operación manual de la válvula de control de flujo de agua al serpentín de enfriamiento; y, en caso de requerirse calentamiento, por acción de la canastilla de calentamiento.

El calor generado en el curso de la reacción no solo fué suficiente para compensar las pérdidas de calor hacia los alrededores, lo mismo que el calor latente y sensible de los vapores que llegan al condensador y regresan al reactor como líquido a menor temperatura, sino que además elevó la temperatura de la mezcla de reacción; por lo que, en principio, es posible hacer un buen control de temperatura actuando cuidadosamente sobre el control de agua de enfriamiento.

j) Toma de las muestras subsecuentes, en la forma indicada, a los tiempos establecidos. Todas las muestras se tomaron en la misma forma y se mantuvieron a baja temperatura hasta el momento de su análisis.

En el estudio de la cinética se usaron como reactivos me

tanol y acrilonitrilo puros (metanol absoluto y acrilonitrilo - grado polimerización). Además, el acrilonitrilo se destiló en el laboratorio para eliminar el estabilizador a la polimerización, así como el agua absorbida y el polímero de acrilonitrilo que pudo haberse formado. De esta forma, el contenido de impurezas en la mezcla permaneció inferior a su límite de detección en el análisis por cromatografía de gases.

Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases - GOW-MAC, con detector de conductividad térmica, empleando helio como acarreador y una columna de un metro de longitud y 1/8 " - de diámetro empacada con Porapak Q 80-100.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se ajustaron aproximadamente a los siguientes valores, para el análisis de las muestras y la construcción de las curvas de calibración.

Temperatura de la columna	170°C.
Temperatura del detector	164°C.
Temperatura del inyector	180°C.
Flujo de helio en la columna de referencia	45 cm ³ /min.
Flujo de helio en la columna analizadora	40 cm ³ /min.

(A las condiciones de temperatura y presión de los gases a la salida del cromatógrafo).

Los tiempos de retención de los componentes en la columna, a las condiciones de operación del cromatógrafo, permiten la introducción de tres inyecciones de cada muestra, seguida cada una, de la aparición de los cromatogramas de metanol y acrilonitrilo antes de la salida de los cromatogramas del producto, como se ilustra en la figura (4).

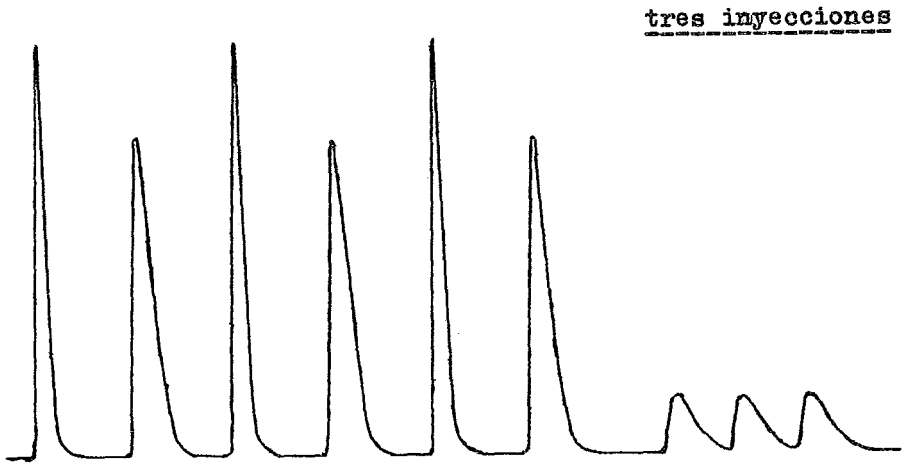
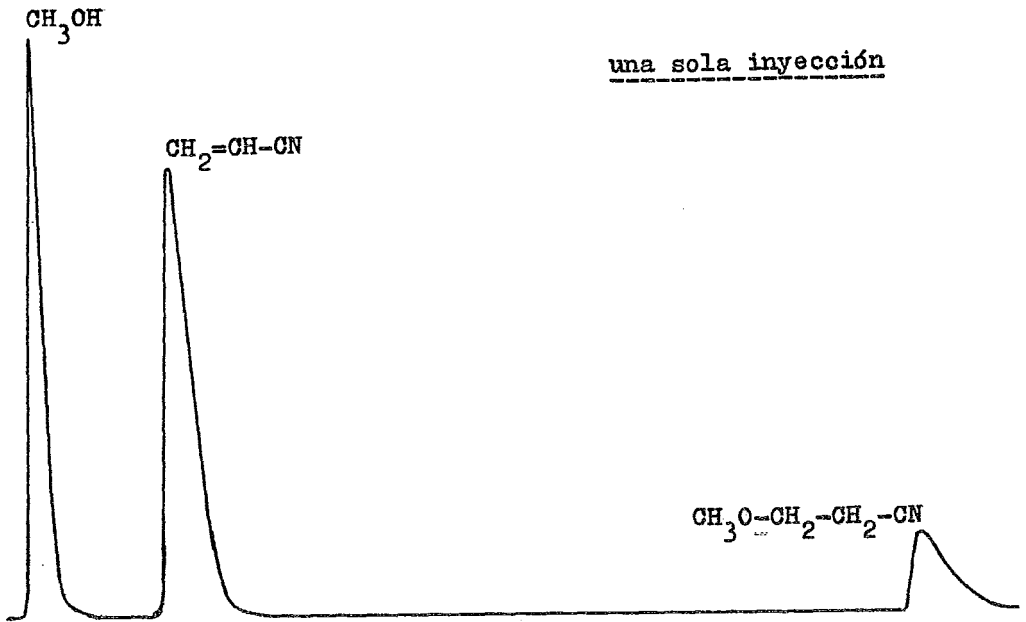


Figura (4). Dibujos a escala de los cromatogramas obtenidos.

A partir de los cromatogramas obtenidos, se deduce que no ocurre ninguna reacción además de la cianoetilación de metanol, por lo que el progreso de la reacción se relacionó al cambio de concentración de acrilonitrilo, en función del tiempo.

La inyección de las muestras líquidas al cromatógrafo, se hizo por triplicado, lo mismo que la medición de las áreas de los cromatogramas obtenidos, empleando un planímetro.

Se juzgó conveniente hacer la calibración absoluta del cromatógrafo, inyectando distintos volúmenes de diferentes mezclas acrilonitrilo-metanol, de composición conocida. El área de los cromatogramas obtenidos se graficó contra el contenido de acrilonitrilo en las mezclas inyectadas; es decir, la concentración de acrilonitrilo en la mezcla, en mgr. de acrilonitrilo -- por ml. de muestra.

Previamente a su uso como catalizador, las resinas se -- condicionaron como se indica a continuación.

La regeneración de la resina a la forma de base libre se hizo empacandola en una columna de vidrio, hasta un 60% de su altura total. Después del retrolavado, se hizo pasar durante media hora, una solución de NaOH al 5%, a un flujo de cinco volúmenes de lecho empacado por hora. Lavando finalmente la resina con agua destilada, hasta conseguir un efluente neutro.

El empleo de la resina como catalizador en el medio reaccionante, requirió el reemplazo del agua que empapaba la resina, por metanol. Esto se consiguió haciendo pasar un volumen de metanol igual a cuatro veces el volumen de lecho empacado, en el lapso de una hora.

Durante las pruebas preliminares del funcionamiento de cada resina como catalizador, se observó una actividad de la resina fuertemente básica, recién condicionada, considerablemente mayor que la correspondiente a la resina debilmente básica. Sin embargo, dicha actividad catalítica decreció rápidamente con el tiempo, notándose la probable descomposición de la resina empapada con metanol. Mientras que la resina debilmente básica no - mostró pérdida de actividad catalítica; ni impregnada de metanol, ni, aparentemente, después de su repetido uso como catalizador; demostrando buena resistencia térmica, a las temperaturas usadas en este trabajo.

Debido a esto, el estudio de la cinética se hizo únicamente para la anionita A-21, cuyas propiedades importantes se muestran en la tabla (5).

Tabla (5). Propiedades más importantes de la resina aniónica macrorreticular Amberlyst A-21.

Apariencia	Esferas rígidas, empapadas con agua.
Matriz	Estireno-divinilbenceno.
Grupo iónico activo	Amina terciaria.
Capacidad de empapamiento	45 a 53%
Capacidad de intercambio iónico	4.8 a 5.0 meq/gr. (seco) 1.5 a 1.7 meq/ml.
Densidad	0.6 a 0.7 gr/cm ³ .
Porosidad	35 a 45%
Diámetro promedio de poros	700 a 1,200 Å
Area específica	20 a 30 m ² /gr.
Tamaño efectivo	0.40 a 0.55 mm.
Sólidos	47 a 55%

C A P I T U L O I V

PRESENTACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

En la tabla (6) se presentan los resultados de concentración de acrilonitrilo a distintos tiempos, obtenidos en las cinco corridas realizadas.

Tabla (6). Resultados obtenidos de concentración de acrilonitrilo a distintos tiempos de reacción, en las corridas experimentales.

	corrida: #1	#2	#3	#4	#5
tiempo (min.)	concentración de acrilonitrilo (gr mol/lt.)				
0	9.64	9.72	9.89	7.96	9.19
5	9.31	---	9.19	7.39	8.67
10	8.76	8.59	8.27	7.02	7.76
15	---	---	7.53	---	---
20	8.08	7.66	6.87	6.40	6.56
30	7.72	7.20	6.23	5.66	5.46
45	7.10	6.13	5.39	4.69	4.46
60	6.35	5.50	---	4.35	3.59

Los datos de concentración contra tiempo obtenidos en las corridas 1, 2 y 3, aparecen graficados en la figura (5). Estos datos se usaron para construir gráficas del inverso de la concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, obteniéndose rectas de pendiente igual al valor de la constante específica de velocidad de reacción, que se ajustaron a una expresión integrada de velocidad de reacción, de segundo orden global, -- del tipo:

$$\frac{1}{[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]} - \frac{1}{[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]_0} = k_2 t$$

correspondiente a una reacción simple, irreversible, de estequiometría uno a uno, en que la relación molar de ambos reactivos es igual a la estequiometría.

Las curvas mencionadas se muestran en la figura (6).

A partir de los datos de concentración de la corrida 4, se construyó la gráfica de $\ln \left(\frac{[\text{CH}_2=\text{CH-CN}]_0}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0} \right)$ contra el tiempo de reacción, representada en la figura (7). Se trata de una recta de pendiente $([\text{CH}_2=\text{CH-CN}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}]_0) k_2$, que arrojó un valor de constante de velocidad de reacción muy similar al obtenido, a la misma temperatura, para una relación equimolar de reactivos.

En la figura (8) se pueden comparar las curvas de concentración contra tiempo, correspondientes a las corridas 2 y 4.

Aplicando a los datos de la corrida 5 el mismo tratamiento que a los de la corrida 2, se encuentra un valor de la constante de velocidad, para 2% de catalizador, cercano al doble --

del valor encontrado para 1% de catalizador. En la figura (9) - se muestra la gráfica del inverso de la concentración de acrílo nitrilo en función del tiempo, mientras que en la figura (10) - se presentan las curvas de concentración contra tiempo, correspondientes a las corridas 2 y 5.

Cabe mencionar que una parte de las esferas de resina se pulverizaron por el choque continuo contra el serpentín de enfriamiento, a causa de la agitación. El hecho de que no se apreciara ninguna diferencia debida al cambio de tamaño de las partículas, nos conduce a concluir que no existen resistencias difusionales en el seno del catalizador.

En la tabla (6) se pueden comparar los valores de las constantes de velocidad de reacción obtenidos en cada una de las corridas. En los resultados se incluye el intervalo de confianza correspondiente, a un nivel de significancia del 95%. La precisión promedio con que se expresan los resultados es del 9%.

Tabla (6). Valores obtenidos de constante de velocidad de reacción, en las distintas corridas.

corrida	T (°C.)	% peso de resina	k (lt/gr mol min.)
1	35	1.0	$(8.66 \pm 0.86) \times 10^{-4}$
2	40	1.0	$(13.12 \pm 0.98) \times 10^{-4}$
3	45	1.0	$(19.18 \pm 2.48) \times 10^{-4}$
4	40	1.0	$(11.31 \pm 0.72) \times 10^{-4}$
5	40	2.0	$(28.31 \pm 2.79) \times 10^{-4}$

La precisión con la que se expresan los valores de constante de velocidad está limitada por la incertidumbre sobre las concentraciones de acrilonitrilo determinadas experimentalmente, dicha incertidumbre se debe principalmente a:

1) El error en las medidas de volúmen de acrilonitrilo y de metanol, al preparar las mezclas patrón.

2) La desviación estandar de los volúmenes de muestra inyectada al cromatógrafo. La inyección de las mezclas patrón, -- así como la de las muestras, se hizo por triplicado para minimizar esta causa de error.

3) La falta de reproducibilidad de las condiciones del -- cromatógrafo, ya que no se hizo la calibración correspondiente a las condiciones precisas del análisis de cada conjunto de muestras, sino que se hicieron dos pares de curvas de calibración (en distintas circunstancias), cuyos puntos se usaron para estimar un único par de curvas de calibración (a dos atenuaciones -- diferentes). ~~Ambas series~~ caracterizadas por un coeficiente de correlación mayor a 0.9.

Se notará que hemos llamado constante de velocidad al -- producto de la constante específica de velocidad de reacción -- por el porcentaje de catalizador, respecto al peso total de reactivos. Por esta razón, los valores de constante de velocidad adolecen de alguna incertidumbre debida a la variación del grado de empapamiento de la resina por evaporación del metanol, durante las operaciones implicadas en la pesada del catalizador. Bajo estas circunstancias, ni la exactitud ni la precisión del peso de catalizador son las mejores, a pesar de haberse hecho -- en una balanza analítica. Se estima que el error máximo en el peso de catalizador es de $\pm 5\%$.

La figura (11) representa la variación del logaritmo de la constante de velocidad en función del inverso de la temperatura absoluta, para las corridas 1, 2 y 3. De la pendiente de la recta obtenida, se estima el valor de la energía de activación para la reacción estudiada, de 15.8 ± 3.6 Kcal/mol., y un valor de factor preexponencial de $10^{8.16 \pm 2.53}$; ambos resultados se expresan junto con sus intervalos de confianza, a un nivel de significancia del 90%.

La precisión con que se expresan estos resultados es pobre debido, por una parte, a la incertidumbre sobre los valores de la constante de velocidad, pero principalmente a causa del reducido número de pares de valores ($\ln k$, $1/T$) empleados para estimar la recta de regresión y los intervalos de confianza sobre los valores de ordenada al origen y de coeficiente de regresión.

En resumen: se observó que la variación de la concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, se puede describir con una expresión de velocidad de reacción de segundo orden global, de primer orden respecto a la concentración de metanol, lo mismo que respecto a la concentración de acrilonitrilo. Se encontró también que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la masa del catalizador, cuando esta representa un pequeño porcentaje de la cantidad total de reactivos, al inicio de la reacción. Es decir que:

$$-\frac{d[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}]}{dt} = k'_2 w_c [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}] [\text{CH}_3\text{OH}]$$

donde w_c es el porcentaje en peso de la resina saturada en metanol, respecto al peso total de reactivos.

Entonces, la expresión de velocidad de reacción que mejor se ajusta a los datos experimentales, en las condiciones estudiadas, es:

$$R = 10^{8.16 \pm 2.53} \exp \left[- \frac{7960 \pm 1830}{T} \right] [\text{CH}_2=\text{CH-CN}] [\text{CH}_3\text{OH}] w_c .$$

expresada en unidades de gr mol/lt min.

Las concentraciones se expresan en gr mol/lt., la temperatura en $^{\circ}\text{K}$, y la masa de catalizador como un porcentaje del peso total de reactivos, al inicio de la reacción. Los intervalos de confianza sobre la potencia decimal del factor preexponencial y el valor de la energía de activación entre la constante de los gases ideales, corresponden a un nivel de significancia del 90%.

Figura (9). Curvas de concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, a distintas temperaturas (35° , 40° y 45°C). Ambas con la misma masa de catalizador y una relación molar inicial de metanol a acrilonitrilo de 2 a 1.

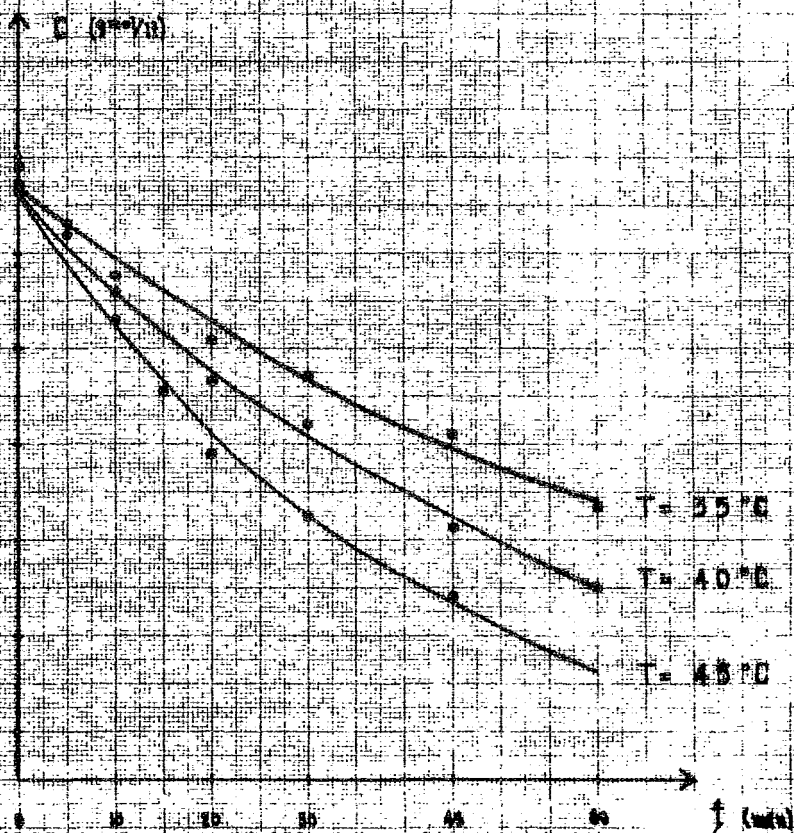


Figura (6). Curvas del inverso de la concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, correspondientes a los datos graficados en la figura (5).

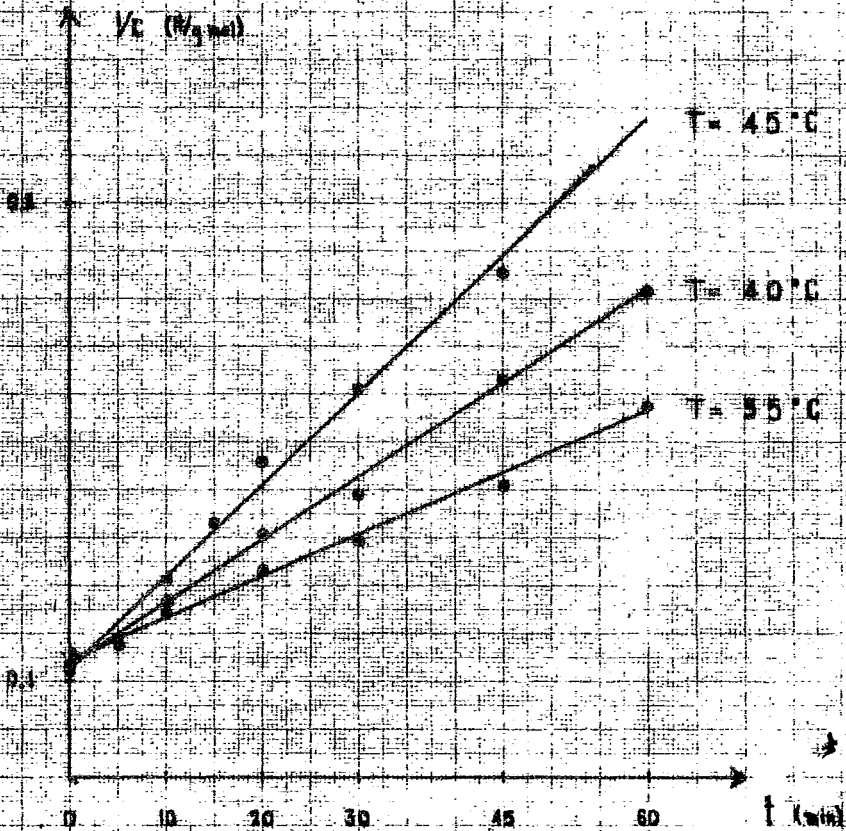


Figura (7). Curva de la variación del logaritmo de la relación de concentraciones de acrilonitrilo a metanol, en función del tiempo, para una relación molar de metanol a acrilonitrilo de 1 a 1.4. Con 1% en peso de catalizador y a 40°C.

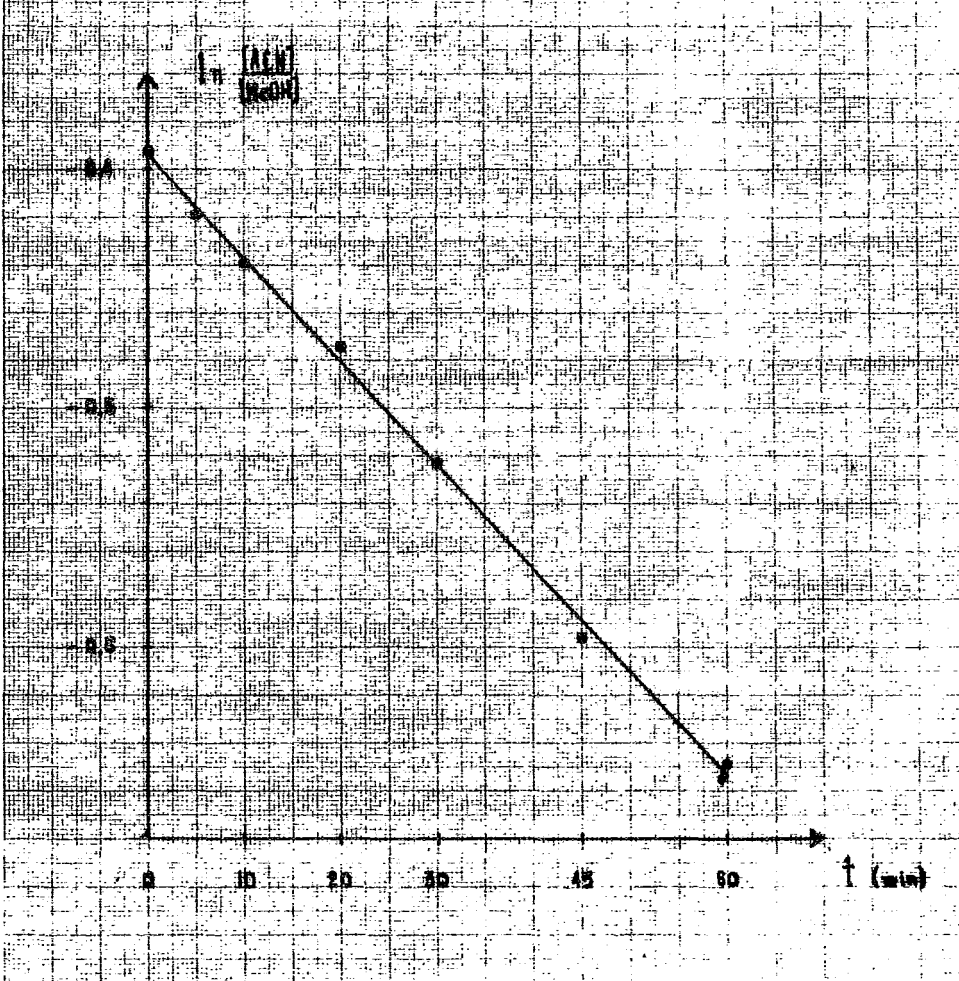


Figura (8). Curvas de concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, para distintas relaciones molares iniciales de metanol a acrilonitrilo. Ambas son 15 en peso de catalizador y a 50°C.

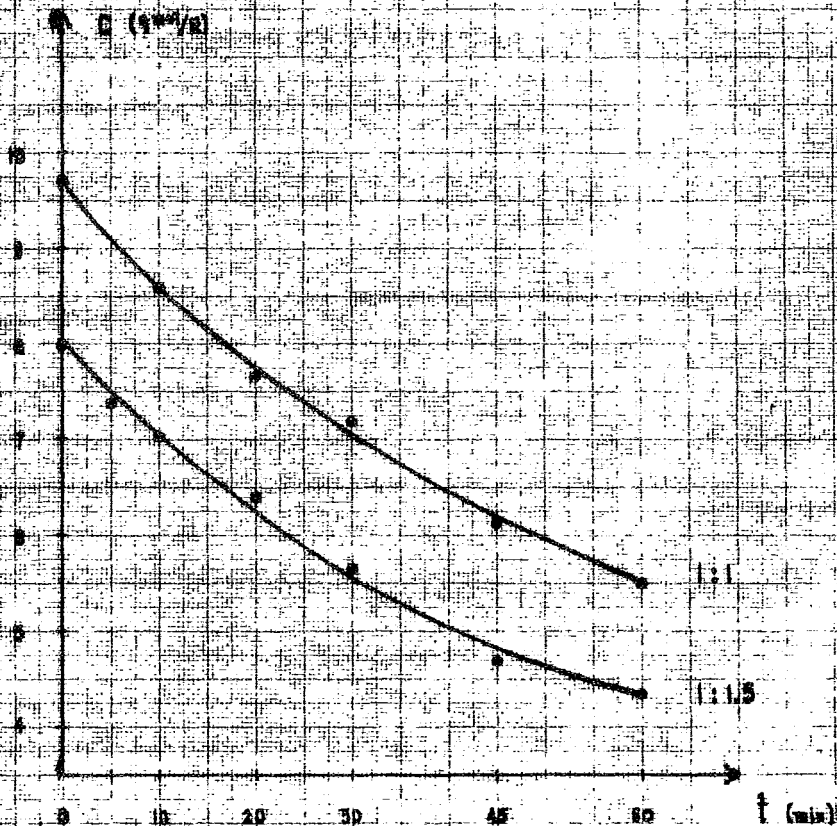


Figura (9). Deriva del inverso de la concentración de metilnitrilo en función del tiempo, correspondientes a los datos que aparecen graficados en la figura (10).

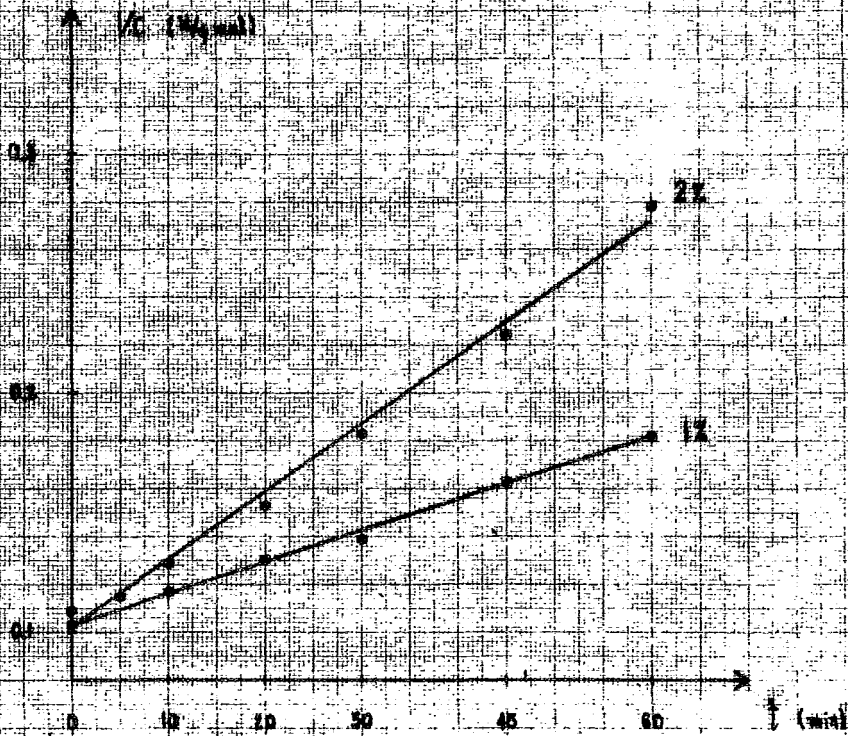


Figura (9). Curvas del inverso de la concentración de mercuritrilo en función del tiempo, correspondientes a los datos que aparecen graficados en la figura (10).

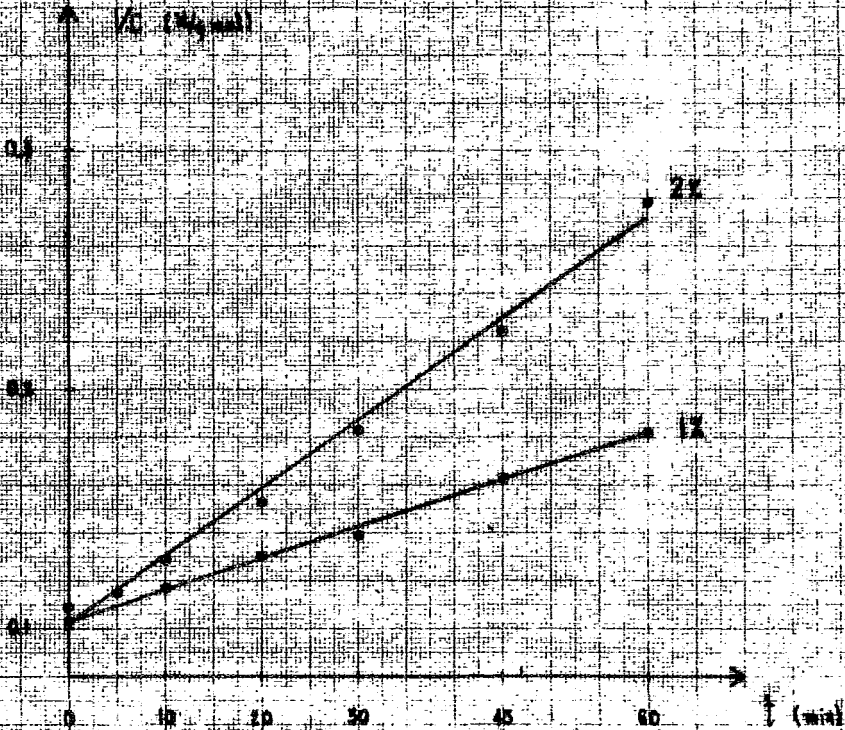


Figura (19). Curvas de concentración de acrilonitrilo en función del tiempo, empleando diferentes cantidades de catalizador. Agua a una velocidad molar total de reactivos de $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$.

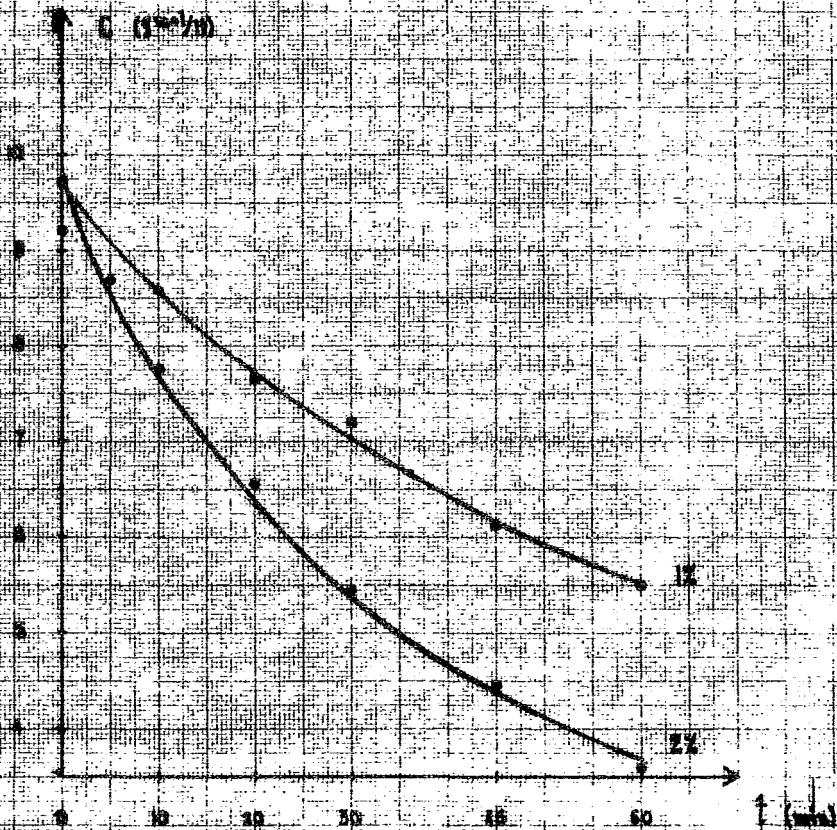
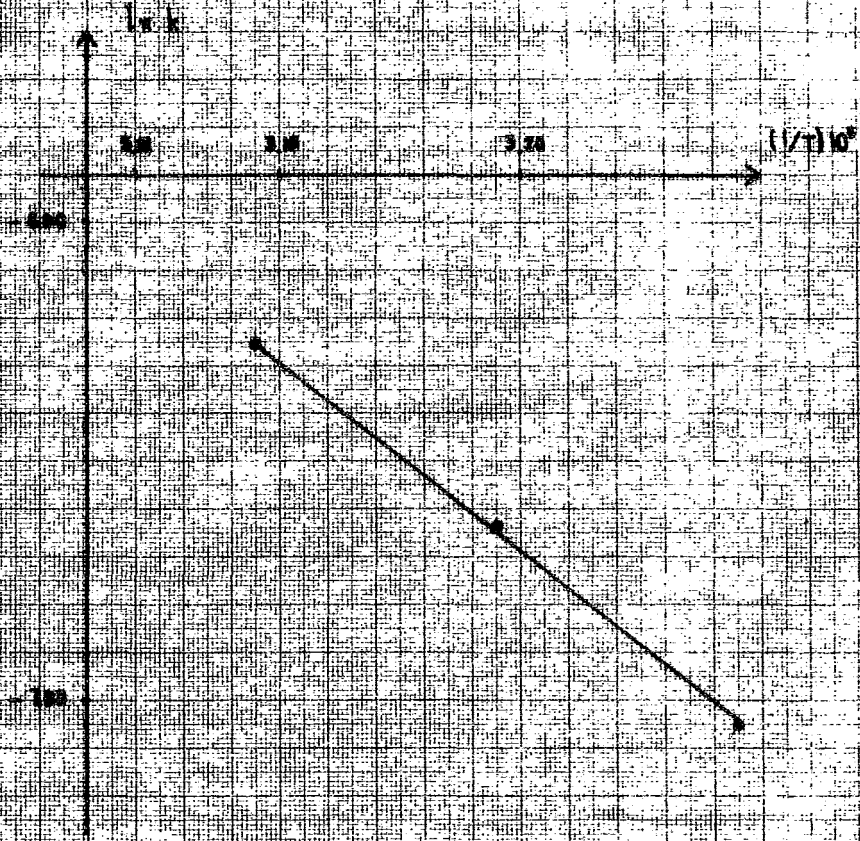


Figura (11). Gráfico de Arrhenius para los valores de constantes de velocidad de reacción obtenidos de los curvas de la figura (10).



C A P I T U L O V

CONCLUSIONES.

La producción de butadieno en nuestro país, se basa actualmente en su recuperación, por destilación extractiva, de la fracción C₄ de hidrocarburos obtenida, en su mayor parte, por craqueo catalítico de naftas y gasóleo. Contemos con una sola planta en operación, en la refinería de Ciudad Madero, cuya producción anual desde su arranque ha estado por debajo de la capacidad instalada que es de 55,000 ton/año. En la tabla (7) se da la producción anual de butadieno, así como las importaciones de este producto desde el inicio de la operación de la planta.

Tabla (7). Producción e importaciones de butadieno en nuestro país.

Año	Producción (ton/año)	Importaciones (ton/año)
1975	22 000	3 300
1976	18 600	27 400
1977	23 300	18 500
1978	18 300	39 600
1979	17 300	34 300

El proceso de destilación extractiva de hidrocarburos para la purificación de butadieno, que emplea acetonitrilo como disolvente representa una mejora del proceso que utiliza furfural, ya que por ser más selectivo, el primero no requiere la separación previa de la corriente de hidrocarburos y permite procesar una mayor cantidad de ella; sin embargo, se requiere el lavado con agua, tanto del refinado como del producto para reducir su contenido de acetonitrilo al nivel de trazas.

El uso de beta-Metoxipropionitrilo como disolvente, representa una mejora aún más ventajosa del proceso que emplea furfural, ya que conduce a un proceso más simple y permite duplicar la producción de butadieno en una planta diseñada originalmente para furfural sin necesidad de hacer cambios importantes en los equipos. A un gasto volumétrico de disolvente de 37 500 gal/hr. y una alimentación de hidrocarburos con un contenido de 40% de butadieno, el uso de beta-MOPN, a una relación de disolvente a hidrocarburos de 5 : 1, permite la producción de unos 200 millones de lb/año (8320 hrs.), lo que representa unos 100 millones de lb/año más que la capacidad del mismo extractor con furfural, trabajando a una relación de 12 : 1.

El beta-MOPN se usa ya a escala comercial, con buenos resultados, para la recuperación de butadieno por destilación extractiva de la fracción C_4 de hidrocarburos en el complejo industrial "Monsanto Chocolate Bayou" en Texas.

El inconveniente de proponer el uso de beta-MOPN en plantas futuras de purificación de butadieno, es que no se produce

en el país, por lo que sería necesario importarlo. Sin embargo, el acetónitrilo presenta el mismo inconveniente ya que, aunque este disolvente se produce en México en cantidad suficiente para satisfacer los requerimientos de la planta de Ciudad Madero, la calidad del disolvente no permite su uso en el proceso de -- destilación extractiva, por lo que se importan de los Estados -- Unidos aproximadamente 35 toneladas mensuales.

La producción de beta-MOPN por cianoetilación de metanol en fase líquida, se puede llevar a cabo bajo condiciones muy -- sencillas de temperatura y presión, en un reactor provisto de -- enfriamiento. La reacción química puede completarse en un lapso de tiempo que va desde unos minutos hasta un par de horas, de-- pendiendo de las condiciones de reacción y, principalmente, del tipo y la cantidad de catalizador empleado. En este caso, la ve locidad de reacción más conveniente es aquella que minimice el tiempo de residencia en el reactor y por ello, sus dimensiones; pero que a la vez permita la disipación de calor del sistema -- con una rapidez que pueda competir con la generación de calor, con el objeto de mantener el nivel de temperatura deseado y evi tar, por una parte el inconveniente de la elevación de la tempe ratura del sistema al valor de las temperaturas de ebullición -- de los reactivos (poco menos de 70°C.), y por la otra, el dañar irreversiblemente el catalizador cuya máxima temperatura de ope ración, por períodos de tiempo prolongados, es de 70°C.

Las resinas aniónicas del tipo amina primaria y secunda- ria son inadecuadas para catalizar la reacción, ya que la amina misma es susceptible a cianoetilarse. También se descarta la po sibilidad de usar resinas del tipo amina cuaternaria por ser in

estables químicamente en las condiciones de su uso.

Se probó la utilidad de las resinas macrorreticulares -- del tipo amina terciaria para catalizar la cianoetilación de metanol a temperaturas moderadas (menores a 60°C.), mostrando buena resistencia química pero poca resistencia mecánica.

La reacción se puede llevar a cabo en un proceso contí--nuo, ya sea en un reactor empacado o en un reactor agitado ope--rando en forma continua; pero también puede hacerse por lotes, en un reactor agitado.

Tomando el consumo actual de acetonitrilo como base para estimar la producción de beta-MOPN (digamos 30 ton/mes). En un proceso continuo se requeriría un reactor diseñado para produ--cir unos 50 Kg/hr. del disolvente; es decir, un equipo demasia--do pequeño. En un proceso por lotes, la producción diaria sería de 15 ton., lo que requeriría un reactor de unos 4 m³. de capa--cidad y el uso de 20 a 100 Kg. de resina. Dicho reactor podría ser del tipo enchaquetado para evitar la ruptura de las partícu--las de catalizador al chocar contra algún dispositivo de enfria--miento en el interior del reactor. Por la misma razón, pudiera ser conveniente usar una bomba para agitar por medio de la re--circulación de la mezcla de reacción, en vez de una propela.

Respecto a la purificación del disolvente, la cual con--sistiría en retirar del producto los reactivos no convertidos, puede llevarse a cabo en una torre de destilación de muy pocos platos debido a la gran diferencia de volatilidades entre el --producto y los reactivos, ya que el beta-MOPN tiene una tempera--tura normal de ebullición de 160°C. en contraste con las de me--tanol y acrilonitrilo que son 65°C. y 78°C. respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Kirk-Othmer
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.
Segunda edición. Volúmen 3.
Interscience Publishers.
- 2) Sheets, M.R., Marchello, J.M.
Petroleum Refiner (1963) 42, 99.
- 3) Doring, C.
Z. Chem. (1961) 1, 347.
- 4) Tassios, D.P.
Hydroc. Process. Petrol. Refiner (1970) 49, 7, 114.
- 5) G.D. Davis, E.C. Makin, Jr., and C.H. Middlebrooks
Refining Petroleum for Chemicals.
Advances in Chemistry Series 97
American Chemical Society. Washington, D.C. 1970.
- 6) George D. Davis and E.C. Makin Jr.
I. and E.C. Process Design and Development.
vol. 8 No. 4 588-592 (1969).
- 7) Buell, C.K., Boatright, R.G.
Ind. Eng. Chem. (1947) 39, 695.
- 8) Ben-Ami Feit and Albert Zilka
J. Org. Chem. (1963) 28, 406.
- 9) M. J. Astle and R.W. Etherington
Ind. Eng. Chem. (1952) 44, 2871.
- 10) S.D. Mekhtiev, Z.S. Mamedov, O.A. Nariamanbekov
Azreb. Kim. Zh. (1966) 3, 29.

- 11) Dimitrios P. Tassios
Extractive and Azeotropic Distillation.
Advances in Chemistry Series 99
American Chemical Society. Washington, D.C. 1972.

- 12) Irwin Miller y John E. Freund
Probability and Statistics for Engineers
Prentice - Hall 1965.