



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Preparación del Acetato del Eter Etilico del
Etilenglicol Mediante el Empleo de un
Catalizador Sólido**

T E S I S

Que Para Obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

Miguel Angel Navarro Lara

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

| | |
|---------------|-------------------------|
| PRESIDENTE | MARTIN HERNANDEZ LUNA |
| VOCAL | JORGE RAMIREZ SOLIS |
| SECRETARIO | CARITINO MORENO PADILLA |
| 1er. SUPLENTE | SERGIO TREJO MARTINEZ |
| 2o. SUPLENTE | GENOVEVO SILVA PICHARDO |

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

LABORATORIO DE INGENIERIA QUIMICA D.E.S.

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

MIGUEL ANGEL LEVARIO LARA

ASESOR:

MARTIN HERNANDEZ LUNA



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

A LA MEMORIA DE MIS PADRES

José Levario N.

y

Tomasa Lara Vda. de L.

Con cariño y agradecimiento
por su esfuerzo realizado
al proporcionarme educación.

A LA MEMORIA DE MI HERMANO

José Levario Lara

Por que su vida fué un ejemplo
de lealtad, rectitud e integridad.

A MIS HERMANOS

Teresa, Isidro, Josefina,
Rosa, Dolores, Irene,
Roólfo y Ma. Elena.

Por su compañía y comprensión.

Con un cariño especial
a mis tías.

María González Vda. de A.

y

Carmela Ruiz Vda. de R.

I N D I C E

| | Pag. |
|---|------|
| INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO I DESCRIPCION DEL PROCESO INDUSTRIAL | |
| I.1.- Proceso de esterificación directa | 3 |
| I.2.- Proceso de transesterificación | 4 |
| CAPITULO II EMPLEO DE RESINAS DE CARACTER ACIDO | |
| II.1.- Estructura de las resinas y sus propiedades catalíticas | 10 |
| II.2.- Mecanismo de las resinas catalíticas | 15 |
| II.3.- Selectividad y eficiencia catalítica de las resinas | 18 |
| II.4.- Tipos de resinas de intercambio iónico de carácter ácido | 19 |
| II.5.- Estabilidad de las resinas catalíticas de intercambio iónico | 20 |
| II.6.- Ventajas y desventajas de las resinas catalíticas | 21 |
| II.7.- Aplicaciones de las resinas catalíticas | 23 |
| CAPITULO III DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA INSTALACION | |
| III.1.- Diseño de la instalación | 25 |

I N D I C E

| | Pag. |
|---|------|
| INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO I DESCRIPCION DEL PROCESO INDUSTRIAL | |
| I.1.- Proceso de esterificación directa | 3 |
| I.2.- Proceso de transesterificación | 4 |
| CAPITULO II EMPLEO DE RESINAS DE CARACTER ACIDO | |
| II.1.- Estructura de las resinas y sus propiedades catalíticas | 10 |
| II.2.- Mecanismo de las resinas catalíticas | 15 |
| II.3.- Selectividad y eficiencia catalítica de las resinas | 18 |
| II.4.- Tipos de resinas de intercambio iónico de carácter ácido | 19 |
| II.5.- Estabilidad de las resinas catalíticas de intercambio iónico | 20 |
| II.6.- Ventajas y desventajas de las resinas catalíticas | 21 |
| II.7.- Aplicaciones de las resinas catalíticas | 23 |
| CAPITULO III DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA INSTALACION | |
| III.1.- Diseño de la instalación | 25 |

| | | |
|--------------|--|----|
| | III.2.- Diseño y construcción de la unidad de reacción | 25 |
| | III.3.- Diseño y construcción de la sección de rectificación | 28 |
| | III.4.- Diseño y construcción del condensador y del tanque colector de ligeros | 28 |
| | III.5.- Método de análisis | 30 |
| CAPITULO IV | EXPERIMENTACION Y RESULTADOS | |
| | IV.1.- Carga de catalizador y reactivos al reactor | 35 |
| | IV.2.- Descripción de la operación de la instalación | 36 |
| | IV.3.- Reacción sin catalizador | 38 |
| | IV.4.- Resultados de la primera corrida con catalizador | 39 |
| | IV.5.- Resultados de la segunda corrida con catalizador | 42 |
| | IV.6.- Resultados de la tercera corrida con catalizador | 45 |
| CAPITULO V | CONCLUSIONES | 49 |
| APENDICE A | PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS | |
| | Propiedades físicas y termodinamicas | 53 |
| | Cálculo de la constante de equilibrio químico | 56 |
| APENDICE B | BALANCE DE MATERIA | 62 |
| NOMENCLATURA | | 69 |
| BIBLIOGRAFIA | | 72 |

INTRODUCCION

El objetivo que se persigue al desarrollar esta tesis, es el de preparar el acetato del éter etílico del etilenglicol (acetato de cellosolve) en base a un proceso de transesterificación, a partir del éter etílico del etilenglicol (cellosolve) y acetato de etilo, mediante el empleo de un catalizador sólido.

Se estudia el empleo de las resinas de carácter ácido en catálisis, se describe el mecanismo de operación de las resinas como catalizadores y se listan las propiedades catalíticas de estas. De las resinas macroreticulares, se seleccionó la AMBERLYST 15 como catalizador para la reacción de transesterificación dadas las propiedades catalíticas que presenta en las reacciones de esterificación.

La reacción fué llevada a cabo en fase líquida, para lo cual se empleó un reactor tipo intermitente construido de acero al carbón, el cual está provisto de una sección de rectificación, con el fin de rectificar los vapores generados debido a la temperatura de operación. La variación de concentración con respecto al tiempo en el reactor fué seguida por el análisis cromatográfico de muestras obtenidas a ciertos intervalos de tiempo.

Una vez en condiciones cercanas al equilibrio químico, el etanol se extrajo de la torre de destilación con el fin de desplazar el equilibrio químico hacia la formación de una mayor cantidad de productos.

El empleo de la resina AMBERLYST 15 como catalizador dio como resultado la obtención de una conversión de cellosolve a acetato de cellosolve de 52 %, en un tiempo de 11.05 hrs. y con condiciones de operación de 120° C y una presión manométrica de 1.9 kg/cm² (en comparación con la conversión y condiciones de operación del proceso de Johnson y Howard (1)).

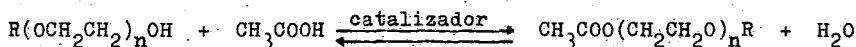
C A P I T U L O I

DESCRIPCION DEL PROCESO INDUSTRIAL.

El objetivo de este capítulo es el de establecer los procesos mediante los cuales los acetatos de los éteres del etilenglicol son obtenidos, en especial el acetato del éter etílico del etilenglicol. El interés de este producto radica en sus importantes aplicaciones como solvente en pinturas, nitrocelulosa, resinas, así como en formulación de lacas, adhesivos, plastificantes, etc.

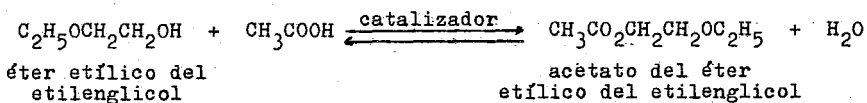
I.1.- PROCESO DE ESTERIFICACION DIRECTA.

Los primeros métodos de preparación de los acetatos de los éteres del etilenglicol estaban basados en una reacción de esterificación directa de un éter glicólico con ácido acético:



en donde R es un grupo alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n toma los valores de 1 ó 2.

El catalizador utilizado es catalizador de esterificación de carácter ácido, tal como el ácido sulfúrico. Así, para la preparación del acetato del éter etílico del etilenglicol la reacción procedía en la forma siguiente:



La etapa siguiente a la de reacción en este proceso consistía en neutralizar tanto el ácido que no había reaccionado como el catalizador. Posteriormente había una etapa de purificación, la cual resultaba complicada debido a la formación de azeótropos entre el agua y el éter glicólico (agua y

éter etílico del etilenglicol forman un azeótropo de punto de ebullición 92.2 °C y composición 60 % en peso de agua), así como el azeótropo formado entre agua y acetato del éter etílico del etilenglicol.

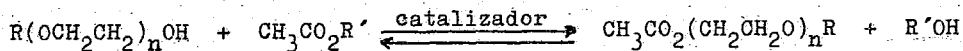
El proceso descrito (1) posee varias desventajas, las cuales se citan a continuación:

- 1.- Las etapas de purificación resultan complicadas y costosas, debido a la formación de azeótropos.
- 2.- Las etapas de purificación se complican debido a la completa miscibilidad de ácido acético con agua y la relativa solubilidad de los éteres glicólicos y los acetatos de los éteres glicólicos en agua.
- 3.- El equipo utilizado debe construirse de materiales resistentes al ácido acético, tales como acero inoxidable o acero recubierto de vidrio.

La principal desventaja de este proceso está en la baja pureza obtenida en los productos.

I.2.- PROCESO DE TRANSESTERIFICACION.

La necesidad de obtener una mayor pureza, así como de obtener productos libres de agua, llevó al desarrollo de un nuevo proceso en la preparación de acetatos de los éteres del etilenglicol, basado en una reacción de alcoholisis o transesterificación (2):

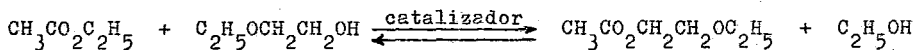


en donde R y R' representan el mismo o diferente radical alifático saturado con un rango de uno a cuatro átomos de carbono y n toma los valores uno o dos.

El catalizador empleado puede ser un alcóxido de aluminio, un alcóxido de titanio o una sal organometálica, dependiendo de cada síntesis en particular. La parte alquímica del catalizador metal-alcóxido se prefiere sea el mismo radical del acetato que se va a transesterificar.

Una relación de la alimentación total de 1 a 3 moles de acetato de alquilo por mol de éter del etilenglicol, una temperatura en el rango de 150 °C a 225 °C y la destilación simple del alcohol producido con respecto al acetato del éter del etilenglicol, forzan el equilibrio de la reacción en el sentido de formación de productos.

El acetato del éter etílico del etilenglicol (acetato de cellosolve) es obtenido mediante el proceso de transesterificación desarrollado por Johnson y Howard (1) a partir de acetato de etilo y el éter etílico del etilenglicol (cellosolve):



El catalizador utilizado es etóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OEt})_3$ (3,4,5).

Las condiciones de operación y el proceso mismo pueden ser mejor comprendidos observando la figura I.1, en la cual se ilustra el proceso continuo; en el tanque de alimentación 6, son mezclados una corriente fresca de éter etílico del etilenglicol 1, una corriente fresca de acetato de etilo 2, una solución catalítica de etóxido de aluminio y acetato de

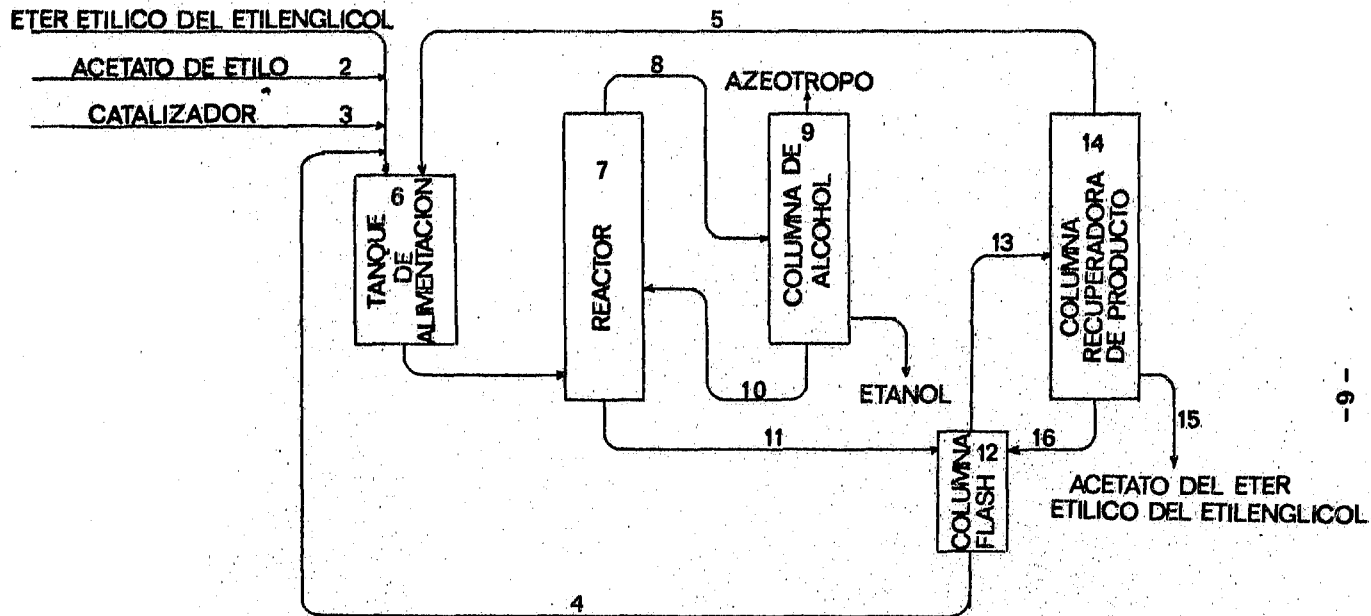


FIG. I-1 PROCESO DE TRANSESTERIFICACION EN LA OBTENCION DEL ACETATO DEL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL

etilo 3, una corriente de recirculación de catalizador 4 y una corriente de recirculación de producto 5. La alimentación fresca de reactivos y catalizador es ajustada con las corrientes recirculadas de tal manera que la alimentación total al reactor, corriente 7, sea en la relación de 1.75 moles de acetato de etilo por mol de éter etílico del etilenglicol y una concentración de óxido de aluminio de 1 % basada en el peso total de la alimentación al reactor.

El reactor consiste de una columna de destilación simple, las temperaturas promedio a lo largo de la columna son 133 °C en la parte superior, 148 °C en la parte media, 195 °C en la base de calentamiento. La presión promedio dentro de la columna es de 90 psia. El tiempo de residencia es de 3 horas con una conversión de 82 % de éter etílico del etilenglicol a acetato.

El producto retirado en la parte superior de la columna, corriente 8, es un azeótropo de composición 57 % de alcohol etílico y 43 % de acetato de etilo. Para separar el acetato de etilo del alcohol en esta corriente es necesario llevar a cabo una destilación, columna de purificación de alcohol etílico 9, a una presión reducida de 300 mm. de Hg, dado que las temperaturas de ebullición de estos compuestos convergen a presiones mayores. El producto obtenido en la parte superior de esta columna es un azeótropo de composición 23-31 % de alcohol etílico y el resto es acetato de etilo; este azeótropo es recirculado al reactor por medio de la corriente (17). El etanol es extraído en forma de vapor de una sección próxima a la parte inferior de la columna, mientras que los fondos son recirculados al reactor por medio de la corriente 10. La distribución promedio de temperaturas en esta columna es; 69 °C en la parte superior, 72 °C en la parte media y 78 °C en la base.

La corriente de fondos del reactor 11, que es una mezcla de acetato del éter etílico del etilenglicol, catalizador y material alimentado que no ha reaccionado, es alimentada a una columna de destilación flash 12. La temperatura promedio en la parte superior de la columna es 141 °C, en la parte media 156 °C y en la base 160 °C, con esta distribución de temperaturas dentro de la columna es posible destilar el acetato del éter etílico del etilenglicol y el catalizador a la presión de 1 atm. La corriente de fondos 4 de la columna de destilación flash comprende la recirculación de catalizador al tanque de alimentación 6.

La corriente superior 13 de la columna flash es alimentada a una columna recuperadora de producto 14. La distribución de temperaturas a lo largo de esta columna es; 80 °C en la parte superior, 136 °C en la parte media y 160 °C en la base de la columna. La presión de operación es de 1 atmósfera. La corriente superior 5 de esta columna recuperadora de producto consiste de alcohol etílico, acetato de etilo y éter etílico del etilenglicol, esta corriente es recirculada al tanque de alimentación 6.

El producto, acetato del éter etílico del etilenglicol es retirado, corriente 15, en forma de vapor de una sección muy cercana al fondo de la columna. El líquido residual es recirculado mediante la corriente 16 a la columna flash 12.

El acetato del éter etílico del etilenglicol es obtenido con una pureza de 99.5 a 99.9 %. El rendimiento de éter etílico del etilenglicol a acetato del éter etílico del etilenglicol es 97.5 %.

En ésta tesis el proceso descrito se ha modificado empleando como catalizador a la resina AMBERLYST 15 por sus propiedades catalíticas en las reacciones de esterificación.

C A P I T U L O I I

EMPLEO DE RESINAS DE CARACTER ACIDO

En este capítulo se trata el empleo de las resinas de carácter ácido enfocado al área de la química llamada catálisis, Así mismo se da preferencia al estudio de las resinas poliméricas, por ser éstas las de mayor empleo actual dentro de la industria.

II.1.- ESTRUCTURA DE LAS RESINAS Y SUS PROPIEDADES CATALITICAS

Las resinas son polímeros de red espacial con enlaces transversales, lo que les da una estructura tridimensional(2). La sulfonación de estas resinas da lugar a la síntesis de macromoléculas cambiadoras de iones de estructura conocida y controlable (6). Adam y Holmes han obtenido resinas de condensación del tipo fenol-formol, sin embargo la solubilidad de éstas es apreciable en solventes orgánicos. D'Allelio preparó en 1942 resinas cambiadoras de iones de carácter vinílico las cuales resultaron ser resistentes a los disolventes, de fácil manejo y con una gran capacidad de cambio iónico. Estas propiedades que presentan las resinas facilitaron su creciente empleo como catalizadores, en reacciones que se catalizan normalmente por ácidos o bases.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas como catalizadores pueden ser intercambiadores de cationes del grupo del ácido sulfónico ($-SO_3H$) en la forma de protones ó bien pueden ser intercambiadores de aniones en la forma de hidróxido.

Las resinas más utilizadas en el área de catálisis son las de poliestireno; éstas son preparadas a partir de estireno utilizando como agente reticulante divinilbenceno. La mezcla de monómeros es polimerizada en suspensión acuosa, adi-

cionando un estabilizador y un catalizador; la resina resultante es una esfera pequeña la cual recibe el nombre de matriz (Fig. II.1); el tamaño de esta esfera se encuentra entre 100 y 500 micras. Una vez efectuada la polimerización se introduce el grupo iónico.

El contenido de divinilbenceno y la concentración de ácido o base por unidad de volumen varía para cada resina, como se muestra en la tabla I y II. Esto da flexibilidad en la selección de una resina para cada reacción.

Las resinas pueden ser clasificadas en base a su estructura en resinas Gelulares y en resinas Macroreticulares.

Catalizadores Gelulares intercambiadores de iones.- Estos catalizadores son esféricos transparentes y rígidos cuya matriz está constituida por una estructura homogénea y continua de cadenas de poliestireno con enlaces transversales de divinilbenceno. Los grupos catalíticos se encuentran ligados a la matriz en la forma de grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) en el caso de catálisis ácida, o en la forma de grupos de hidróxido de tetraalquilamonio ($-\text{NR}_3\text{OH}$) en el caso de catálisis básica.

Cuando la partícula está seca, la matriz polimérica se encuentra contraída, de tal forma que las cadenas de poliestireno se acercan unas a otras, en la medida de que las fuerzas atómicas lo permitan. En esta situación la matriz es completamente impenetrable por moléculas que no sean lo suficientemente capaces de hinchar la matriz, por lo que la actividad catalítica será prácticamente nula, debido a los pocos sitios catalíticos disponibles sobre la superficie del catalizador. Es por esto que los catalizadores gelulares de intercambio iónico requieren el uso de un solvente que sea capaz de hinchar

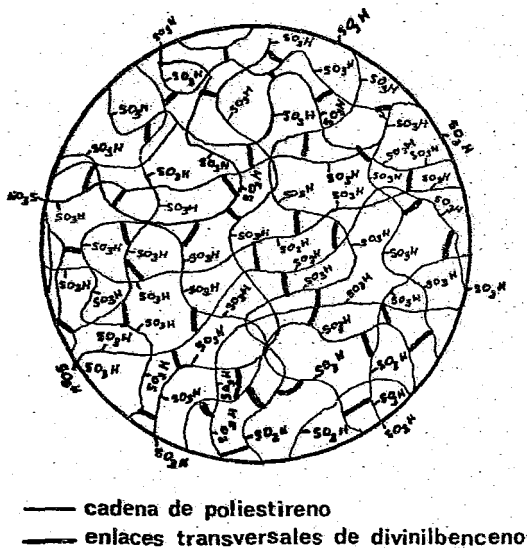


FIG. II-1 REPRESENTACION DE UNA RESINA DE CARACTER ACIDO

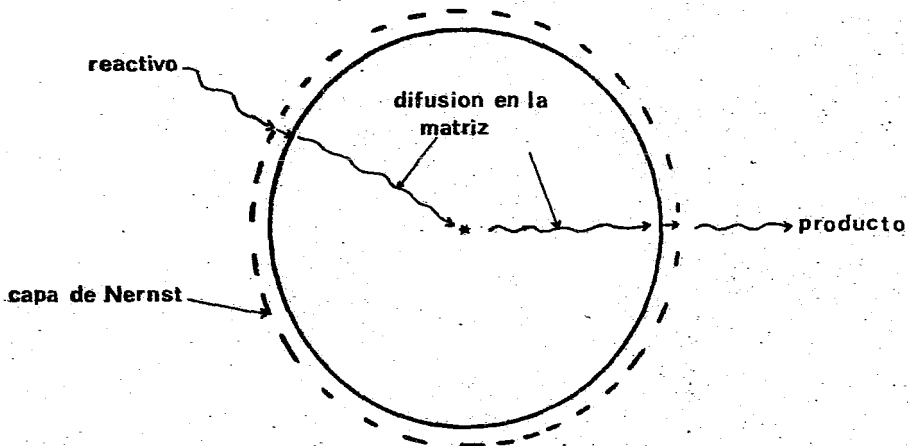


FIG. II-2 MECANISMO DE UNA RESINA CATALITICA GELULAR

la matriz suficientemente para que pueda ocupar los espacios creados a lo largo de las cadenas de poliestireno. Estos espacios constituyen al volumen microporoso de la fase gelular y son el medio por el cual el reactivo entra a la partícula y se mueve dentro de ella. Esta difusión es necesaria para lograr un alto grado de contacto reactivo-catalizador (7,8).

Las resinas gelulares se caracterizan por poseer un contenido de divinilbenceno inferior al 12 %. Un contenido superior al 12 % de divinilbenceno provocará una mayor resistencia a que la matriz se hinche.

Catalizadores Macroreticulares de intercambio iónico.- El uso de los catalizadores gelulares está restringido a reacciones en donde el solvente posea la capacidad de hinchar la matriz del catalizador. Recientemente se han sintetizado resinas de intercambio iónico de actividad catalítica independiente a la capacidad del solvente para hinchar la matriz. Estas resinas llamadas macroreticulares han sido preparadas por fusión de microesferas de resinas gelulares, para formar una macroesfera de igual tamaño al de las resinas gelulares normales.

En el proceso de fusión de las microesferas, quedan espacios libres entre cada microesfera con lo que resulta una estructura porosa en la partícula resultante, lo que asegura que el reactivo siempre estará en contacto con sitios catalíticos dentro de la partícula, independientemente de que el solvente posea o no la capacidad de hinchar la matriz (9). Así, mientras las resinas gelulares tienen una estructura microporosa continua, las resinas macroreticulares tienen tanto una estructura microporosa, asociada con las microesferas de resina gelular, como una estructura macroporosa por

donde el reactivo puede moverse con facilidad hacia el interior de la partícula. Este tipo de estructura de las resinas macroreticulares hace que la partícula posea una mayor área catalítica disponible y así mismo le da una mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos de agitación.

En la tabla III, se muestran las propiedades de una resina macroreticular característica, la AMBERLYST 15 (10)

TABLA I. PROPIEDADES DE LAS RESINAS GELULARES DE INTERCAMBIO CATIONICO

| RESINA | ESTRUCTURA | GRUPO FUNCIONAL | %DVB | APLICACION |
|------------------|--------------|--------------------|------|---|
| AMBERLITE IR-118 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 4-5 | INVERSION DE SACAROSA ESTERIFICACION |
| AMBERLITE IR-120 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 8 | EPOXIDACION |
| AMBERLITE IR-124 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 12 | HIDRATACION DE OLEFINAS |

TABLA II. PROPIEDADES DE LAS RESINAS MACRORETICULARES DE INTERCAMBIO CATIONICO

| RESINA | ESTRUCTURA | GRUPO FUNCIONAL | %POROS | AREA INTERNA M ² /g | APLICACION |
|-------------------|--------------|--------------------|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| AMBERLYST 15 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 32 | 45 | ALQUILACION |
| AMBERLYST XN-1005 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 42 | 130 | ESTERIFICACION ANHIDRA |
| AMBERLYST XN-1010 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 47 | 570 | TRANSVINILACION |
| AMBERLITE XN-1011 | ESTIRENO/DVB | RSO ₃ H | 24 | 28 | HIDRATACION A ALTA TEMPERATURA |

TABLA III.- PROPIEDADES DE LA RESINA MACRORETICULAR
AMBERLYST 15

| PROPIEDAD | RESINA AMBERLYST 15 |
|--|-----------------------------------|
| Apariencia | Partículas esféricas rígidas |
| Grupo iónico activo | -SO ₃ H |
| Capacidad de intercambio iónico | 4.40 meq/g (seco) 1.80 meq/ml. |
| Densidad de bulto | 38 lbs/cu.ft 608 g/l |
| Concentración de iones hidrógeno | 4.7 meq/g (seco) |
| Area interna | 50 M ² /g |
| Porosidad | 0.36 ml.poro/ml. partícula |
| Diámetro promedio de poro | 240 Å |
| Porcentaje de expansión de la matriz saturada de solvente con respecto al estado seco. | |
| Hexano | 10-15 |
| Tolueno | 10-15 |
| Dicloroetileno | 15-20 |
| Acetato de etilo | 30-40 |
| Alcohol etílico (95%) | 60-70 |
| Agua | 60-70 |

II.2.- MECANISMO DE LAS RESINAS CATALITICAS.

A diferencia de la catálisis ácida o básica en soluciones homogéneas, en donde el ácido o la base se encuentra disuelto en concentración uniforme en la solución, en las resinas catalíticas el grupo ácido o básico se encuentra ligado a la matriz, localizándolo en el sistema resina-solvente tanto en la superficie como en el interior de la partícula, de ahí que el seno del solvente, libre de grupos catalíticos, no posea actividad catalítica.

El mecanismo de operación de las resinas catalíticas gelulares (Fig. II.2) (6,7), consiste básicamente de dos etapas de difusión y una de reacción. El reactivo que se encuentra disuelto en el seno del solvente se aproxima a la partícula, antes de hacer contacto con ésta, se difunde por convección libre a través de una capa de solvente adherida a la partícula llamada capa de Nernst, cuyo espesor depende de la agitación del solvente. Una vez que ha cruzado esta película el reactivo hace contacto con la matriz de la resina, y si su diámetro de partícula es menor que el diámetro promedio de poro de la resina se difundirá hacia el interior de ésta a través del solvente contenido en los microporos de la resina. Las interacciones químicas reactivo-catalizador son semejantes a las que ocurren en catálisis homogénea, el producto de reacción sufrirá fenómenos de difusión inversos a los del reactivo.

La difusión de reactivo a través de la matriz de la resina depende de los factores que afectan el tamaño del microporo cuando la matriz se hincha. La densidad de enlaces transversales en la matriz es el principal factor que afecta al tamaño del microporo. Las fuerzas que actúan para que la matriz se expanda son:

- 1).- Fuerzas osmóticas, generadas entre el solvente polar y los sitios de intercambio iónico.
- 2).- La repulsión electrostática entre estos mismos sitios catalíticos. Los enlaces transversales de divinilbenceno evitan que las cadenas de poliestireno se separen demasiado, esta resistencia elástica de la matriz equilibra las fuerzas osmóticas y de repulsión electrostática. Hay una relación inversa entre la capacidad de la matriz a absorber solvente e hincharse y el número de enlaces transversales por unidad de volumen.

Otro de los factores que afectan el tamaño del microporo es la constante dieléctrica del solvente, a medida que la constante dieléctrica se incrementa la expansión de la matriz es mayor (7).

La velocidad de la reacción química depende de los parámetros que afectan la interacción reactivo-catalizador en los microporos de la resina, siendo independiente de la estructura de la matriz. Si la velocidad de reacción es mayor que la velocidad de difusión, la reacción se llevará a cabo principalmente en la superficie de la partícula y el reactivo no tendrá el suficiente tiempo de difundirse hasta el centro de la partícula; así, una gran parte del catalizador no es utilizado. Para un uso efectivo de catalizador es necesario que la velocidad de reacción sea menor que la velocidad de difusión de reactivo en la matriz. El uso de resinas de baja densidad de enlaces transversales da grandes velocidades de difusión de reactivo en la matriz, otra forma de incrementar la velocidad de difusión relativa a la velocidad de reacción es utilizando partículas catalíticas de tamaño pequeño, pues el tiempo requerido en la difusión de un reactivo es proporcional al tamaño de la partícula. Además a medida que decrece el tamaño de la partícula la relación de área superficial a volumen se incrementa, en esta forma se contribuye a la difusión externa.

Si bien, para lograr un control interno de la reacción es aconsejable utilizar resinas de baja densidad de enlaces transversales y tamaño pequeño, la estabilidad mecánica y las consideraciones de manejo de la partícula requiere una alta densidad de enlaces transversales y un tamaño grande de partícula. Las resinas gelulares no pueden satisfacer mutuamente estos requerimientos, a diferencia de las resinas macroreticulares que los satisfacen adecuadamente. La estructura de las re-

sinas macroreticulares ofrece tanto un tamaño pequeño de partícula y una baja densidad de enlaces transversales en cada microsfera, así como un tamaño grande y una alta densidad de enlaces transversales en el aglomerado.

II.3.- SELECTIVIDAD Y EFICIENCIA CATALITICA DE LAS RESINAS

La reticulación que forman los enlaces transversales de divinilbenceno dan a la estructura de la matriz un efecto de tamiz el cual provee a la resina de selectividad catalítica. La relación de densidad de enlaces transversales a tamaño de poro es utilizada para catalizar reactivos de moléculas pequeñas en presencia de reactivos de moléculas grandes, la red macromolecular deja en el gel dilatado espacios libres donde las moléculas demasiado grandes no pueden introducirse (6,9). La selectividad aumenta con la reticulación.

Cuando la diferencia en tamaño de las moléculas en competencia es pequeña pueden utilizarse las diferencias estructurales o funcionales para lograr selectividad catalítica.

La selectividad afecta a la eficiencia catalítica q de la resina, la cual es obtenida por la expresión:

$$q = K_{\text{het}} / K_{\text{hom}}$$

en donde K_{het} es la velocidad de la reacción catalizada por la resina, y K_{hom} es la velocidad de la reacción catalizada en un sistema homogéneo ácido-base de concentración equivalente al que existe dentro de la resina. Los valores de q dependen del número de interacciones reactivo-catalizador y de la velocidad de difusión del reactivo en el interior de la resina.

La eficiencia de una resina intercambiadora de iones depende de tres factores:

- 1.- Las propiedades del catalizador y del reactivo que determinan la energía de activación de la reacción.
- 2.- La constante de distribución de reactivo entre el solvente y la matriz de la resina.
- 3.- La naturaleza del solvente. Este factor es el más importante, dado que es el solvente el que hincha a la resina, además actúa como medio de transporte del reactivo y es el que controla la distribución de reactivo.

II. 4.- TIPOS DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO DE CARACTER ACIDO.

El mecanismo de operación de las resinas de intercambio iónico de carácter ácido depende del tipo de solvente utilizado. La disociación del ácido sulfónico ($-SO_3H$) será favorecida en presencia de agua, siendo la especie catalítica el protón solvatado, mientras que en la ausencia de agua el ácido sulfónico ($-SO_3H$) no se disocia, y es el que actúa como agente catalítico. Las fuerzas que afectan la eficiencia del catalizador son (9): el contenido de agua, el cual controla la naturaleza de la especie catalítica y en consecuencia la eficiencia del catalizador; el solvente controla la distribución de reactivo en la partícula y por lo tanto el número de interacciones reactivo-catalizador.

Las resinas de intercambio iónico de carácter ácido pueden ser clasificadas en dos tipos, en base al mecanismo de operación y la importancia del solvente. Las resinas del tipo A son utilizadas en sistemas donde hay suficiente agua para

solvatar todos los protones de los grupos sulfónicos en la resina, así los protones solvatados son la especie activamente catalítica. Las resinas del tipo A pueden ser subdivididas en: a) resinas que operan en sistemas totalmente acuosos y b) resinas que operan en sistemas constituidos por una mezcla de solvente orgánico y agua. Las resinas de tipo A más utilizadas son las resinas gelulares.

Un segundo tipo son las resinas de tipo B, las cuales son utilizadas en solventes anhidros y donde los agentes activamente catalíticos son los grupos del ácido sulfónico ($-SO_3H$) no disociados. Las resinas del tipo B pueden ser subclasificadas en: a) resinas que operan en sistemas totalmente anhidros y donde el agua no es un producto de la reacción química y b) resinas que operan en sistemas no acuosos y en donde el agua es uno de los productos de la reacción química, cuando esto ocurre la resina de tipo B puede operar también como resina del tipo A. Las resinas del tipo B más ampliamente utilizadas son las resinas macroreticulares.

II. 5.- ESTABILIDAD DE LAS RESINAS CATALITICAS DE INTERCAMBIO IONICO.

El empleo de las resinas de intercambio iónico está limitado por su estabilidad térmica. Las resinas gelulares de carácter ácido operan, con periodos de vida largos, a temperaturas inferiores de $125^{\circ}C$. Mientras que las resinas macroreticulares de carácter ácido, como la AMBERLITE IR-120 y la AMBERLYST 15, operan con periodos de vida aceptables a temperaturas de $150^{\circ}C$.

Los periodos de vida de las resinas de intercambio aniónico son largos a temperaturas inferiores a $100^{\circ}C$.

II. 6.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS RESINAS CATALITICAS.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas como catalizadores ofrecen los beneficios químicos de los catalizadores homogéneos, combinados con las propiedades físicas y mecánicas de los catalizadores heterogéneos.

Pueden ser numeradas varias ventajas de proceso derivadas del uso de las resinas catalíticas:

- 1.- El empleo de resinas catalíticas simplifica el diseño y la operación de los procesos por eliminación de las etapas y equipo asociado con la separación de catalizador.
- 2.- La pureza del producto y su rendimiento son más altos, pues el catalizador no se encuentra en la corriente de productos.
- 3.- La resina se puede limpiar fácilmente si se encuentra contaminada, además se puede regenerar si se deactiva por la presencia de iones en los reactivos.
- 4.- La densidad de las resinas es semejante a la de los solventes orgánicos comunes y el agua. Esto permite una fácil dispersión en procesos de tipo batch que requieren muy poca agitación.
- 5.- Los procesos que se efectúan en ausencia de agua pueden catalizarse fácilmente con resinas macrorreticulares ácidas.
- 6.- Las resinas ácidas contienen una concentración equivalente a los ácidos minerales fuertes y pueden ser manejadas sin peligro personal.

- 7.- Los problemas de corrosión son eliminados o reducidos significativamente.

Las ventajas químicas que ofrece el empleo de resinas de intercambio iónico como catalizadores pueden ser igualmente listadas:

- 1.- Las resinas de carácter ácido poseen concentraciones de grupos sulfónicos equivalentes a la de los ácidos minerales fuertes. Pueden ser utilizadas para la alquilación de compuestos orgánicos aromáticos.
- 2.- Las resinas anhidras pueden ser utilizadas en sistemas no acuosos y lograr reacciones que no son posibles en sistemas ácido-base acuosos.
- 3.- Las resinas ácidas tienen menor poder oxidativo y corrosivo que los correspondientes ácidos en sistemas homogéneos, debido a que la mayoría de los sitios catalíticos se encuentran dentro de la partícula.
- 4.- El empleo de resinas ofrece un mayor control sobre el curso de la reacción.
- 5.- Las resinas macroreticulares permiten catálisis en solventes no polares y que no son capaces de hinchar la matriz.

La mayor desventaja en el uso de resinas de intercambio iónico como catalizadores es su baja temperatura de operación. El uso de resinas gelulares de carácter ácido está restringido a temperaturas inferiores a 125 °C, mientras que las resinas macroreticulares están limitadas a ser trabajadas a temperaturas no mayores de 150 °C.

II. 7.- APLICACIONES DE RESINAS CATALITICAS.

El uso de resinas de intercambio iónico en catálisis es cada vez más frecuente y ha desplazado gradualmente el empleo de la catálisis homogénea ácido-base. Las ventajas que presentan y el logro de reacciones imposibles en catálisis homogénea han sido la base de su éxito.

La aplicación de resinas de intercambio iónico en catálisis ha tenido lugar en reacciones del tipo de esterificación, transesterificación, hidratación, hidrólisis, polimerización, isomerización, condensación, alquilación y epoxidación (9, 10, 11,12). Las resinas de intercambio iónico del tipo de la AMBERLYST 15 son ampliamente usadas en sistemas anhidros.

C A P I T U L O . I I I

DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA INSTALACION

En este capítulo trataremos el diseño y construcción de una instalación a escala laboratorio para la preparación del acetato del éter etílico del etilenglicol en base a una reacción de transesterificación y considerando que el catalizador a emplear es sólido.

III. 1.- DISEÑO DE LA INSTALACION

Se pretende preparar, a nivel laboratorio, el acetato del éter etílico del etilenglicol en base a una reacción de transesterificación mediante el uso de un catalizador sólido. Con esta reacción se evita la formación de los respectivos azeótropos del éter etílico del etilenglicol y del acetato del éter etílico del etilenglicol con agua, que se obtienen en la reacción de esterificación directa; además se elimina la etapa de separación de catalizador en la corriente de productos.

Se diseñó la instalación en forma tal que puedan ser estudiados fácilmente tanto el efecto de la velocidad de la reacción, así como el efecto del catalizador.

El diseño del equipo utilizado se basó en las condiciones de temperatura y presión requeridas en el proceso de transesterificación desarrollado por Johnson y Wright (1). Puesto que estamos interesados específicamente en la etapa de reacción del proceso de Johnson y Wright. La instalación diseñada como se muestra en la Fig. III.1, comprende una unidad intermitente de reacción, una sección de rectificación, un condensador y un tanque colector de ligeros.

III. 2.- DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA UNIDAD DE REACCION

La unidad de reacción (Fig.III.1) consiste de un reactor cilíndrico intermitente construido de acero al carbón de pare-

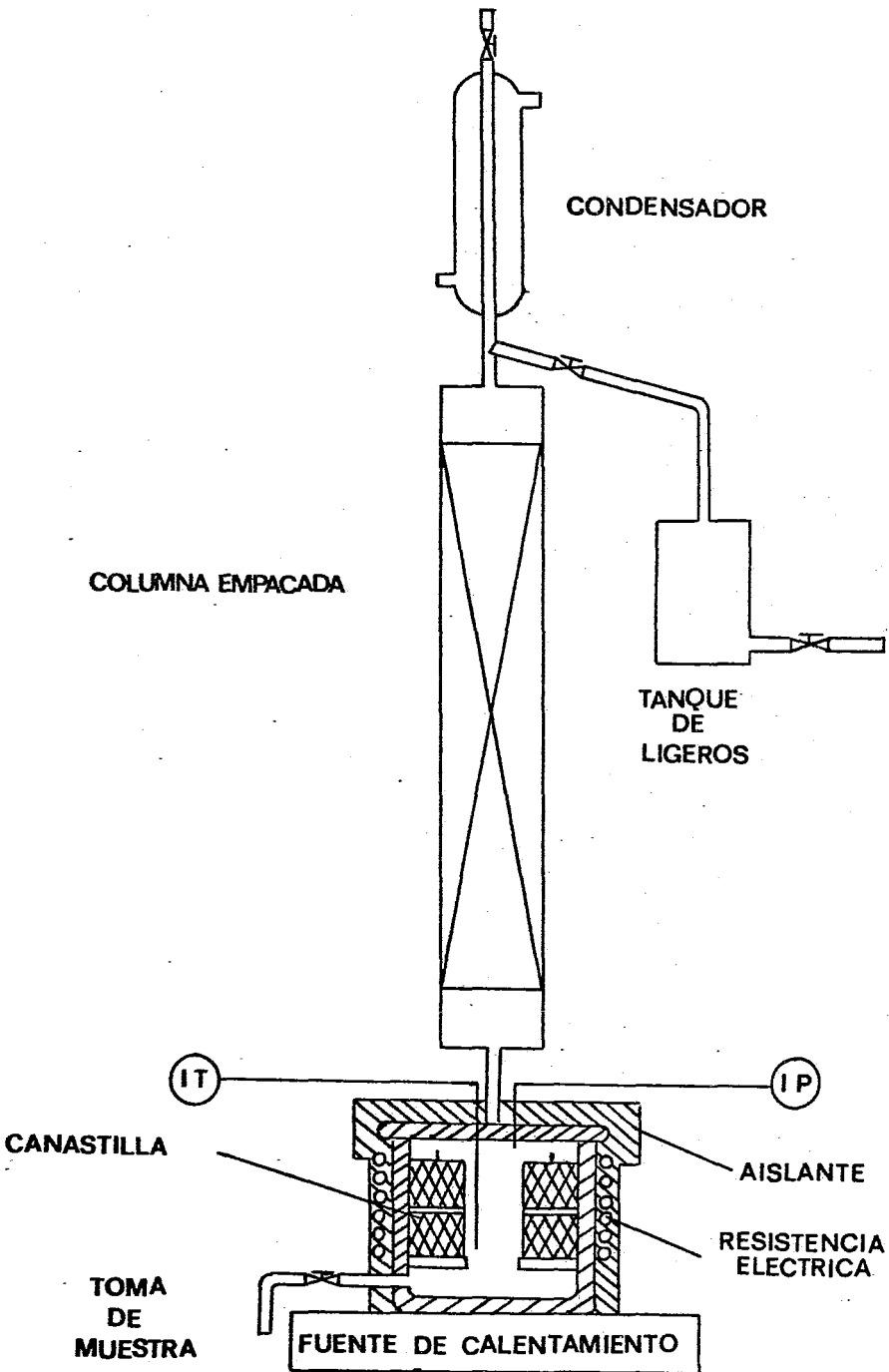


FIG. III-1 REPRESENTACION DE LA INSTALACION EMPLEADA

des de 1/4 de pulgada de espesor, para soportar presiones hasta de 90 psia, con una capacidad de 750 ml.

El reactor está provisto de un par de canastillas de acero de 325 mallas donde se colocará el catalizador sólido.

Para poder tener una medida de la temperatura en el sistema de reacción, el reactor consta de un termoposo de acero al carbón de paredes delgadas, en el cual podrá colocarse un termómetro. La presión en el reactor puede medirse fácilmente por medio del manómetro tipo Bourdon con que está provisto.

La medición de la velocidad de la reacción y el efecto del catalizador es isotérmica, para lo cual se provee de calor en la base del reactor por medio de una parrilla eléctrica; el calor suministrado se controla a través del reóstato integrado a la parrilla. El cuerpo del reactor recibirá calor de una resistencia eléctrica distribuída a lo largo de éste, la corriente suministrada a la resistencia se controla fácilmente por medio de un autotransformador. Para minimizar las pérdidas de calor al medio ambiente, el cuerpo del reactor se encuentra aislado con cinta de asbesto.

La alimentación al reactor se efectúa por medio de una válvula de paso colocada en la parte superior del reactor, en tanto que las muestras son obtenidas en la parte inferior a través de una válvula de paso.

Para evitar problemas de corrosión y formación de óxidos que pudieran falsear las mediciones, se recubrió la parte interna del reactor con teflón.

III. 3.- DISEÑO Y CONSTRUCCION DE LA SECCION DE RECTIFICACION

Para poder fraccionar los vapores que se generen en la unidad de reacción se utilizó una columna de rectificación, empacada, de acero para resistir la presión de operación (material disponible en el laboratorio). La longitud de la columna fué de 40 cm., con un diámetro de 1.9 cm. (3/4 de pulgada). El empaque de la columna consiste de anillos de vidrio distribuidos al azar y se encuentra distribuido entre un par de empaques de vidrio sinterizado.

La columna de rectificación se encuentra unida con el reactor por medio de un niple de 1/4 de pulgada de diámetro y una campana expansora de 1/4 de pulgada a 3/4 de pulgada. La parte superior se encuentra unida de igual forma con un condensador vertical.

Para minimizar las pérdidas térmicas a lo largo de la columna, se aisló con cinta de asbesto.

III. 4.- DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL CONDENSADOR Y DEL TANQUE COLECTOR DE LIGEROS

Dado que la operación continua de la sección de rectificación requiere la presencia de líquido en el empaque en todo momento, de manera que los vapores de los componentes menos volátiles generados en la unidad de reacción, puedan condensarse y ser arrastrados hacia abajo. Se instaló un condensador vertical de tubos concéntricos, construido de acero, para proveer de reflujo a la sección de rectificación. Dada la mínima cantidad de vapor generada se seleccionó un condensador con las siguientes características: longitud de 25 cm., el tubo interno del condensador tiene un diámetro de 1/2 pulgada y el diámetro del tubo externo es de 1 1/2 pulgadas.

El líquido proveniente del condensador posee la misma composición que el vapor que sale de la sección de rectificación, pues la condensación del vapor en el condensador es total. Este condensado está constituido principalmente por acetato de etilo y etanol. Dado que el etanol es un producto de la reacción, si se aplica el principio de Le Châtelier eliminando éste producto, el equilibrio químico de reacción puede ser desplazado hacia la formación de productos.

El destilado es extraído en la parte inferior del condensador, por medio de un tubo de 1/4 de pulgada de diámetro el cual está dispuesto en tal forma que recibe parte del líquido condensado proveniente del condensador y controla la cantidad de reflujo y destilado por medio de una válvula de paso.

El destilado es almacenado en un tanque colector de ligeros, construido de acero, con una capacidad de 100 ml. La presión en el tanque es la misma presión con que opera el reactor. El destilado en el tanque colector de ligeros puede ser drenado fácilmente por medio de una válvula de paso colocada en la parte inferior del tanque.

Cabe hacer notar que la agitación para homogeneizar la mezcla líquida en la unidad de reacción, se tenía pensado efectuarla por medio de un agitador magnético. Sin embargo, dado que la unidad de reacción se construyó de acero al carbón con paredes de 1/4 de pulgada de espesor, la agitación por este medio se dificultó haciéndose imposible de efectuar por la falta de un magneto con un campo de fuerza lo suficientemente grande para lograr hacer girar un agitador magnético que se encuentre en el interior del reactor. Por otro lado dada la presión de operación del proceso se evitó la instalación de una flecha mecánica de agitación, para eliminar la posibilidad de tener fugas en la unidad de reacción.

Considerando las anteriores limitaciones se decidió

llevar a cabo la reacción sin tener un medio de agitación.

III. 5.- METODO DE ANALISIS

El método de análisis empleado para poder cuantificar el grado de avance de la reacción con respecto al tiempo, es un método de cromatografía de gases. Para lo cual se utilizó un cromatógrafo de gases GOW-MAC serie 525 con detector de densidad de gas, utilizándose nitrógeno como gas de arrastre. Las muestras obtenidas del reactor en fase líquida son inyectadas en el cromatógrafo por medio de una jeringa con graduación de 1 a 10 μ l. Las muestras inyectadas se vaporizan en el inyector del cromatógrafo por la temperatura de operación de éste (ver tabla IV).

El empaque de la columna cromatográfica empleada es Carbowax 1500 soportado en Chromosorb G.A.W., el tamaño de partícula es de 80/100 mallas y su temperatura máxima de operación es de 175 °C. La columna posee una longitud de 6' y un diámetro de 1/8". Los tiempos de retención para los cuatro compuestos involucrados en el análisis, basados en las condiciones de operación de la tabla IV, se muestran en la tabla V.

TABLA IV.- CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

| | |
|---------------------------------|--|
| Temperatura del inyector | 155 °C |
| Temperatura de la columna | 70 °C |
| Temperatura del detector | 155 °C |
| Corriente en el puente | 130 M.A. |
| Velocidad del gas de arrastre | 81.8 ml/min |
| Velocidad del gas de referencia | 68.2 ml/min |
| Velocidad de carta | 0.2 in/min (para cello- solve y acetato de cellosolve) |
| | 1.0 in/min (para ace- tato de etilo y etanol) |

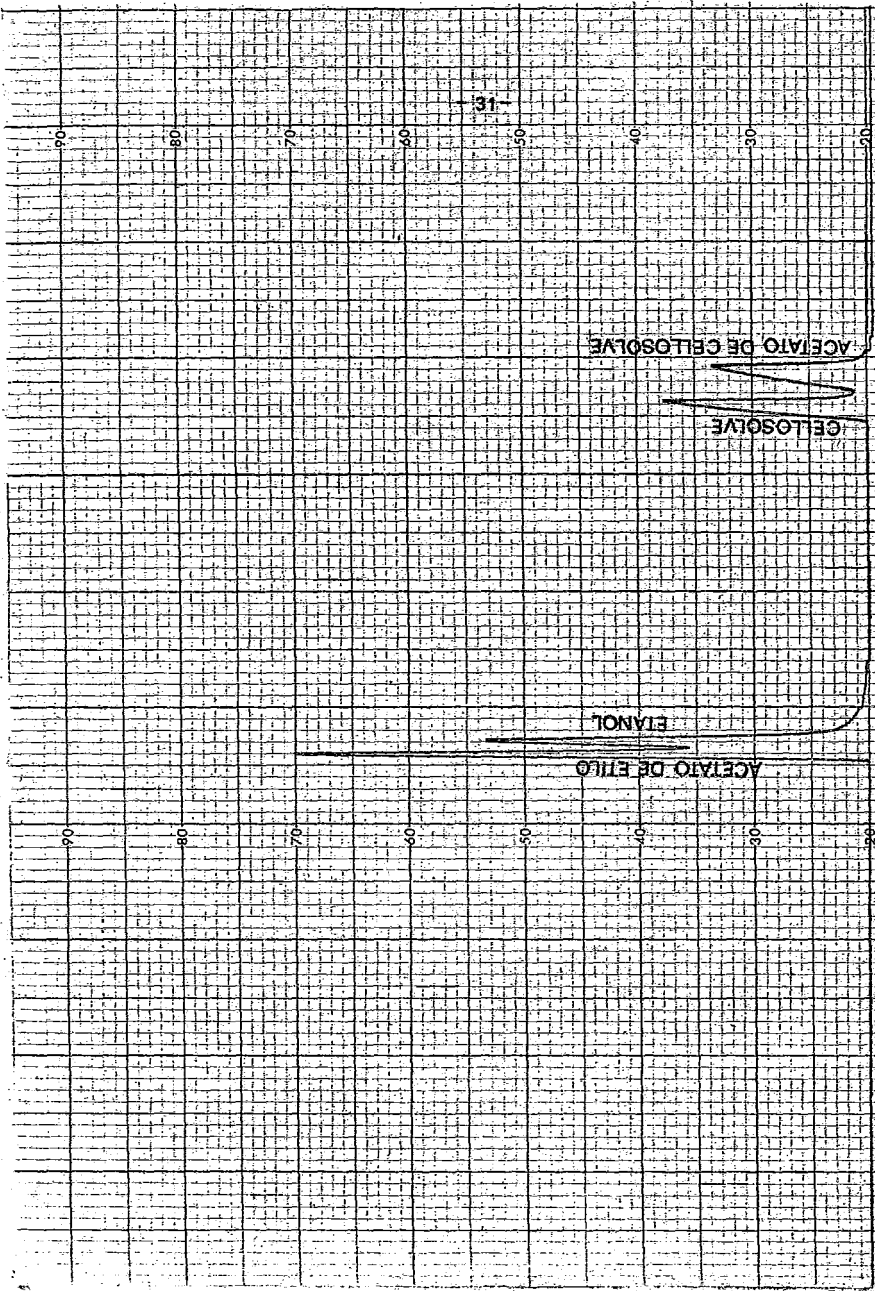


FIG. 11-12. CROMATOGRAMA TÍPICO DE LOS COMUESTOS ANALIZADOS

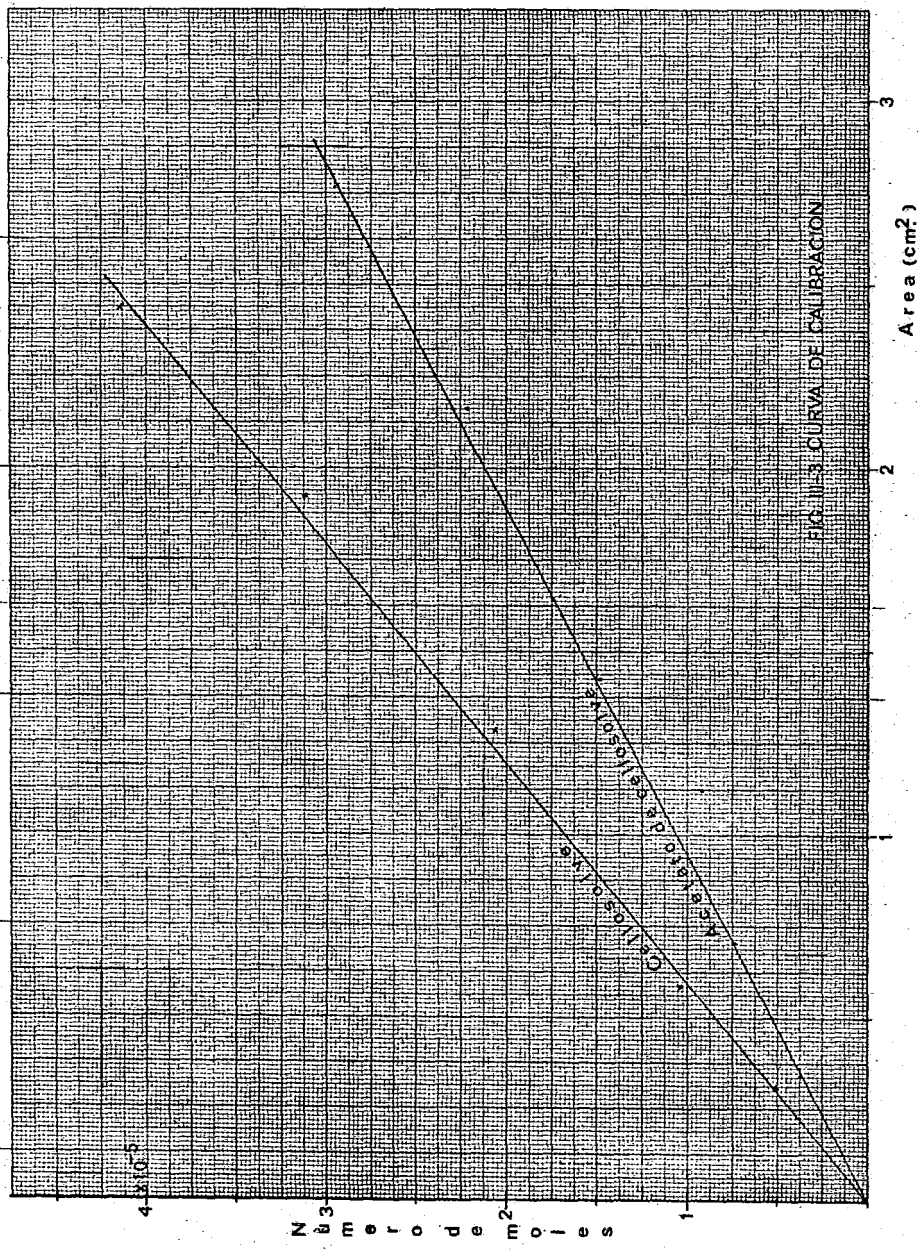


FIG. 13. CURVA DE CALIBRACION

CONTINUACION DE LA TABLA IV.

| | |
|-------------------|--|
| Atenuación | 8 (para cellosolve y acetato de cellosolve) |
| | 32 (para acetato de etilo y etanol) |
| Volumen inyectado | 3.0 ml |

TABLA V.- TIEMPOS DE RETENCION DE LOS
COMPUESTOS ANALIZADOS

| Compuesto | Tiempo de retención |
|-----------------------|---------------------|
| Acetato de etilo | 33'' |
| Etanol | 42'' |
| Cellosolve | 3' 15'' |
| Acetato de cellosolve | 4' 05'' |

Un cromatograma típico de los cuatro compuestos se presenta en la figura III.2. El área bajo la curva se integro por triangulación. La curva de calibración que se presenta para cellosolve y acétato de cellosolve en la figura III.3, fué obtenida inyectando volúmenes conocidos de cada uno de estos compuestos, bajo las condiciones de la tabla IV. En la curva de calibración se relaciona el área promedio que corresponde a un determinado número de moles de compuesto. El área promedio se obtiene de inyectar cinco veces un mismo volumen de cada compuesto.

C A P I T U L O I V

EXPERIMENTACION Y RESULTADOS

IV. 2.- DESCRIPCION DE LA OPERACION DE LA INSTALACION

Una vez que la unidad de reacción ha sido cargada de catalizador y una mezcla de reactivos, consistente de acetato de etilo y cellosolve, se cierran todas las valvulas de la instalación. Se suministra calor a la unidad de reacción permitiendo el paso de corriente eléctrica a la parrilla de calentamiento por medio de un interruptor el cual tiene además la función de permitir controlar el calentamiento de la parrilla. Al mismo tiempo se suministra calor al cuerpo del reactor por medio de la resistencia eléctrica distribuída a lo largo de éste y cuya cantidad de calor se controla a través de un auto-transformador. En este momento se da comienzo a una medida del tiempo.

En el momento en que la temperatura en el interior del reactor es de 60°C se abre la válvula de agua de enfriamiento al condensador, operando éste a contracorriente. El flujo de agua de enfriamiento en el condensador se controla por medio de una válvula colocada a la salida del agua de enfriamiento del condensador.

Puesto que el acetato de etilo se encontrará en mayor cantidad que el cellosolve, el punto de ebullición de la mezcla se encontrará próximo al punto de ebullición del acetato de etilo como reactivo puro, esto ocurre alrededor de 70°C . Dado que la instalación se encuentra cerrada a la atmósfera, a medida que la evaporación de acetato de etilo procede la presión del sistema se incrementa y como consecuencia la temperatura de ebullición de la mezcla líquida se incrementa también. Esto ocurre siempre y cuando la unidad de reacción sea provista de la suficiente cantidad de calor.

Cuando la temperatura en la unidad de reacción está próxima a 110°C , las perillas que permiten el control sobre el calor suministrado al reactor son ajustadas para mantener fija la temperatura en 110°C , como consecuencia la presión del sistema también se estabilizará.

En el instante en que una temperatura de 110°C es alcanzada, en el interior del reactor, el tiempo en que se alcanzó ésta es anotado y una muestra líquida de 1 ml. es obtenida del fondo del reactor.

La muestra es recibida en un tubo de ensayo que se encuentra contenido en un baño de hielo. Esta es pasada a continuación a un pequeño tubo de ensayo de $1/8''$ de diámetro, el cual es sellado a presión con un tapón de silicón y es colocada en hielo con el fin de evitar que alguno de los componentes se volatilice. Sucesivas muestras son obtenidas del reactor a intervalos de tiempo determinados.

El análisis de las muestras se efectúa inyectando 3 ml de cada una de ellas al cromatógrafo. Cuando la variación de las concentraciones de reactivos y productos es demasiado pequeña, de una a otra muestra, se habrá alcanzado el equilibrio químico de la reacción. Para desplazar el equilibrio de la reacción favoreciendo la formación de una mayor cantidad de productos puede ser aplicado el principio de Le Châtelier. Pues, si el etanol que es uno de los productos de la reacción es extraído, las concentraciones de productos disminuyen, para contrarrestar este efecto y mantener el valor absoluto de la constante de equilibrio químico los reactivos tienden a disminuir sus concentraciones reaccionando entre sí.

La extracción de etanol y acetato de etilo es controlada por medio de una válvula de paso localizada en la base del

condensador. Cuando posteriormente son alcanzados nuevos equilibrios químicos, estos son desplazados hacia la formación de productos controlando la extracción de etanol en la parte superior de la columna.

La operación de la instalación continúa en esta forma hasta alcanzar una máxima conversión de cellosolve a acetato de cellosolve.

La operación de la instalación es detenida suspendiendo el suministro de calor a la unidad de reacción, apagando los interruptores que dan acceso de corriente eléctrica tanto a la parrilla como a la resistencia eléctrica.

Debe ser cerrada la válvula de extracción de etanol. Cuando la temperatura en la unidad de reacción es menor de 60 °C, la válvula que controla el agua de enfriamiento alimentada al condensador es cerrada.

Cuando la temperatura ha descendido hasta la temperatura ambiente, la cantidad y composición de la mezcla que se encuentra en el reactor pueden ser medidos, así mismo puede medirse la composición y cantidad de los productos ligeros extraídos.

IV. 3.- REACCION SIN CATALIZADOR

Para poder determinar el efecto que tiene el catalizador sobre la reacción, es necesario determinar primero el efecto de la velocidad de la reacción química en la ausencia de catalizador.

Tal efecto fué estudiado en la instalación descrita anteriormente. Una mezcla con una relación de 1.75 moles de acetato de etilo por mol de cellosolve fué destilada a reflujo total durante 3.5 horas, a una temperatura promedio de 120 °C, y una presión promedio de 1.9 kg/cm^2 , en la ausencia de catalizador.

Durante el periodo de operación fué extraída una muestra de 1 ml. cada 30 minutos, por lo que se obtuvieron 7 muestras en total en esta operación. El análisis cromatográfico de estas muestras reveló la ausencia, en todo momento, de los productos acetato de cellosolve y etanol.

Bajo las condiciones de operación mencionadas y en la ausencia de catalizador, la velocidad de reacción de la formación de acetato de cellosolve es nula.

IV. 4.- RESULTADOS DE LA PRIMERA CORRIDA CON CATALIZADOR

Los resultados obtenidos al efectuar la reacción en presencia de la resina AMBERLYST 15 como catalizador se muestran en la tabla VI, así mismo las condiciones bajo las cuales se trabajó se muestran a continuación:

| | | |
|--|--------|--------------------|
| Cantidad de catalizador utilizada | 4.1125 | g |
| Volumen de acetato de etilo | 342 | mls. |
| Volumen de cellosolve | 193.6 | mls. |
| Volumen total alimentado | 535.6 | mls. |
| moles de acetato de etilo /moles de cellosolve | 1.75 | |
| Temperatura promedio de operación | 110 | °C |
| Presión promedio de operación | 1.5 | kg/cm ² |
| Tiempo en que se alcanzó la temperatura de operación | 36 | mins. |
| Tiempo total de reacción | 216 | mins. |
| Tiempo en que se alcanzó el equilibrio químico | 81 | mins. |
| Volumen extraído de productos ligeros | 95 | mls. |
| Volumen final en el reactor | 345 | mls. |

TABLA VI.- RESULTADOS DE LA PRIMERA CORRIDA
CON CATALIZADOR

| Tiempo (mins.) | Temperatura (°C) | Muestra | Número de moles | |
|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| | | | Cellosolve x 10 ⁻⁵ | Acetato de cellosolve x 10 ⁻⁶ |
| 0 | 22.0 | Composición inicial | 1.210 | 0.00 |
| 36 | 110.0 | 1 | 1.205 | 0.50 |
| 51 | 110.5 | 2 | 1.230 | 0.90 |
| 66 | 110.0 | 3 | 1.235 | 1.20 |
| 81 | 109.0 | 4 | 1.238 | 2.20 |
| 96 | 109.5 | 5 | 1.210 | 2.50 |
| 111 | 111.0 | 6 | 1.280 | 2.90 |
| 126 | 110.0 | 7 | 1.360 | 3.40 |
| 141 | 109.0 | 8 | 1.230 | 3.20 |
| 156 | 110.0 | 9 | 1.480 | 3.65 |
| 171 | 110.5 | 10 | 1.240 | 4.10 |
| 186 | 110.0 | 11 | 1.160 | 4.40 |
| 201 | 109.5 | 12 | 1.280 | 4.60 |
| 216 | 110.0 | 13 | 1.180 | 5.10 |
| 231 | 110.0 | 14 | 1.180 | 5.60 |
| - | - | Productos ligeros | 0.058 | 0.00 |

La variación de la concentración de acetato de cellosolve con respecto al tiempo se ha representado gráficamente en la figura IV.1.

Un balance de materia para determinar la conversión de cellosolve a acetato de cellosolve es ilustrado a continuación:

moles iniciales de cellosolve N_c^0

$$N_c^0 = C_c^0 V_c^0$$

$$N_c^0 = (1.21 \times 10^{-5} \text{ g mol}) \left(\frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ ml}} \right) (535.6 \text{ ml.}) = 2.16 \text{ g mol}$$

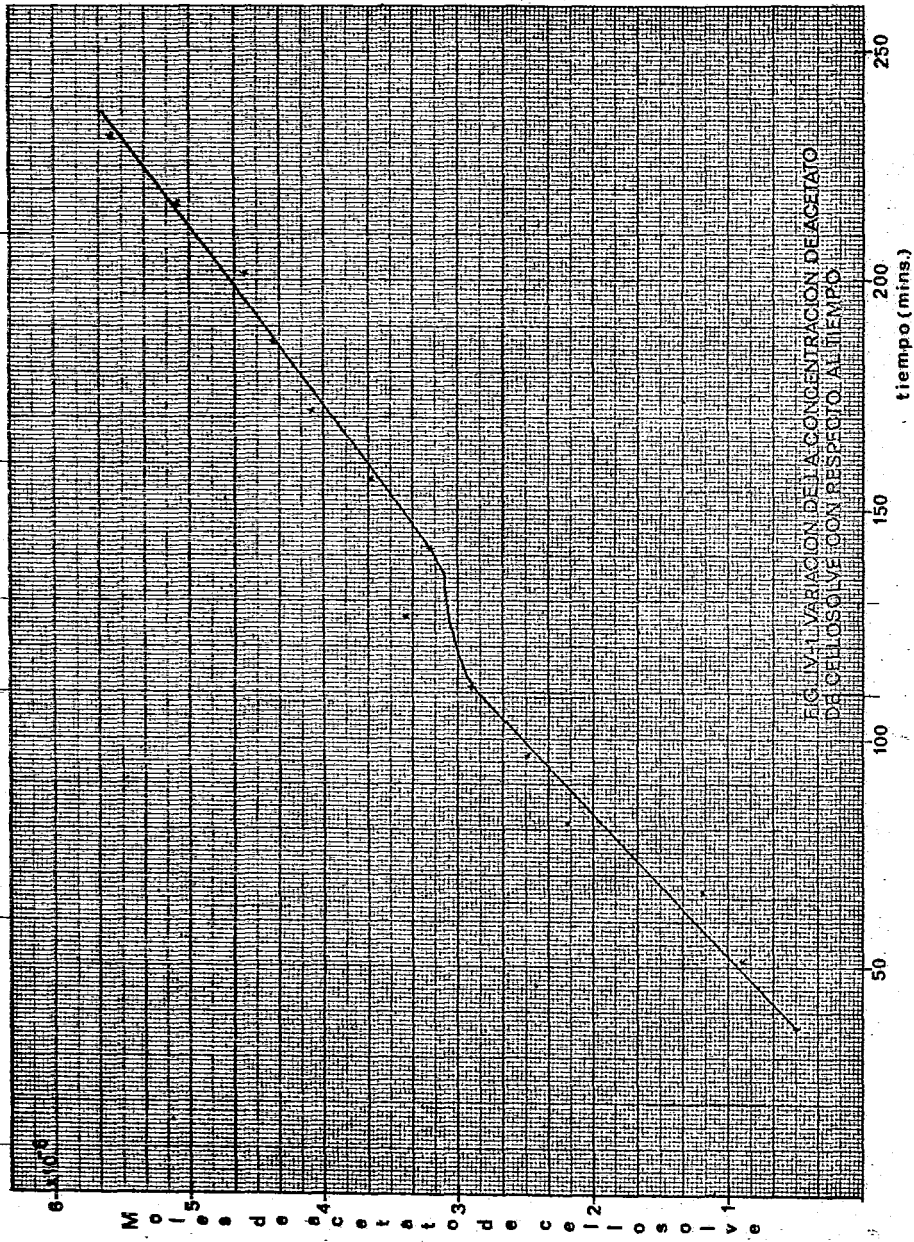


FIG. IV. VARIACION DE LA CONCENTRACION DE ACETATO DE CELULOSA CON RESPECTO AL TIEMPO

moles finales de cellosolve N_c^F

$$N_c^F = \text{moles de cellosolve en el fondo del reactor} \\ + \text{moles de cellosolve en productos ligeros}$$

$$N_c^F = C_c^f V_c^f + C_c^l V_c^l$$

$$N_c^F = (1.18 \times 10^{-5} \text{ g mol}) \left(\frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ ml.}} \right) (345 \text{ ml.}) \\ + (5.8 \times 10^{-7} \text{ g mol}) \left(\frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ ml.}} \right) (95 \text{ ml.})$$

$$N_c^F = 1.375 \text{ g mol}$$

moles finales de acetato de cellosolve N_{ac}^F

$$N_{ac}^F = C_{ac}^F V^F$$

$$N_{ac}^F = (5.6 \times 10^{-6} \text{ g mol}) \left(\frac{1}{3 \times 10^{-3} \text{ ml.}} \right) (345 \text{ ml.})$$

$$N_{ac}^F = 0.644 \text{ g mol}$$

conversión de cellosolve a acetato de cellosolve X

$$X = N_{ac}^F / N_c^O$$

$$X = \frac{0.644}{2.16} = 0.30$$

IV. 5.- RESULTADOS DE LA SEGUNDA CORRIDA CON CATALIZADOR

Las condiciones bajo las cuales se trabajó en una segunda corrida, con el fin de lograr una mayor conversión de cellosolve a acetato de cellosolve, se muestran a continuación. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla VII.

| | |
|--|------------------------|
| Cantidad de catalizador utilizada | 4.1125 g |
| Volumen de acetato de etilo | 255.5 mls. |
| Volumen de cellosolve | 144.5 mls. |
| Volumen total alimentado | 400 mls. |
| moles de acetato de etilo / moles de cellosolve. | 1.75 |
| Temperatura promedio de operación | 115 °C |
| Presión promedio de operación | 1.7 kg/cm ² |
| Tiempo en que se alcanzó la temperatura de operación | 59 mins. |
| Tiempo total de reacción | 459 mins. |
| Tiempo en que se alcanzó el equilibrio químico | 159 mins. |
| Volumen extraído de productos ligeros | 30 mls. |
| Volumen final en el reactor | 320 mls. |

TABLA VII.- RESULTADOS DE LA SEGUNDA CORRIDA CON CATALIZADOR

| Tiempo (mins.) | Temperatura (°C) | Muestra | Número de moles | |
|----------------|------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| | | | Cellosolve x 10 ⁻⁵ | Acetato de cellosolve x 10 ⁻⁶ |
| 0 | 23.0 | Composición inicial | 1.40 | 0.00 |
| 59 | 115.0 | 1 | 1.44 | 0.80 |
| 79 | 115.0 | 2 | 1.37 | 1.10 |
| 99 | 114.0 | 3 | 1.34 | 1.20 |
| 119 | 114.5 | 4 | 1.29 | 1.30 |
| 139 | 115.5 | 5 | 1.28 | 1.45 |
| 159 | 115.0 | 6 | 1.31 | 2.00 |
| 179 | 114.0 | 7 | 1.34 | 2.30 |
| 199 | 115.5 | 8 | 1.27 | 2.70 |
| 219 | 116.0 | 9 | 1.31 | 3.10 |
| 239 | 115.0 | 10 | 1.33 | 3.80 |
| 259 | 114.5 | 11 | 1.34 | 4.20 |
| 279 | 115.0 | 12 | 1.29 | 4.70 |

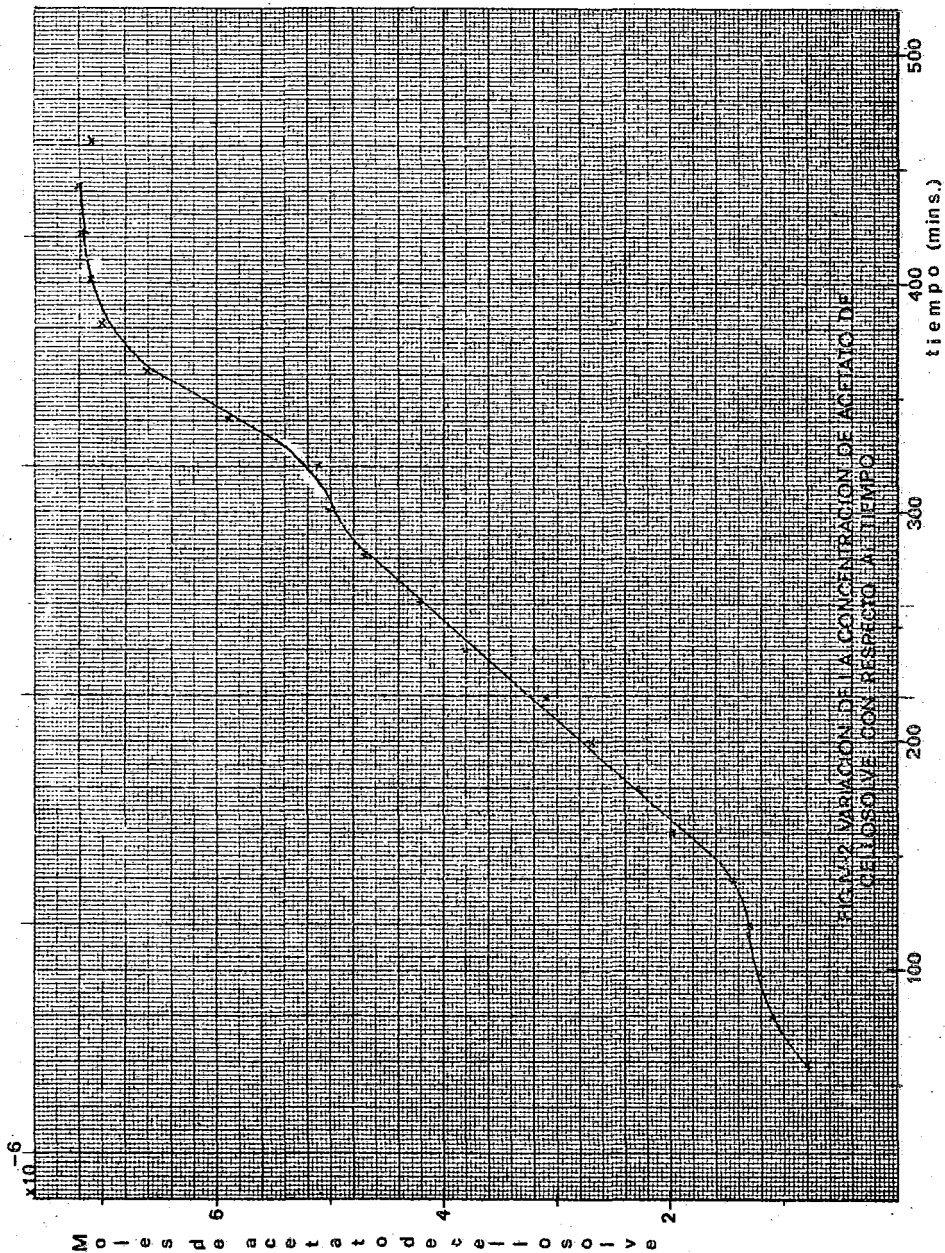


FIG. 2. VARIACION DE LA CONCENTRACION DE ACETATO DE
 CELULOSE CON RESPECTO AL TIEMPO

CONTINUACION DE LA TABLA VII.

| Tiempo (mins.) | Temperatura (°C) | Muestra | Número de moles | |
|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|---|
| | | | Cellosolve x 10 ⁻⁵ | Acetato de cellosolve x10 ⁻⁶ |
| 299 | 116.0 | 13 | 1.27 | 5.00 |
| 319 | 115.0 | 14 | 1.21 | 5.10 |
| 339 | 115.0 | 15 | 1.24 | 5.90 |
| 359 | 114.0 | 16 | 1.20 | 6.60 |
| 379 | 116.0 | 17 | 1.23 | 7.00 |
| 399 | 115.0 | 18 | 1.21 | 7.10 |
| 419 | 115.0 | 19 | 1.20 | 7.20 |
| 439 | 114.0 | 20 | 1.18 | 7.19 |
| 459 | 116.0 | 21 | 1.18 | 7.10 |
| - | - | Productos ligeros | 0.05 | 0.00. |

La representación gráfica de la variación de la concentración de acetato de cellosolve para esta corrida se ilustra en la figura IV.2.

La conversión de cellosolve a acetato de cellosolve para esta corrida fué:

$$X = 0.405$$

IV. 6.- RESULTADOS DE LA TERCERA CORRIDA
CON CATALIZADOR

Puesto que la conversión alcanzada en las dos corridas anteriores es baja, se realizó una tercera corrida en la cual se dió un tiempo de reacción mayor, con el objeto de alcanzar una mayor conversión. Las condiciones de operación son indicadas a continuación, así mismo los resultados obtenidos para esta corrida se muestran en la tabla VIII.

| | |
|--|------------------------|
| Cantidad de catalizador utilizada | 4.1125 g |
| Volumen de acetato de etilo | 342 mls. |
| Volumen de cellosolve | 193.6 mls. |
| Volumen total alimentado | 535.6 mls. |
| moles de acetato de etilo / moles de cellosolve | 1.75 |
| Temperatura promedio de operación | 120 °C |
| Presión promedio de operación | 1.9 kg/cm ² |
| Tiempo en que se alcanzó la temperatura de operación | 23 mins. |
| Tiempo total de reacción | 663 mins. |
| Tiempo en que se alcanzó el equilibrio químico | 333 mins. |
| Volumen extraído de productos ligeros | 95 mls. |
| Volumen final en el reactor | 365 mls. |

TABLA VIII.- RESULTADOS DE LA TERCERA CORRIDA
CON CATALIZADOR

| Tiempo (mins.) | Temperatura (°C) | Muestra | Número de moles | |
|----------------|------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| | | | Cellosolve x 10 ⁻⁵ | Acetato de cellosolve x 10 ⁻⁶ |
| 0 | 23.0 | Composición inicial | 1.39 | 0.00 |
| 23 | 120.0 | 1 | 1.26 | 0.30 |
| 53 | 122.0 | 2 | 1.37 | 1.20 |
| 87 | 122.0 | 3 | 1.35 | 1.40 |
| 125 | 118.0 | 4 | 1.34 | 2.10 |
| 153 | 118.0 | 5 | 1.30 | 2.40 |
| 183 | 120.0 | 6 | 1.38 | 3.40 |
| 212 | 120.0 | 7 | 1.34 | 3.65 |
| 243 | 118.0 | 8 | 1.28 | 4.40 |
| 273 | 119.0 | 9 | 1.24 | 4.50 |
| 303 | 120.0 | 10 | 1.15 | 5.00 |

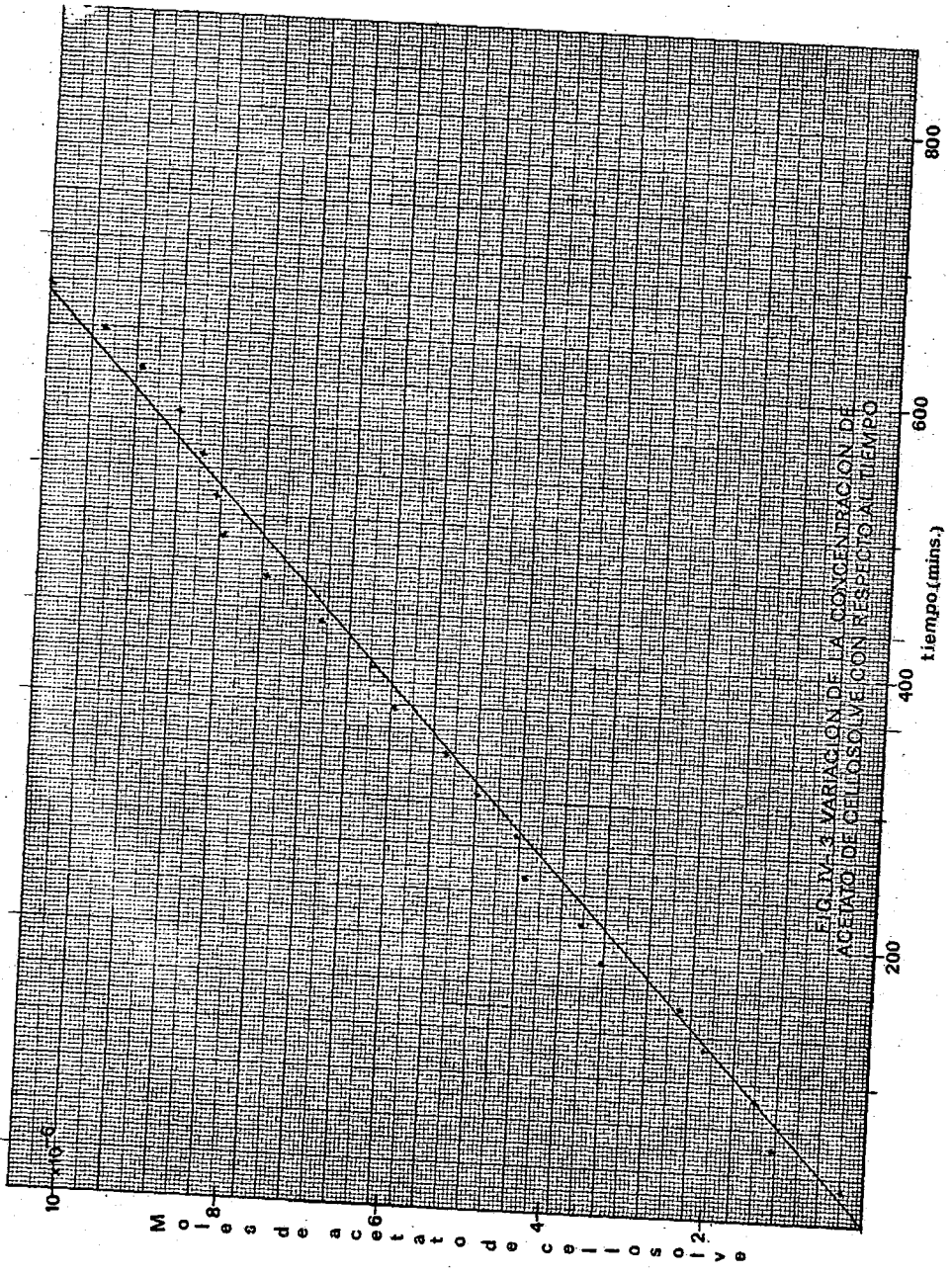


FIG. IV. 3. VARIACION DE LA CONCENTRACION DE ACETATO DE ETILO EN UN SOLUCION CON RESPECTO AL TIEMPO

CONTINUACION DE LA TABLA VIII

| Tiempo (mins.) | Temperatura (°C) | Muestra | Número de moles | |
|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|---|
| | | | Cellosolve x 10 ⁻⁵ | Acetato de cellosolve x10 ⁻⁶ |
| 333 | 120.0 | 11 | 1.13 | 5.40 |
| 363 | 119.0 | 12 | 1.17 | 6.10 |
| 393 | 120.0 | 13 | 1.18 | 6.40 |
| 423 | 120.0 | 14 | 1.17 | 7.05 |
| 453 | 121.0 | 15 | 1.13 | 7.75 |
| 483 | 121.0 | 16 | 1.11 | 8.30 |
| 513 | 120.0 | 17 | 1.28 | 8.40 |
| 543 | 121.0 | 18 | 1.21 | 8.60 |
| 573 | 120.0 | 19 | 1.09 | 8.90 |
| 603 | 119.0 | 20 | 1.03 | 9.40 |
| 633 | 120.0 | 21 | 1.09 | 9.90 |
| 663 | 120.0 | 22 | 1.08 | 10.65 |
| - | - | Productos ligeros | 0.055 | 0.00 |

Para esta corrida la figura IV.3 ilustra la variación de la concentración de acetato de cellosolve con respecto al tiempo.

La conversión de cellosolve a acetato de cellosolve alcanzada en esta operación fué:

$$X = 0.522$$

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

En este capítulo se describe la forma en que opera la instalación en conjunto y se especifican las condiciones de operación bajo las cuales se trabajó ésta. Así mismo se dan los resultados obtenidos al trabajar con una resina catalítica.

IV. 1.- CARGA DE CATALIZADOR Y REACTIVOS AL REACTOR

Puesto que la preparación del acetato del éter etílico del etilenglicol requiere la presencia de un catalizador de carácter ácido, se probó de las resinas ácidas que se muestran en la tabla II, a la resina AMBERLYST 15, como catalizador de la reacción de transesterificación, en la preparación del acetato del éter etílico del etilenglicol:

Dado que la resina AMBERLYST 15 es sólida, para su fácil carga y descarga del reactor, se le coloca en un par de canastillas de acero a través de las cuales tienen fácil acceso los reactivos al catalizador. Las canastillas son provistas de una cantidad pesada con exactitud de la resina. Para poder efectuar la carga y descarga del catalizador es necesario abrir el reactor, el cual se cierra en la parte superior mediante tornillos que sujetan la tapa del reactor y una brida que se encuentra unida al cuerpo del mismo por medio de un cordón de soldadura.

La carga y descarga de reactivos no requiere que el reactor sea abierto, pues se tienen dispuestas válvulas de paso especiales para carga de reactivos y descarga de una mezcla de reactivos y productos.

El objetivo perseguido en el desarrollo de esta tesis fué logrado, al obtenerse a nivel laboratorio el acetato del éter etílico del etilenglicol, utilizando un catalizador sólido (resina AMBERLYST 15) mediante una reacción de transesterificación a partir del éter etílico del etilenglicol y acetato de etilo. Cabe señalar que la resina no dio lugar a la formación de subproductos.

La máxima conversión alcanzada, de cellosolve a acetato de cellosolve, fué de 52 % en un tiempo de 11.05 hrs. Sin embargo cabe hacer notar que la conversión, como el tiempo en que es alcanzada ésta, son función ambos de las condiciones de operación en la unidad de reacción: temperatura, presión y la agitación a que es sometida la mezcla reaccionante. La velocidad de difusión, del reactivo que se encuentra en el seno de la mezcla reaccionante, hacia el catalizador es función directa del grado de agitación a que se encuentre sometida la mezcla líquida. Es de esperarse, bajo este razonamiento, que la conversión sea alta y el tiempo en que se alcance ésta sea mucho menor, cuando la unidad de reacción que se emplee éste provista de un buen mecanismo de agitación.

Las ventajas que presenta el empleo de la resina AMBERLYST 15 en la síntesis del acetato de cellosolve, con respecto al proceso de Johnson y Wright (1) para la síntesis del mismo producto son:

- 1.- El empleo de la resina sólida no requiere equipo adicional para efectuar una separación de la mezcla de reactivos y productos con respecto al catalizador.
- 2.- La economía del proceso que emplea la resina es mayor debido a que la inversión en equipo es menor. Sin embargo el otro factor que afecta la economía del proceso es el tiempo en que se efectúa la reacción.

3.- No se presentan problemas de corrosión en el proceso que emplea la resina.

Otra de las variables que puede hacer posible la disminución del tiempo en que se alcance una conversión alta, es el número de interacciones reactivo-catalizador. Este número de interacciones puede ser aumentado si se dispone de una mayor área interna en la resina, es por esto aconsejable probar la eficiencia catalítica, en esta reacción, de resinas macroreticulares de mayor área interna, tales como la AMBERLYST XN-1005 y la AMBERLYST XN-1010, cuya área interna sobrepasa notablemente a la que se dispone en la AMBERLYST 15.

La obtención de una alta conversión depende así mismo del exceso de acetato de etilo empleado y de la adecuada relación de reflujo, esto es depende del control que se tenga en extraer el etanol producido en la reacción.

A P E N D I C E A

PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS

TABLA A-1.- PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS
(13,14,15,16,17)

| PROPIEDAD | ACETATO DE ETILO | ETANOL | CELLOSOLVE | ACETATO DE CELLOSOLVE |
|---|--|-----------------------------------|---|---|
| FORMULA | $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ | $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ |
| M | 88.107 | 46.07 | 90.1 | 132.2 |
| T_e (a 760 mm Hg) (°C) | 77.114 | 78.29 | 135.1 | 156.3 |
| T_f (a 760 mm Hg) (°C) | -82.4 | -112.00 | -70.0 | -61.7 |
| ρ (a 20/4) (g/cm ³) | 0.901 | 0.789 | 0.9311 | 0.9749 |
| n_D (20 °C) | 1.37239 | 1.36143 | 1.4077 | 1.4023 |
| (25 °C) | 1.36979 | 1.35941 | 1.4057 | 1.4003 |
| γ (dinas/cm ²) | | | | |
| (20 °C) | 23.75 | 22.32 | - | - |
| (25 °C) | - | - | 32.0 | 31.8 |
| (30 °C) | 22.55 | 21.48 | - | - |
| μ (centipoises) | | | | |
| (25 °C) | 0.426 | 1.078 | 1.861 | 1.205 |
| $C_p(l)$ (cal/g °C) | | | | |
| (25 °C) | 0.581 | 0.476 | 0.555 | 0.494 |
| ΔH_v (kcal/g mol) | | | | |
| (25 °C) | 8.40 | 10.112 | 11.28 | - |
| (T_e) | 7.713 | 9.260 | 9.688 | - |
| $\Delta H_f^0(l)$ (kcal/g mol) | | | | |
| (25 °C) | -116.3 | -66.20 | - | - |
| $\Delta H_c^0(l)$ (kcal/g mol) | | | | |
| (25 °C) | -537.50 | -326.86 | - | - |
| P_v (mm Hg) | | | | |
| (20 °C) | 70.94 | 42.67 | 3.8 | 1.3 |
| (30 °C) | 115.25 | 76.27 | 7.0 | 3.0 |

CONTINUACION DE LA TABLA A-1

| PROPIEDAD | ACETATO DE ETILO | ETANOL | CELLOSOLVE | ACETATO DE CELLOSOLVE |
|----------------------------|---------------------|------------|------------|--------------------------|
| T_c (°C) | 250.1 | 243.1 | - | - |
| P_c (atm.) | 37.8 | 63.1 | - | - |
| CONSTANTES DE ANTOINE*: | | | | |
| A | 7.716 | 8.50674 | 9.103 | 5.9237 |
| B | 1573.726 | 1806.54606 | 2653.70 | 871.0 |
| C | -24.679 | -30.28950 | 18.390 | -143.06 |

*Estas constantes fueron calculadas a partir de los tres datos de presión de vapor que se dan en ésta tabla y utilizando la ecuación:

$$\log P_v = A - \frac{B}{C + T} \quad T \text{ en } ^\circ K$$

La variación de la presión de vapor, de cada uno de estos compuestos, con respecto a la temperatura se muestra en la fig. A-1.

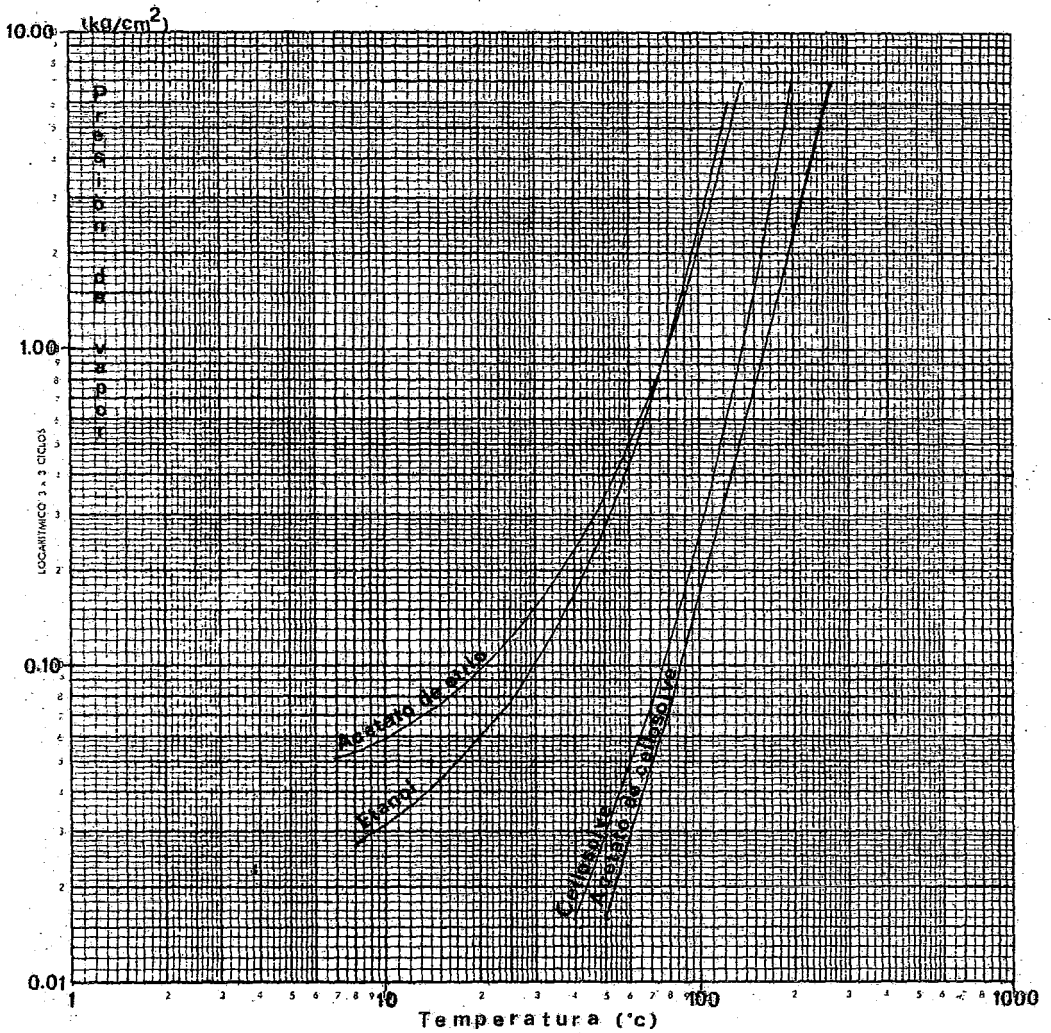


FIG. A-1 PRESIONES DE VAPOR DE LOS CUATRO COMPUESTOS.

CALCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO QUIMICO
K DE LA REACCION

La constante de equilibrio químico K de la reacción está relacionada con la variación de la energía libre por la ecuación:

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

en donde ΔG° es la variación de la energía libre de la mezcla a una temperatura de referencia, y está dada por la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

ΔH° y ΔS° son la variación de entalpía y de entropía de la mezcla a la temperatura de referencia; estas están dadas por sus respectivas ecuaciones:

$$\Delta H^{\circ} = \sum_i^n (n_i \Delta H_i)_{\text{prod}} + \sum_i^n (n_i \Delta H_i)_{\text{react}}$$
$$\Delta S^{\circ} = \sum_i^n (n_i S_{i298}^{\circ})_{\text{prod}} + \sum_i^n (n_i S_{i298}^{\circ})_{\text{react}}$$

en donde n_i representa a los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente, en la reacción y se consideran de signo positivo para los productos y de signo negativo para reactivos.

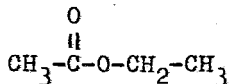
Dada la escasez de datos referentes a las entalpías de formación y a las entropías de cellosolve y acetato de cellosolve, se procedera a efectuar el cálculo de la constante de equilibrio químico K, calculando ΔH_f° y S_{298}° para reactivos y productos por un método de contribución de grupos.

Un método satisfactorio para el cálculo de ΔH_f^0 y S_{298}^0 , por contribución de grupos, es el método de Benson (18).

a) Cálculo de ΔH_f^0 y S_{298}^0 para acetato de etilo:

El método de Benson supone que el gas se comporta como gas ideal:

estructura del acetato de etilo:



| GRUPO | ΔH_f^0 kcal/g mol | S_{298}^0 cal/g mol °K | Cp_{300}^0 cal/g mol °K |
|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| C-(CO)-(H) ₃ | -10.1 | 30.41. | 6.19 |
| CO-(C)-(O) | -35.1 | 4.78 | 5.97 |
| O-(CO)-(C) | -44.3 | 8.39 | 3.90 |
| C-(O)-(H) ₂ -(C) | - 8.1 | 9.80 | 4.99 |
| C-(C)-(H) ₃ | -10.08 | 30.41 | 6.19 |
| | <hr/> -107.68 | <hr/> 83.79 | <hr/> 27.24 |

Sin embargo, estos cálculos fueron efectuados para la fase gas, y la reacción se efectúa en fase líquida, por lo que debemos de corregir por la ecuación:

$$\Delta H_f^0(1) = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_v^0$$

$$\Delta S_{298}^0(1) = \Delta S_{298}^0(g) - \Delta S_v^0$$

$$\Delta S_v^0 = \frac{\Delta H_v^0}{T_e}$$

En la literatura (14,15) se encuentran datos de entalpía de vaporización, para acetato de etilo:

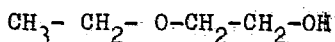
$$\Delta H_{vae}^0 = 8.40 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta H_{fae}^0(1) = -107.68 - 8.40 = -116.08 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta S_{vae}^{\circ} = \frac{8.40 \text{ kcal/g mol}}{350.114 \text{ }^{\circ}\text{K}} = 23.99 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S_{298ae(1)}^{\circ} = 83.79 - 23.99 = 59.8 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

b) Cálculo de ΔH_f° y S_{298}° para cellosolve:
estructura:



| GRUPO | ΔH_f° kcal/g mol | S_{298}° cal/g mol $^{\circ}\text{K}$ | C_p° cal/g mol $^{\circ}\text{K}$ |
|------------------------------|------------------------------------|---|---|
| C-(C)-(H) ₃ | -10.08 | 30.41 | 6.19 |
| 3 C-(C)-(O)-(H) ₂ | -24.30 | 29.40 | 14.97 |
| O-(C) ₂ | -23.70 | 8.68 | 3.40 |
| O-(C)-(H) | -37.9 | 29.07 | 4.33 |
| | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| | -95.98 | 97.56 | 28.89 |

El valor reportado en la literatura para la entalpía de evaporación del cellosolve es:

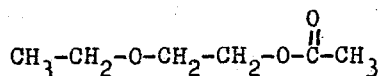
$$\Delta H_{vc}^{\circ} = 11.28 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta H_{fc(1)}^{\circ} = -95.98 - 11.28 = 107.26 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta S_{vc}^{\circ} = \frac{11.28 \text{ kcal/g mol}}{408.6 \text{ }^{\circ}\text{K}} = 27.61 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S_{298c(1)}^{\circ} = 97.56 - 27.61 = 69.95 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

c) Cálculo de ΔH_f° y S_{298}° para acetato de cellosolve:
estructura:



| GRUPO | ΔH_{f298}° kcal/g mol | S_{298}° cal/g mol $^{\circ}K$ | Cp_{300}° cal/g mol $^{\circ}K$ |
|------------------------------|---|--|---|
| C-(C)-(H) ₃ | -10.08 | 30.41 | 6.19 |
| 3 C-(C)-(O)-(H) ₂ | -24.30 | 29.40 | 14.97 |
| O-(C) ₂ | -23.70 | 8.68 | 3.40 |
| O-(CO)-(C) | -44.30 | 8.39 | 3.90 |
| CO-(O)-(C) | -35.10 | 4.78 | 5.97 |
| C-(CO)-(H) ₃ | -10.10 | 30.41 | 6.19 |
| | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| | -147.58 | 112.07 | 40.62 |

Desafortunadamente en la literatura revisada no se encontró el valor de la entropía de evaporación del acetato de cellosolve. Sin embargo por la regla de Trouton podemos asumir:

$$\Delta S_{vac}^{\circ} \approx 21 \text{ cal/g mol } ^{\circ}K$$

de donde:

$$\Delta H_{vac}^{\circ} = (21 \text{ cal/g mol } ^{\circ}K)(429.3 \text{ } ^{\circ}K) = 9.015 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta H_{fac(1)}^{\circ} = -147.58 - 9.015 = -156.595 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta S_{fac(1)}^{\circ} = 112.07 - 21 = 91.07 \text{ cal/g mol } ^{\circ}K$$

d) Cálculo de ΔH_f° y S_{298}° para etanol:
estructura:



| GRUPO | ΔH_{f298}° kcal/g mol | S_{298}° cal/g mol $^{\circ}K$ | Cp_{300}° cal/g mol $^{\circ}K$ |
|----------------------------|---|--|---|
| C-(C)-(H) ₃ | -10.08 | 30.41 | 6.19 |
| C-(C)-(O)-(H) ₂ | - 8.10 | 9.80 | 4.99 |
| O-(C)-(H) | -37.90 | 29.07 | 4.33 |
| | <hr/> | <hr/> | <hr/> |
| | -56.08 | 69.28 | 15.51 |

El valor de la entalpía de evaporación para el etanol reportado en la literatura es:

$$\Delta H_{ve}^{\circ} = 10.112 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta H_{fe(1)}^{\circ} = -56.08 - 10.112 = -66.192 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta S_{ve}^{\circ} = \frac{10.112 \text{ kcal/g mol}}{351.29 \text{ }^{\circ}\text{K}} = 28.785 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 69.28 - 28.785 = 40.495 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

e) Cálculo de la constante de equilibrio químico K: con los valores calculados es fácil ahora calcular la constante:

$$\Delta H_{f298(1)}^{\circ} = \Delta H_{fe(1)}^{\circ} + \Delta H_{fac(1)}^{\circ} - \Delta H_{fc(1)}^{\circ} - \Delta H_{fae(1)}^{\circ}$$

$$\Delta H_{f298(1)}^{\circ} = -66.192 - 156.595 + 107.26 + 116.08 = 0.553 \text{ kcal/g mol}$$

$$\Delta S_{f298(1)}^{\circ} = \Delta S_{fe(1)}^{\circ} + \Delta S_{fac(1)}^{\circ} - \Delta S_{fc(1)}^{\circ} - \Delta S_{fae(1)}^{\circ}$$

$$\Delta S_{f298(1)}^{\circ} = 28.785 + 91.07 - 69.95 - 59.8 = -9.895 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K}$$

Si escogemos como estado normal los compuestos líquidos puros a 298 $^{\circ}\text{K}$ y 1 atm., se tiene:

$$\Delta G_{298(1)} = \Delta H_{f298(1)}^{\circ} - T \Delta S_{f298(1)}^{\circ}$$

$$\Delta G_{298(1)} = 553 \text{ cal/g mol} - (298 \text{ }^{\circ}\text{K})(-9.895 \text{ cal/gmol }^{\circ}\text{K})$$

$$\Delta G_{298(1)} = 3501.71 \text{ cal/g mol}$$

La variación de K con respecto a la energía libre $\Delta G_{298(1)}$ está dada por la relación:

$$K = e^{-\Delta G/RT} = e^{-\frac{3501.71 \text{ cal/g mol}}{(1.987 \text{ cal/g mol }^{\circ}\text{K})(298 \text{ }^{\circ}\text{K})}} = 0.0027$$

Suponiendo que ΔH varía poco con respecto a la temperatura:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si: $T_1 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$

y T_2 es la temperatura a la cual se efectúa la reacción:

$$T_2 = 120 \text{ }^\circ\text{C} = 393 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$K_{298} = 0.0027$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 553 \text{ cal/g mol}$$

Entonces:

$$K_{T_2} = K_{T_1} e^{- \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$K_{393} = 0.0027 e^{- \frac{553 \text{ cal/g mol}}{1.987 \text{ cal/g mol }^\circ\text{K}} \left(\frac{1}{393 \text{ }^\circ\text{K}} - \frac{1}{298 \text{ }^\circ\text{K}} \right)}$$

$$K_{393} = 0.00338$$

A P E N D I C E B

BALANCE DE MATERIA

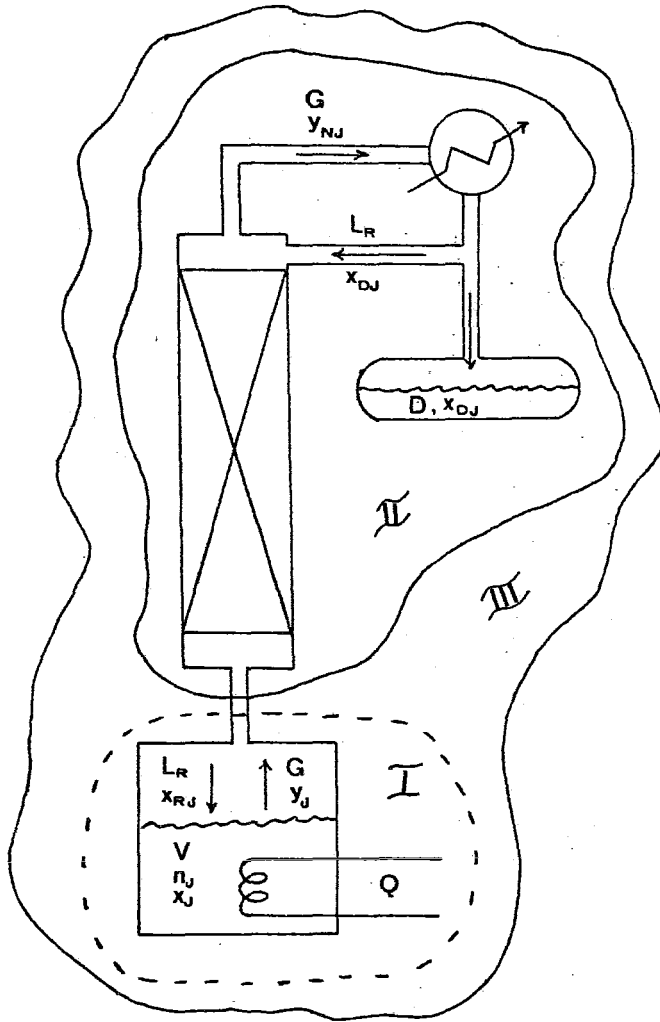


FIG. B-1.- REPRESENTACION DEL SISTEMA POR SECCIONES

BALANCE DE MATERIA

El balance de masa para el sistema de operación, se plantea por secciones en base a la figura B-1.

La sección I comprende al reactor, en el cual coexiste un equilibrio líquido-vapor, además hay variación de la composición de cada componente debido a la reacción química que se efectúa; el balance de masa sera:

$$\rho \frac{dV}{dt} = (G - L_R) \dots\dots\dots (1)$$

el balance por componente sera:

$$L_R x_{Rj} - G y_j - r V = \rho \frac{d(V x_j)}{dt} \dots\dots\dots (2)$$

en donde r es la velocidad de reacción y ρ es la densidad de la mezcla líquida contenida en el reactor.

El balance de masa para la sección II puede ser escrito en la forma:

$$G = L_R + D \dots\dots\dots (3)$$

El balance para el componente j :

$$G y_j = L_R x_{Rj} + D x_{Dj} \dots\dots\dots (4)$$

Puede intentarse un balance global para la unidad de operación, sección III, y el cual quedara expresado en la forma:

$$M_o = M_t + L_{ret} + G_{ret} + D_t (\Delta t) \dots\dots\dots (5)$$

en donde L_{ret} y G_{ret} son el líquido y el gas retenido en la columna al tiempo t .

Definamos ahora la relación de reflujo R , como la cantidad de líquido reflujaado L_R a la columna con respecto a la cantidad de líquido extraído en forma de destilado D :

$$R = \frac{L_R}{D} \dots\dots\dots (6)$$

Podemos ahora hacer consideraciones del comportamiento del sistema: consideramos que la reacción se lleva a cabo isotermicamente, por lo que T es constante en el reactor; podemos suponer que el calor Q , suministrado al reactor es constante; suponemos que el calor latente de vaporización λ_v de la mezcla es constante; la presión del sistema P se considera constante; podemos suponer además que la relación de reflujo R es constante; así mismo la densidad de las fases condensadas ρ , ρ_R y ρ_D puede considerarse constante; se asumira que el comportamiento de la fase gas como la de las fases condensadas es ideal.

De las suposiciones anteriores se desprende lo siguiente:

- 1.- De un balance combinado de materia y energía y el hecho de que λ_v y Q son constantes se desprende:

$$G = \frac{Q}{H_v - h}$$

en donde H_v es la entalpía del vapor (cal/g) y h es la entalpía de la mezcla líquida contenida en el reactor (cal/g). Para simplificar la expresión de G , expresemos en forma sencilla las entalpías para lo cual asumamos que la entalpía del líquido puede ser expresada por el producto de una temperatura absoluta T ($^{\circ}K$) y una capacidad calorífica promedio C_p (cal/g mol $^{\circ}K$) :

$$h = C_p T$$

y la entalpía del gas puede expresarse en igual forma:

$$H_v = C_p T + \lambda_v$$

de donde:

$$G = \frac{Q}{\lambda_v} \dots\dots\dots (7)$$

La expresión (7) indica que el flujo G (g mol/seg) es constante.

Sin embargo la composición de G es una variable. La composición del componente j en la fase gas al tiempo t, $(y_j)_t$, puede ser relacionada con la composición del componente j en la fase líquida al tiempo t, $(x_j)_t$, por medio de la ley de Raoult:

$$(y_j)_t = (x_j)_t P_{vj} / P \dots\dots\dots (8)$$

La presión de vapor del componente j, P_{vj} , puede ser calculada a la temperatura T por medio de la ecuación de Antoine:

$$\log P_{vj} = A_j - \frac{B_j}{C_j + T} \dots\dots\dots (9)$$

2.- De la suposición de que P y T son constantes y además de que la fase gas se comporta como un gas ideal se tiene:

$$\rho_v = \frac{n M_g}{V_g} = \frac{M_g P}{R T} \dots\dots\dots (10)$$

Considerando que el peso molecular del gas M_g es constante, la ecuación (10) expresa que la densidad del gas ρ_v se mantiene constante.

3.- De la suposición de que la relación de reflujo R es constante y de la deducción de que el flujo de gas G permanece

constante se tiene:

$$R = \frac{L_R}{D} \dots\dots\dots (6)$$

De la ecuación (3) se tiene:

$$G = L_R + D \dots\dots\dots (3)$$

$$D = G - L_R \dots\dots\dots (11)$$

Sustituyendo (11) en (6) :

$$R = \frac{L_R}{G - L_R} \dots\dots\dots (12)$$

De (12) se deduce que si R y G permanecen constantes, para que la expresión se cumpla L_R debe permanecer constante. En consecuencia de la ecuación (11) se desprende que el flujo de destilado D es constante. Sin embargo el hecho de que los flujos L_R y D permanezcan constantes no implica que sus composiciones permanezcan constantes.

Podemos suponer que la composición del componente j, x_{Rj} , en el líquido L_R que sale de la columna, en el tiempo t, se encuentra en equilibrio con la composición del componente j, y_j , en el gas G que entra a la columna, en el tiempo t. Por lo que podemos relacionar la fracción mol del componente j en ambas fases por la expresión:

$$y_j = \frac{x_{Rj}}{1 + (\alpha_{jB} - 1) x_{Rj}} \dots\dots\dots (13)$$

Rearreglando para x_{Rj} :

$$x_{Rj} = \frac{y_j}{(1 - y_j) \alpha_{jB} + y_j} \dots\dots\dots (14)$$

en donde α_{jB} es la volatilidad relativa del componente j con respecto al componente B y está definida por la expresión:

$$\alpha_{jB} = \frac{P_{vj}}{P_{vB}} \dots \dots \dots (15)$$

Estamos ahora en la posibilidad de integrar la ecuación (1) entre los límites V_0 a V y 0 a t :

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_0^t (G - L_R) dt$$

$$V = V_0 + \frac{(G - L_R) t}{\rho} \dots \dots \dots (16)$$

Podemos substituir (14) y (8) en (2) :

$$L_R x_{Rj} - G y_j - r V = \rho \frac{d(V x_j)}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

$$L_R \left(\frac{y_j}{(1 - y_j) \alpha_{jB} + y_j} \right) - G y_j - r V = \rho \frac{d(V x_j)}{dt}$$

$$L_R \left(\frac{x_j P_{vj}}{P \alpha_{jB} + x_j P_{vj} (1 - \alpha_{jB})} \right) - \frac{G x_j P_{vj}}{P} - r V = \rho x_j \left(\frac{dV}{dt} \right) + \rho V \left(\frac{dx_j}{dt} \right)$$

Substituyendo (1) y reorganizando:

$$x_j \left(\frac{L_R P_{vj}}{P \alpha_{jB} + x_j P_{vj} (1 - \alpha_{jB})} - \frac{G P_{vj}}{P} - G + L_R \right) - r V = \rho V \left(\frac{dx_j}{dt} \right) \dots (17)$$

Ecuación que finalmente permite calcular la variación de la composición en el reactor en función del tiempo.

NOMENCLATURA

Simbolo

| | |
|------------|--|
| A, B, C | Constantes de Antoine |
| C_{ac}^F | Concentración final de acetato de cellosolve (g mol/ cm ³) |
| C_c^f | Concentración final de cellosolve en el reactor (g mol/ cm ³) |
| C_c^l | Concentración de cellosolve en el destilado (g mol/ cm ³) |
| C_c^o | Concentración inicial de cellosolve (g mol/ cm ³) |
| $C_p(1)$ | Capacidad calorífica del líquido (cal/ g mol °C) |
| D | Flujo de destilado (g mol/ seg) |
| G | Flujo de gas (g mol/ seg) |
| h | Entalpía de la mezcla líquida (kcal/ g mol) |
| IP | Indicador de presión |
| IT | Indicador de temperatura |
| K | Constante de equilibrio químico |
| L_R | Flujo de líquido reflujo (g mol/ seg) |
| M | Peso molecular del componente (g/ g mol) |
| M_g | Peso molecular del gas (g/ g mol) |
| M_o | Masa inicial de la mezcla de reactivos (g) |
| M_t | Masa de la mezcla líquida en el reactor al tiempo |
| N_{ac}^F | Número de moles finales de acetato de cellosolve |
| N_c^F | Número de moles finales de cellosolve |
| N_c^o | Número de moles iniciales de cellosolve |
| n_r | Índice de refracción |
| n_i | Número de moles del componente i |

| | |
|-----------------------------|--|
| P | Presión del sistema (kg/ cm ²) |
| P _c | Presión crítica (atm) |
| P _v | Presión de vapor (mm Hg) |
| Q | Calor suministrado al reactor (cal/ seg) |
| R | Constante universal de los gases (1.987 cal/ g mol °K) |
| R | Relación de reflujo |
| r | Velocidad de reacción |
| T | Temperatura de la mezcla reaccionante (°K) |
| T _c | Temperatura crítica (°C) |
| T _e | Temperatura de ebullición a 760 mm Hg (°C) |
| T _f | Temperatura de fusión a 760 mm Hg (°C) |
| V | Volumen de la mezcla líquida en el reactor (cm ³) |
| V _c ^f | Volumen final de la mezcla (cm ³) |
| V _c ^o | Volumen inicial de mezcla (cm ³) |
| X | Conversión de cellosolve a acetato de cellosolve |
| x _{Dj} | Fracción mol del componente j en el condensado |
| x _j | Fracción mol del componente j en la mezcla reaccionante |
| x _{Rj} | Fracción mol del componente j en el líquido que sale de la columna de rectificación. |
| y _j | Fracción mol del componente j en el gas generado en el reactor. |
| y _{Nj} | Fracción mol del componente j en el gas que abandona la columna de rectificación. |
| α _{js} | Volatilidad relativa del componente j con respecto al componente B |
| γ | Tensión superficial (dinas/ cm ²) |
| ΔG ^o | Energía libre standard de Gibbs (cal/g mol) |

| | |
|-----------------------------|--|
| $\Delta G_{298(1)}$ | Energía libre de Gibbs de la mezcla líquida (cal/ g mol) |
| $\Delta H_c^{\circ}(1)$ | Calor standard de combustión del líquido (kcal/ g mol) |
| $\Delta H_f^{\circ}(1)$ | Calor de formación standard del líquido (kcal/ g mol) |
| ΔH_v | Entalpía de vaporización (kcal/g mol) |
| $\Delta H_w^{\circ}(g)$ | Entalpía de la fase gas (kcal/ g mol) |
| ΔS° | Entropía standard (cal/ g mol $^{\circ}K$) |
| $\Delta S_f^{\circ}(1)$ | Entropía standard de la mezcla líquida (cal/ g mol $^{\circ}K$) |
| ΔS_v° | Entropía de vaporización (cal/ g mol $^{\circ}K$) |
| $\Delta S_{298}^{\circ}(g)$ | Entropía de la fase gas a 298 $^{\circ}K$ (cal/ g mol $^{\circ}K$) |
| λ_v | Calor latente de vaporización de la mezcla líquida reaccionante (kcal/ g mol) |
| μ | Viscosidad (centipoises). |
| ρ | Densidad (g/ cm ³) |
| ρ_D | Densidad del líquido destilado extraído del reactor (g/ cm ³) |
| ρ_R | Densidad del líquido reflujo al reactor (g/ cm ³) |

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Sam H. Johnson Jr. and Howard N. Wright Jr. .-
Process for the Manufacture of Glycol Ether
Acetates.- U.S. patent 3,700, 726 (1972)
- 2.- Morrison and Boyd .- Química Orgánica.- Fondo Educa-
tivo Interamericano S.A. (1976)
- 3.- William Chalmers.- Organic Syntheses.- vol 15.-
1935, p. 32.
- 4.- Gladstone and Tribe .- J. Chem. Soc. .- vol 39.-
1861, p. 4.
- 5.- Kaufman .- Handbook of Organometallic Compounds.-
D. Van Nostrand Company Inc.
- 6.- Savidan .- Resinas Cambiadoras de Iones.- Ed. Alhambra
(1967)
- 7.- Helfferich F. .- Ion Exchange.- Mc. Graw Hill.-
New York (1962)
- 8.- Kunin R. .- Ion Exchange Resins.- Wiley.- New York
(1950)
- 9.- A.R. Pitochelli .- Ion Exchange Catalysis and Matrix
Effects.- Fluid Process Chemicals.- ROHM and HAAS.
- 10.- Rohm and Haas C. .- Technical Bulletin Fluid Process
Chemicals, AMBERLYST 15, Synthetic Resin Catalyst
(1978)

- 11.- Rohm and Haas C. .- Amber-hi-lites.- may. 1972
No. 128
- 12.- Rohm and Haas C. .- Amber-hi-lites.- july, 1973
No. 135
- 13.- Sheflan Jacobs.- The Handbook of solvents.-
D. Van Nostrand Company Inc.
- 14.- Riddick, John Allen .- Organic Solvents.-
Wiley-Interscience.- New York.- 1970.- Third Ed.
- 15.- Ibert Mellan.- Industrial Solvents Handbook.- Noyes
Data Corporation Park Ridge.- New Jersey.- U.S.A.
1977.- Second Edition.
- 16.- Diccionario de Química y de Productos Químicos.-
Ediciones Omega S.A. .- Barcelona.
- 17.- R.H. Perry and C.H. Chilton.- Chemical Engineers'
Handbook.- Mc. Graw Hill.- Fifth Edition.
- 18.- R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood .-
The Properties of gases and liquids.- Mc. Graw Hill.-
Third Edition.
- 19.- Luyben .- Process Modeling Simulation and Control
for Chemical Engineers.- Mc. Graw Hill.