

57

21/1/94



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA
OBTENCION DE ACRILATO DE METILO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
OCTAVIO LARA ESPINDOLA



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1994



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 está 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 DESIGNADO:



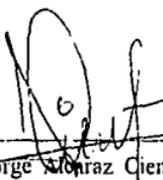
PRESIDENTE	Prof. CARITINO MORENO PADILLA
VOCAL	Prof. TOMAS VIVEROS GARCIA
SECRETARIO	Prof. JORGE ALCARAZ CIENFUEGOS
1er. SUPLENTE	Prof. EDUARDO ROMERO NOCHEBUENA
2do. SUPLENTE	Prof. RAFAEL HERRERA NAJERA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Lugar donde se desarrolló el tema:

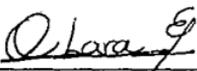
Laboratorio de Catálisis
Departamento de Ingeniería Química
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del Tema



I. Q. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante



Octavio Lara Espindola

DEDICATORIA :

A mi padre, Lic. Eustolio Lara Moreno y a mi madre, Profra. María Guadalupe Espindola, por la confianza depositada en mí y por el ejemplo de trabajo y de constancia que siempre han sido para mí.

A mis hermanos Lluvia María y Mauricio.

A la memoria de mi abuelo, Ricardo Espindola Moreno.

A Araceli, delicada flor en medio del desierto, con todo mi amor.

A todos mis amigos y compañeros, en particular: Pancho, Miguel Angel (Chac), Mario César, Marco Antonio, Livia, Oscar, José Luis, Rafaela, Rufino, Adrián, Rodolfo, Hans, Emilio, Pancho (Venadito) y Sergio Vázquez; por su compañía a lo largo de este tiempo y por los momentos que pudimos compartir.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación que me brindaron.

A *Los Beatles*, a James Marshall Hendrix y a Buddy Holly, precursor casi olvidado, por la música que nos legaron.

AGRADECIMIENTOS :

Esta tesis fué sugerida por el Profr. Martín Hernández Luna y el Profr. Jorge Alcaraz Cienfuegos y se llevó a cabo bajo su dirección. Estoy profundamente en deuda con ellos por las sugerencias y las críticas y en particular con J. Alcaraz quien muy pacientemente revisó este trabajo. Ha sido un gran privilegio trabajar con ellos.

Quiero expresar también mi reconocimiento a todos aquellos quienes generosamente dieron su tiempo para leer el texto y hacerle críticas valiosas .

Finalmente, quisiera expresar mi gratitud por el apoyo económico otorgado a lo largo de la elaboración de este proyecto a :

La compañía Formulaciones Omega S. A. de C. V.

El sub-programa 127 " Formación Básica para la Investigación " de la Facultad de Química.

INDICE

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1. Aspectos Generales.	
1.1.- Antecedentes.	4
1.2.- Propiedades del acrilato de metilo.	
1.2.1.- Propiedades físicas.	5
1.2.2.- Propiedades químicas.	5
1.3.- Procesos de obtención de acrilato de metilo empleados industrialmente.	
1.3.1 - Procesos primarios.	8
1.3.2.- Procesos secundarios.	11
1.4.- Principales usos del acrilato de metilo en la actualidad.	14
1.5.- Toxicología y seguridad industrial.	17
Capítulo 2. Reacción	
2.1.- Variables estudiadas.	20
2.2.- Descripción del equipo.	21
2.3.- Reactivos.	23
2.4.- Procedimiento experimental.	
2.4.1.- Montaje del equipo.	24
2.4.2.- Procedimiento de operación.	24
2.5.- Métodos analíticos para la determinación de reactivos y productos.	
2.5.1.- Cromatografía de gases.	25
2.5.2.- Determinación de contenido de agua.	26
2.6.- Tratamiento de los datos.	27

Capítulo 3. Separación y Purificación

3.1.- Destilación de la mezcla.	31
3.2.- Extracción en fase líquida	32
3.2.1.- Pruebas de laboratorio	44
3.3.- Destilación del extracto resultante de la operación líquido líquido.	
3.3.1.- Descripción del equipo.	48
3.3.2.- Procedimiento experimental.	48
3.4.- Métodos analíticos para la determinación de los compuestos involucrados.	49
3.5.- Tratamiento de los datos.	50

Capítulo 4. Resultados, Análisis y Discusión

4.1.- Etapa de reacción.	
4.1.1.- Efecto de la presión.	52
4.1.2.- Efecto de la temperatura.	52
4.1.3.- Efecto de la relación inicial de reactivos.	53
4.1.4.- Efecto de la concentración inicial de catalizador.	54
4.1.5.- Efecto de la presencia de agua.	56
4.2.- Etapa de separación.	
4.2.1.- Destilación de la mezcla.	56
4.2.2.- Extracción líquido líquido.	
4.2.2.1.- Cálculo teórico del número de etapas.	61
4.2.2.2.- Cálculo de los parámetros de extracción.	64
4.2.3.- Destilación del extracto resultante de la operación líquido líquido (Fase acuosa).	66

Capítulo 5. Diagrama de Proceso

5.1.- Descripción del proceso de obtención de acrilato de metilo.	69
5.2.- Circuitos de recuperación	70

Capítulo 6. Algunos Aspectos Económicos

6.1.- La industria de petroquímicos intermedios en México.	72
6.2.- Producción de acrilatos.	73
6.3.- Importación de acrilato de metilo.	75
6.4.- Estimación de la demanda de acrilato de metilo.	77
6.5.- Cálculo de la utilidad del proceso.	78

Conclusiones	82
---------------------	-----------

Apéndices

A.- Subproductos de la reacción.	84
B.- Cromatogramas más importantes.	89
C.- Equilibrio líquido líquido del sistema metanol-acrilato de metilo-agua.	92
D.- Propuesta del tratamiento de los residuos.	94

Referencias Bibliográficas	97
-----------------------------------	-----------

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El hombre ha inventado y construido para su bienestar objetos y enseres, utilizando como materiales los plásticos acrílicos o poliacrílatos. Los acrílatos pertenecen a la familia de los ésteres orgánicos. Los compuestos de este tipo más importantes en la industria son el acrílato de metilo, acrílato de etilo, acrílato de butilo, acrílato de 2 etil hexilo y metacrílato de metilo. El acrílato de metilo es empleado en la fabricación de fibras textiles, en recubrimientos y como punto de partida para la obtención de acrílatos de más alto peso molecular. No obstante, su principal uso, junto con otros acrílatos, es como intermediario en la preparación de polímeros y copolímeros, conocidos comúnmente como plásticos acrílicos o poliacrílatos.

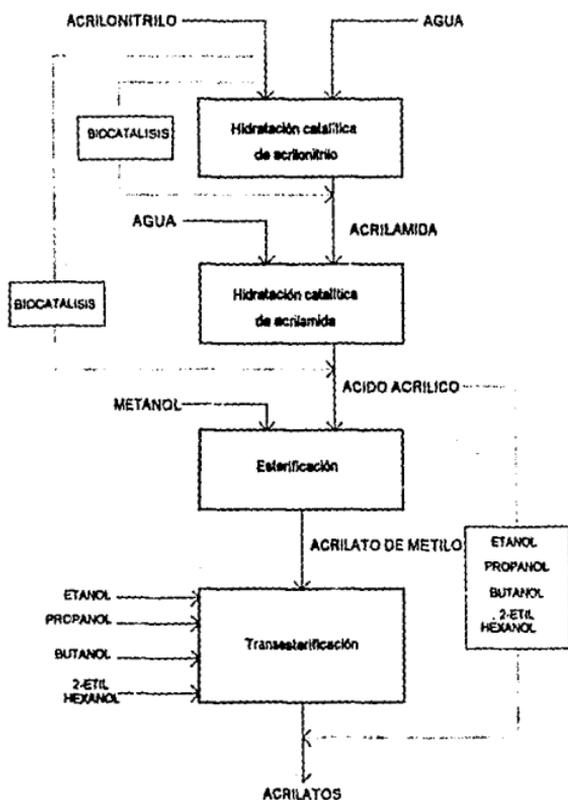
Los poliacrílatos presentan una combinación única de propiedades que les dan características como claridad de cristal, excepcional resistencia a las condiciones atmosféricas, gran resistencia al ataque de los químicos, al calor y a la luz ultravioleta. Los plásticos acrílicos, además de sus excelentes propiedades ópticas, tienen baja absorción de agua, buena resistividad eléctrica y estabilidad mecánica, de tal suerte que son producidos para ser usados de muchas formas, como lámina, varilla, tubo, película y pastillas en la fabricación de resinas.

Esta combinación de formas y propiedades ha sido una ventaja determinante para que los plásticos acrílicos se utilicen en la elaboración de distintos productos de uso intermedio y final, mismos que van desde la industria en general, hasta la aplicación médica, pasando desde luego a los artículos para el hogar, a la industria automotriz y de sus partes y los electrónicos.

Para la obtención del acrílato de metilo a nivel industrial, existen diferentes métodos. Los más comunes consisten en la síntesis del ácido acrílico a partir de óxido de etileno, de acetileno o de propileno y simultáneamente o en un paso posterior, se hace la obtención del éster. En este trabajo se emplea una ruta partiendo ya de un derivado acrílico.

El presente trabajo forma parte de un amplio proyecto de mayor alcance (ver la Fig. I-1) de varias etapas cuyo objetivo principal es el darle un alto valor agregado al acrilonitrilo. Por esta razón, partiendo de ácido acrílico, se propone un proceso de obtención de acrílato de metilo por medio de una reacción de esterificación.

Fig. I-1.-PROYECTO ACRILATOS



A grandes rasgos, la esterificación consiste en hacer reaccionar el ácido acrílico con alcohol metílico en exceso y en presencia de un catalizador ácido.

Los resultados son sometidos a un análisis de los diferentes parámetros de experimentación como son la temperatura, la relación molar de reactivos, y la concentración de catalizador. Posteriormente, se proponen las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de esterificación y el tipo de reactor en donde hacerla.

Los resultados obtenidos en el laboratorio se toman como base para elaborar un diagrama simple de proceso. Considerando los resultados, se presentan recomendaciones y lineamientos generales con la intención de que puedan ser útiles para posteriores pruebas a nivel planta piloto.

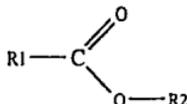
Con el desarrollo del proceso sugerido en esta tesis se plantearon los siguientes objetivos:

- (•) Usar el ácido acrílico producido en la anterior etapa del proyecto (Fig. 1-1),
- (•) Tener una ruta eficiente, simple, rápida y directa para llegar al éster,
- (•) Presentar un proceso viable desde la perspectiva de protección al medio ambiente.

CAPITULO 1

CAPITULO I.- ASPECTOS GENERALES

Los ésteres orgánicos se clasifican como derivados de los ácidos carboxílicos y son compuestos que se representan con la fórmula :

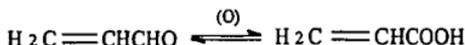


Los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico genéricamente reciben el nombre de acrilatos o ésteres acrílicos. Sobre ellos se hablará en lo sucesivo.

1.1.- Antecedentes.

Históricamente, el desarrollo de los acrilatos y de los metacrilatos se ha dado en forma lenta. Los ésteres del ácido acrílico han sido conocidos desde hace más de un siglo, no obstante, la primera vez que recibieron un estudio serio, se debió a los esfuerzos pioneros realizados por Otto Röhm.

El ácido acrílico (ácido 2-propenoico) se preparó por primera vez por la oxidación con aire de la acroleína en 1843.



Curiosamente, después de usar otras rutas por los últimos sesenta años, es esta, el proceso recientemente desarrollado de la oxidación catalítica del propileno para obtener acroleína, el proceso industrial de preferencia en la actualidad.

El acrilato de metilo y el acrilato de etilo se sintetizaron en 1873, pero en esa época no se observó que polimerizaran. En 1880, se reportó la existencia del poliacrilato de metilo por G. W. A. Kahlbaum, quien notó que en destilación arriba de 320 °C, el polímero no se degradaba. En 1901, Röhm observó notables propiedades de los polímeros acrílicos mientras trabajaba en su tesis doctoral, no obstante, pasaría un cuarto de siglo antes de que sus observaciones pudieran convertirse en un proceso comercial.

En 1912, Röhm obtuvo una patente estadounidense de la vulcanización con sulfuro de los acrilatos. Gracias al trabajo constante desarrollado en el laboratorio

de Rohm, la primera producción limitada de acrilatos comenzó en 1927 por la empresa Rohm and Haas Company en Darmstadt, Alemania. El proceso inicial empleado en la planta se basó en la deshidratación y esterificación de la etilén cianohidrina. Durante la Primera Guerra Mundial, la necesidad del etileno como una materia prima importante para la síntesis de compuestos químicos alifáticos llevó al desarrollo de éste proceso en Alemania y en Estados Unidos.

La manufactura en los Estados Unidos comenzó en la planta de Bristol, Pennsylvania de la Rohm and Haas Co. en 1931. A pesar de que los acrilatos en forma de monómeros han estado disponibles desde este año en los Estados Unidos, su uso fué relativamente limitado hasta que las reducciones de costos y precios que realizó la Rohm and Haas, comenzando en el año de 1953, llevaron a un mayor uso de los acrilatos y a un rápido crecimiento de nuevos mercados.

En 1956, BASF comercializó por primera vez el proceso Reppe de producción de acrilatos, en una planta en Ludwigshafen, que hoy en día puede fabricar 53 millones de libras por año de ésteres acrílicos. Deseosos de irrumpir en el mercado americano, pero confrontados con las altas tarifas de importación de los Estados Unidos, la firma alemana combinó su tecnología con la experiencia de mercadotecnia de Dow. La compañía resultante, en Freeport Tex., trajo una versión americana del proceso Reppe en marcha en 1960, y que ahora produce metil, etil, butil y 2 etilhexil acrilatos, así como también ácido acrílico.

1.2.- Propiedades del acrilato de metilo.

1.2.1.- Propiedades físicas.

Estas propiedades se listan en la Tabla 1.1. Se tomaron de publicaciones de los fabricantes en los Estados Unidos y son propiedades típicas de materiales disponibles comercialmente. También se incluyen los principales grados de inhibidor que contiene el acrilato de metilo.

1.2.2.- Propiedades químicas.

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

TABLA 1.1	
Propiedades Físicas del Acrilato de Metilo	
Fórmula molecular	C ₄ H ₆ O ₂
Peso molecular	86.09
Punto de ebullición a 760 mmHg °C	79.9
Punto de ebullición a 100 mmHg °C	27.7
Punto de congelación °C	-76
d ₄ ²⁵	0.950
n _D ²⁵	1.4003
Viscosidad a 25 °C, cp	0.47
Punto flash °F	50
Coficiente de expansión cúbica por °C (15 a 60 °C)	0.00136
Calor de vaporización, cal / g	92
Calor de polimerización, kcal / mol	18.809
Calor específico, cal / (g)(°C)	0.48
Solubilidad a 23 °C	
En agua, partes / 100	5
De agua, partes /100 monómero	2.5
Grados de inhibidor	
MEHQ, ppm	15, 50, 200, 1000
HQ, ppm	1000
Puntos de ebullición de los azeótropos	
Con agua, °C, 101 kPa	71
Contenido de agua, %	7.2
Con metanol, °C, 101 kPa	62.5
Contenido de metanol, %	54
Con etanol, °C, 101 kPa	73.5
Contenido de etanol, %	42.4

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

Los acrilatos y los metacrilatos polimerizan fácil y rápidamente. Las películas de poliacrilato de metilo son ligeramente atacadas por soluciones acuosas de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Sin embargo, a temperaturas elevadas (100 °C), el hidróxido de sodio saponifica y disuelve rápidamente dichas películas. El poli-metilmacrilato tiene extrema resistencia a la luz y al clima. En cambio, los poli-álquil acrilatos no son tan resistentes a la luz y a la exposición externa.

Para evitar la formación de polímero cuando se llevan a cabo otras reacciones con el ácido acrílico y sus derivados insaturados, es importante usar condiciones suaves y un inhibidor de polimerización. Los acrilatos y los metacrilatos tienen las mismas reacciones, pero las velocidades de reacción y los rendimientos de las reacciones de los acrilatos usualmente son más altos.

1.2.2.1. - Reacciones.

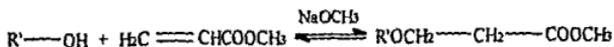
El acrilato de metilo tiene una serie de reacciones típicas de los ésteres orgánicos. Algunas de las más importantes de estas reacciones se enuncian a continuación:

Derivados en posición β

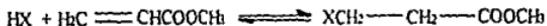
Con amoníaco para producir amino ésteres terciarios.



Con alcoholes para producir β-alcohoxy propionatos.



Con hidrógeno activo para producir propionatos β sustituidos.

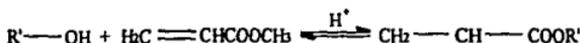


Con aminas primarias para producir β -amino-propionatos.



Esteres derivados.

Trans-esterificación para producir ésteres de acrilatos.



Saponificación para producir acrilato de sodio.



1.3.- Procesos de obtención de acrilato de metilo empleados industrialmente.

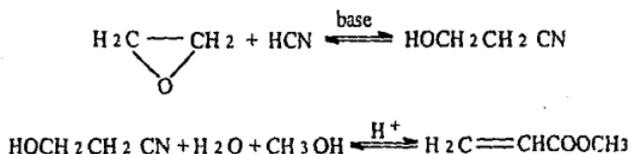
1.3.1.- Procesos Primarios.

Estos son los métodos más comunmente usados en la industria para formar directamente monómeros acrílicos como los ácidos o los ésteres a partir de materias primas no acrílicas. Las principales rutas comerciales a los acrilatos de cadena corta, en la década de los 60's estaban basadas en la etilén cianohidrina, el acetileno o la β -propiolactona. En los últimos 30 años, la producción de ácido acrílico se ha basado en el acetileno. Sin embargo, la ruta del acetileno se ha vuelto cada vez menos atractiva debido a limitaciones en el abastecimiento de éste y al aumento de los costos. En contraste, nuevas facilidades para la manufactura de acrilatos tienden a basarse en la oxidación del propileno.

1.3.1.1.- Etilén Cianohidrina.

Como ya se indicó, este fué el primer proceso para la manufactura de los acrilatos y usó la adición básica catalizada de ácido cianhídrico al óxido de etileno.

El producto, la etilén cianohidrina, es simultáneamente hidrolizada y deshidratada bajo condiciones fuertemente ácidas.

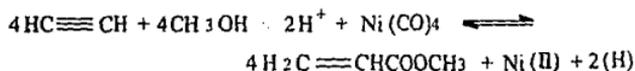


El ácido acrílico puede aislarse de la mezcla de reacción cruda o puede agregarse metanol para formar el acrilato de metilo. Aunque esta ruta se emplea normalmente para la producción de acrilato de metilo o de etilo, también puede utilizarse para producir alquil-ésteres de mayor cadena. Esta ruta fué reemplazada en la Rohm and Haas Co. por la ruta basada en el acetileno en 1954, y en la Union Carbide por el proceso de oxidación de propileno en 1970.

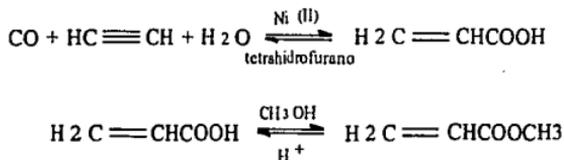
1.3.1.2.- Carbonilación de Acetileno.

Walter Reppe descubrió en Alemania la síntesis del ácido acrílico o sus ésteres por la carbonilación del acetileno con monóxido de carbono y agua, o alcoholes en la presencia de carbonilo de níquel. Este descubrimiento llevó a varios procesos de uso comercial.

La reacción de Reppe original requiere de una relación estequiométrica de carbonilo de níquel a acetileno. La reacción procede bajo condiciones muy suaves usando el carbonilo de níquel como la fuente de monóxido de carbono.



o catalíticamente bajo altas presiones y temperaturas elevadas usando monóxido de carbono y sales de níquel :



Entonces los ésteres se preparan en una segunda etapa de una solución de ácido acrílico.

Por otro lado, la Rohm and Haas Co. ha desarrollado un proceso modificado en el cual se proporciona, a partir de una fuente separada, del 60 al 80 % del monóxido de carbono necesario y el restante a partir del carbonilo de níquel.

Para dicho proceso, primero se establece la reacción estequiométrica. Como siguiente paso se impone el proceso catalítico alimentando monóxido de carbono, acetileno, agua, alcohol y ácido en proporciones muy controladas. Se conservan las condiciones suaves del proceso estequiométrico, pero el monóxido de carbono se vuelve el reactivo primario, el carbonilo de níquel entonces actúa como un catalizador y una fuente secundaria de monóxido de carbono.

El proceso semicatalítico es muy versátil y puede modificarse para dar una variedad de acrilatos, de ácido acrílico, anhídrido acrílico y acrilamidas *n*-sustituídas. Una fracción substancial de la actual capacidad mundial emplea ya sea el proceso de alta presión para el ácido acrílico, o el proceso semicatalítico para los ésteres.

1.3.1.3.- Proceso β -Propiolactona.

Este método de preparación implica la adición de formaldehído al grupo carbonilo, muy reactivo, de un compuesto denominado ceteno. La β -propiolactona, el producto de la reacción, puede polimerizarse a poli- β -propiolactona. La descomposición del polímero en un intervalo de 100-150 °C en la presencia de una solución al 1 % de carbonato de sodio, da el ácido acrílico. Estas reacciones se muestran a continuación.

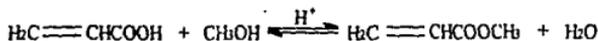
Se conocen un número de otras vías para la síntesis de ácido acrílico, incluyendo la condensación del formaldehído con ácido acético y la carbonilación de etileno, pero no se han desarrollado para uso comercial. Las tendencias actuales de los precios del metano (rutas de acetileno), etileno (ácido acético, acrilonitrilo o rutas de carbonilación) y propileno (oxidación) muestran que este último, permanecerá en operación para los próximos años.

1.3.2.- Procesos secundarios.

El término "procesos secundarios" no tiene la intención de indicar que estas rutas tienen poca importancia, sino que significa que se trata de métodos para la preparación de ésteres acrílicos por intraconversión de otros derivados acrílicos. Estos derivados siguen procedimientos generalmente similares a la bien estudiada química de los ácidos carboxílicos. A pesar de que algunos de los procesos primarios pueden adaptarse para la producción de ésteres de cadena mayor o de ésteres funcionalmente substituidos, se prefiere la preparación en lotes a partir de los ácidos, ésteres de cadena corta u otros puntos de partida debido a consideraciones económicas y a la escala de producción. Además, estos métodos son también los más comunmente usados en las síntesis de laboratorio.

1.3.2.1.- Esterificación directa del ácido acrílico.

La reacción del ácido acrílico con un alcohol en presencia de un catalizador a temperaturas arriba de 50 °C, da un éster. El ácido y el alcohol se refluxan en presencia de un catalizador ácido fuerte, como ácido sulfúrico o para-toluén sulfónico. Este método es el empleado en el presente trabajo para la obtención del acrilato de metilo.



1.3.2.2.- Hidrólisis del acrilonitrilo. Conversión del acrilonitrilo a acrilatos.

Como la etilén cianohidrina, el acrilonitrilo puede hidrolizarse en la presencia de ácidos minerales fuertes para dar ácido acrílico. Se han descrito procesos catalizados por un ácido en fase líquida en los cuales los acrilatos de metilo, etilo e isopropilo se preparan a partir del acrilonitrilo. Como ejemplo se

puede mencionar el proceso que usa Celanese en México, haciendo la alcoholisis del sulfato de acrilamida, para producir acrilatos a partir de acrilonitrilo. No obstante, durante 1993, Celanese cambiará la ruta de producción de los acrilatos vía acrilonitrilo por vía ácido acrílico.



También se ha reportado la conversión en fase vapor de mezclas de acrilonitrilo, metanol y agua sobre sílica gel a acrilato de metilo.

Algunos de los métodos de fabricación de acrilatos se resumen en la Fig. 1.1, donde se muestra la dependencia de estas rutas en hidrocarburos específicos usados como materias primas.

1.4.- Principales usos del acrilato de metilo en la actualidad.

Además del propio ácido acrílico, el acrilato de metilo y los ésteres como el acrilato de etilo, de n-butilo y de 2-etil hexilo, se fabrican a gran escala y son usados en todo el mundo principalmente para la producción de polímeros. Virtualmente toda la producción de monómero se convierte en polímeros y copolímeros. Los acrilatos son materia prima en la fabricación de pinturas, papel, acabados de cueros, resinas textiles y adhesivos. Los poliácridatos son mucho más suaves que los polimetacrilatos y por lo tanto tienden a ocuparse en aplicaciones que requieren flexibilidad y elongación.

La fabricación de plásticos moldeados e inyectados ocupa el mayor porcentaje de las aplicaciones de los poliácridatos. Las aplicaciones industriales de soluciones o dispersiones de poliácridatos como recubrimientos o impregnantes son muchas y variadas. De hecho, en el periodo de 1925 a 1930, la primera aplicación comercial de los poliácridatos fué el uso de emulsiones de poliácridato como recubrimiento base en el terminado de la piel. La estabilidad inherente, las características de adhesividad con los pigmentos y la durabilidad de los poliácridatos han sido factores importantes en la selección de estos sistemas en las diversas aplicaciones de recubrimiento.

Debe notarse que la mayoría de los polímeros de ésteres acrílicos mencionados son copolímeros de un tipo o de otro. La selección de un éster acrílico en particular para las aplicaciones mencionadas depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas del sistema polimérico, usualmente en la forma de película. Aplicando los principios de copolimerización a los ésteres acrílicos en forma de monómero, pueden sintetizarse copolímeros con la combinación deseada de propiedades y características para usos específicos. Entre estas aplicaciones destacan las siguientes :

Piel.

En terminado de piel, las dispersiones acrílicas se usan de diversas maneras. Los polímeros acrílicos se aplican como recubrimiento base para subsecuentes recubrimientos terminados laqueados del tipo de nitrato de celulosa y vinilo. La dispersión acrílica enlaza el recubrimiento de laca muy fuertemente a la superficie de la piel y retarda la migración de un ligero recubrimiento de plastificante en la piel, preservando así la flexibilidad del terminado.

Textiles.

Los usos de los poliacrílatos en operaciones de procesado de textiles y terminado textil son numerosos y diversos. Así, los polímeros hidrosolubles se usan como espesantes en la formulación de acabados textiles. Los polímeros en emulsión se usan como recubrimientos permanentes para dar el tipo de mano o textura deseado a los tejidos; el efecto puede variar de suave a rígido o inclusive acabado de piel o de goma. Además, las emulsiones de poliacrílatos sirven para reducir el encogimiento de la lana, como refuerzo de tejidos para mejorar la unión de las fibras y la resistencia a la abrasión y al deshilado.

Pinturas y acabados.

Desde la década de 1950, los poliacrílatos en emulsión se han establecido firmemente como vehículos de pintura en la industria de recubrimientos. Las emulsiones de polímeros acrílicos han ofrecido un desempeño excepcional en pinturas para exteriores como consecuencia de sus propiedades de dureza, adherencia, flexibilidad, y retención de los colores. Se aplican recubrimientos de emulsiones acrílicas para exteriores a estuco, bloques de concreto, concreto, lámina de asbesto, superficies de mampostería y superficies exteriores de madera. En

aplicaciones para interiores, las pinturas de emulsiones de ésteres acrílicos se encuentran en bases de pintura y selladores.

Los polímeros en solución basados en ésteres acrílicos, han encontrado aplicación en esmaltes de resistencia térmica, pinturas de aluminio, esmaltes a prueba de humo, acabados luminiscentes y fosforescentes, laca para muebles, laca para aviones, terminados de automóvil y recubrimientos de película vinílica.

Papel.

Los poliacrílatos en emulsión se emplean en la industria del papel como adhesivos para pigmentos, y pegamentos para fibras. Los poliacrílatos se han comparado con el hule natural, con el butadieno-acrilonitrilo y con el butadieno-estireno como saturante del papel. En recubrimiento de papel, las emulsiones de acrílicos no sólo desempeñan la función básica de unir pigmentos fuertemente al sustrato del papel, sino que también dan recubrimientos de papel con alto lustre y suavidad, mejor capacidad de impresión y resistencia a la luz ultravioleta. Las emulsiones acrílicas se usan en el recubrimiento del cartón, y de imprenta, offset, y papeles de impresión de rotograbado, como aquellos usados para contenedores de comida congelada, envoltura de pan, cajas de cartón, papel a prueba de grasa, papel tapiz, papel para cajas registradoras y papel de reproducción.

Espesantes.

Los polímeros acrílicos hidrosolubles, como el poliacrílato de sodio o un copolímero ester acrílico alcalisolubilizado-acido acrílico, son efectivos espesantes de sistemas de polímeros de látex. Los látex espesados con poliacrílatos, se emplean en el soporte de alfombras para la preparación de cubiertas de piso elásticas, a base de hule y antiderrapantes y en el soporte de tejidos de tapicería. En el campo de la pintura látex, el ajuste de la viscosidad de la pintura para aplicación con brocha, rodillo, o spray se alcanza al nivel deseado con poliacrílatos hidrosolubles o alcali solubilizados. Otras áreas donde es utilizada la acción espesante de los poliacrílatos hidrosolubles incluyen barnices para cerámica, impresión de pastas, fluidos hidráulicos no inflamables, pasta de dientes en jalea, fluidos de perforación, cremas para rasurar, detergentes líquidos para lavandería y en adhesivos a base de hule.

Adhesivos y ligantes.

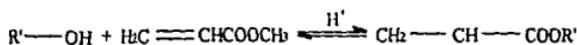
Además de la aplicación de los poliacrilatos como ligantes para tejidos no ondulados, estas dispersiones de polímeros se emplean para la laminación del papel, película vinílica, tejido, películas de plástico, y piel a otras superficies, especialmente donde se requiere una unión incolora, resistente a la oxidación y a la grasa. También se usan soluciones poliméricas basadas en acrilatos.

Modificadores y otros plásticos.

Con la adición de ciertos acrilatos en un bajo porcentaje, se facilita grandemente el procesado de resinas rígidas de policloruro de vinilo y se mejora la superficie. El sistema de poliacrilato-vinilo modificado se usa en las operaciones de calandreado, formación de vacío, moldeo por soplado y de moldeo por inyección. Otros poliacrilatos dan una muy alta resistencia al impacto a los plásticos rígidos de PVC, como aquellos diseñados para tubería extruída, perfiles extruídos y hoja calandreada.

Trans-esterificación de ésteres acrílicos de cadena más corta.

De manera general, esta reacción se representa como sigue:



El intercambio de ésteres es quizás el método más ampliamente usado para la preparación de ésteres acrílicos de cadena más larga a partir de los acrilatos de metilo, etilo y metacrilato de metilo, ya que puede operarse en un amplio rango de condiciones. Por lo tanto, es adaptable a casi cualquier tipo de reactivos o productos, ya que usualmente se pueden encontrar las condiciones apropiadas para impedir reacciones laterales.

Otras aplicaciones.

Algunos recubrimientos y aplicaciones como saturantes de los poliacrilatos incluyen líquido para lustrar pisos, papel laminado, productos para piso, papel tapiz, cerámicas y cemento mortero. Un desarrollo reciente es el uso de una película de un poliacrilato como una sobrecapa protectora y decorativa aplicada a la madera, a la fibra de madera prensada, a la madera laminada y a otras superficies. Se han desarrollado poliacrilatos para la extrusión-laminación de películas sobre

papel para dar resistencia a la grasa. Los poliacrilatos hidrosolubles se han usado para hacer transparente al papel. Se han usado también como agentes dispersantes para pigmentos, agentes floculantes para sólidos finamente cortados, estabilizadores para la polimerización en suspensión y empastado de piel. Los polímeros en emulsión y en solución se usan para recubrimiento de cables.

1.5.- Toxicología y Seguridad Industrial.

El ácido acrílico es moderadamente tóxico y muy corrosivo. La ingestión puede causar severas quemaduras gastrointestinales. Los vapores son irritantes para los ojos y el tracto respiratorio y el contacto con la piel puede causar quemaduras. En caso de un posible contacto con el ácido acrílico, se requiere usar equipo de protección personal como guantes de hule, lentes de seguridad, y un respirador para vapores orgánicos.

La toxicidad de los monómeros acrílicos comunes va de moderada a ligera. El acrilato de metilo y el acrilato de etilo líquidos irritan severamente la piel y las membranas mucosas, son corrosivos a los ojos y moderadamente tóxicos si se ingieren. El contacto con los ojos es el peligro más serio, debido a que la córnea es particularmente sensible al daño. Los vapores de acrilato de metilo y de etilo son muy lacrimógenos y extremadamente irritantes para el tracto respiratorio e inclusive de 50 a 75 ppm en el aire pueden llevar a serias consecuencias si el contacto es prolongado y pueden ocurrir daño a la córnea así como reacciones tóxicas sistémicas indicadas por somnolencia, jaqueca o náuseas. La American Conference of Governmental Industrial Hygienists ha recomendado los valores umbral límite (TLV) para una jornada de 8 horas en 10 ppm para acrilato de metilo, 25 ppm para acrilato de etilo, y 100 ppm en el aire para metacrilato de metilo.

Respecto a una toxicidad crónica, una exposición repetida de animales a los vapores del acrilato de metilo y de etilo a concentraciones letales o cercanas a la letal producen cambios degenerativos en el hígado, los riñones y músculo cardíaco. Una administración oral prolongada causa daño similar. No se han reportado efectos sistémicos similares entre humanos durante más de 50 años de uso comercial. Los acrilatos de cadena más larga tienen toxicidades similares, pero más moderadas.

El acrilato de metilo y de etilo pueden absorberse a través de la piel en cantidades tóxicas y la sobreexposición a los vapores puede resultar en edema pulmonar fatal. No obstante, su olor tan penetrante e irritante reduce la posibilidad de una exposición significativa. Ciertos individuos tienen reacciones alérgicas

específicas, incluyendo irritación de ojos, dolor de cabeza, y erupciones en la piel por la exposición a los monómeros acrílicos. Deben tomarse precauciones para prevenir el contacto con el líquido o cualquier exposición indebida a los vapores de cualquier éster acrílico y del mismo ácido acrílico.

La protección requerida para un manejo seguro de los ésteres comúnmente incluye el uso de guantes, suelas y ropa impermeables, goggles a prueba de salpicaduras, y buena ventilación del lugar de trabajo. Si hay contacto con los monómeros acrílicos, la piel debe ser inmediatamente enjuagada con grandes cantidades de agua, seguido de un lavado con agua y jabón. Debe buscarse atención médica si cualquier síntoma de los arriba mencionados aparece.

Flamabilidad.

Los monómeros acrílicos son líquidos combustibles y deben protegerse de fuentes de ignición. El acrilato de metilo y el acrilato de etilo pueden formar mezclas explosivas con el aire (los puntos de auto evaporación se encuentran debajo de los 80 °F) a temperatura ambiente y por tanto requieren de atención especial.

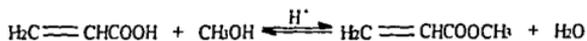
Envío y Almacenaje.

Los monómeros acrílicos se transportan en carros tanque de ferrocarril y pipas. En cuanto a los materiales de los contenedores se recomienda usar para los ésteres acero inoxidable tipo 304 y 316 y es necesario usar alguno de ellos para el manejo del ácido acrílico. La humedad debe excluirse para evitar corrosión y contaminación de los monómeros. No debe permitirse que el cobre y las aleaciones de cobre entren en contacto con los monómeros acrílicos que deseen utilizarse para polimerización, debido a que el cobre es un inhibidor de la misma.

CAPITULO 2

CAPITULO 2.- REACCION

Los ésteres se preparan generalmente por la reacción directa de alcoholes o fenoles con ácidos y sus derivados (1). Al hacer la reacción de esterificación del ácido acrílico con metanol, utilizando ácido para-toluensulfónico ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, H_2O) como catalizador, se obtienen como productos principales acrilato de metilo y agua. La reacción se realiza en fase líquida y se puede representar como sigue :



La mezcla a que se llega al término de la reacción requiere de un proceso posterior de separación con el fin de aislar el acrilato de metilo. Por tanto, la experimentación descrita en este trabajo consta de una etapa de reacción, tema de este capítulo y otra etapa de separación, misma que se detalla en el capítulo 3.

Considerando la existencia del material en el laboratorio, se ocuparon dos tipos de reactor. Las primeras pruebas se efectuaron llevando a cabo la reacción en un reactor semicontinuo que tiene acoplado una columna de separación con el objeto de separar al éster, al momento de formarse (Fig. 2.1).

2.1.- Variables estudiadas .

En los experimentos efectuados se analizaron principalmente cuatro variables, seleccionadas por considerarse las más importantes : la temperatura, la concentración de catalizador, la relación de reactivos inicial y el tiempo de reacción. Además se discute el efecto que estas variables causan en la velocidad de reacción, conversión y selectividad.

El rango de temperaturas en que se estudió la reacción va de 90 °C como la mínima, a 135 °C como máxima . Las temperaturas intermedias fueron 100, 110, y 120 °C. La concentración inicial de catalizador se manejó en dos valores, que son 1% y 3 % en peso, respecto al ácido acrílico cargado al reactor. Las relaciones iniciales de metanol a ácido acrílico para los experimentos efectuados fueron tres, que son 1:1 (estequiométrica), 3:1 y 4:1 . Los tiempos de reacción se ajustaron a tres valores ya que se pudo comprobar que a partir de dos horas ya no se presentan cambios en las concentraciones de reactivos y productos . Los tiempos de duración para los experimentos básicamente son de una hora para temperaturas mayores a 110 °C, de una hora con cuarenta minutos y de dos horas para temperaturas menores a 110°C.

Con respecto al volumen de reacción, el reactor se operó a un 80 % de su capacidad nominal para todos los casos, de manera que el volumen de reacción no presenta variaciones significativas de un experimento a otro.

2.2.- Descripción del equipo.

a) Reactor semicontinuo. (Fig. 2.1)

El aparato de vidrio ensamblado consiste en un matraz de bola Pyrex de 500 ml de tres bocas, ajustado a una columna de rectificación que tiene empaque de acero inoxidable. La columna a su vez va unida a una " Y ", a la que se acopla un condensador horizontal y un receptor de destilado. El condensador usa agua de enfriamiento a 18.5 °C. Se tienen termopozos para el domo de la columna y para el reactor. Se usa un indicador de temperatura Cole Parmer mod. 8535-15 digital con dos termopares tipo K.

El calentamiento del reactor se hace por medio de una mantilla eléctrica. El equipo se encuentra aislado en su totalidad con fibra de vidrio. La temperatura del reactor es regulada por un controlador Cole Parmer mod. 2010 que tiene conectada la mantilla. El equipo se encuentra sobre un agitador magnético con barra de agitación octagonal con pared de teflón. La velocidad del agitador, 1200 rpm, es arbitrariamente fijada de manera que se tenga una agitación vigorosa, pero no excesiva. Se alimenta metanol al reactor de manera continua a un gasto de 1.3 ml/min con una bomba de diafragma Milton Roy mod. A-14 .

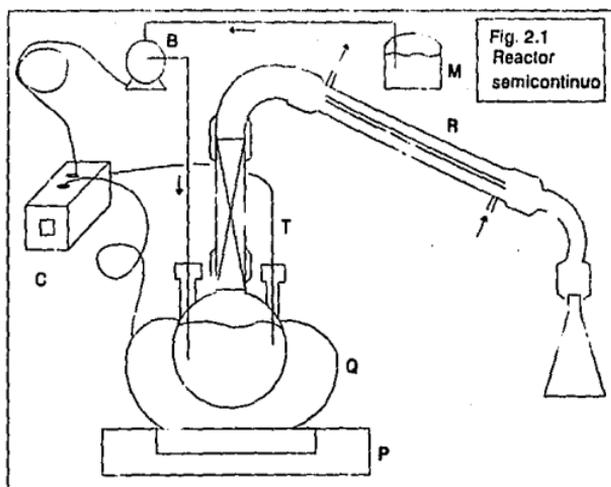
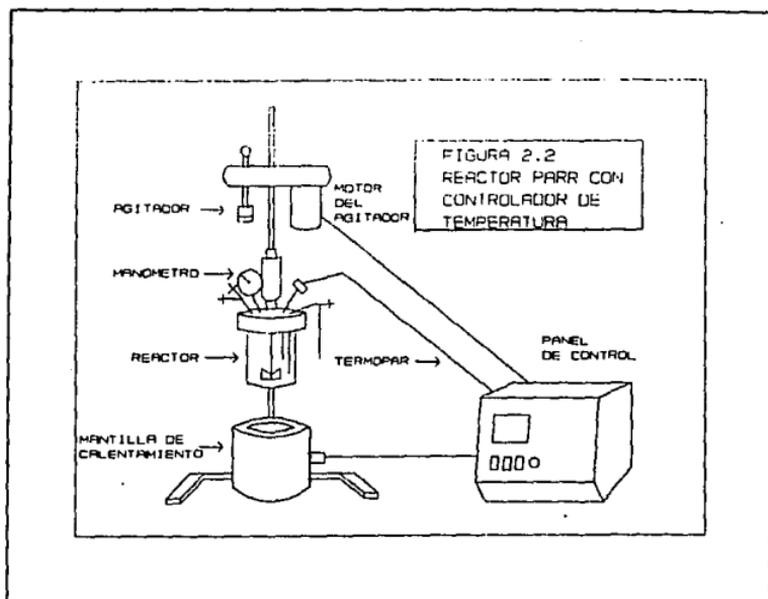


Fig. 2.1
Reactor
semicontinuo

- B - Bomba
- C - Controlador
- M - Metanol
- P - Parrilla de agitación
- Q - Man'illa de calentamiento
- R - Condensador
- T - Termopar

b) *Reactor intermitente. (Fig. 2.2)*

Reactor Parr mod. 4561 con capacidad nominal de 300 ml, agitador mecánico con sello magnético. El reactor lo forman dos partes principales, el vaso y la tapa. Para un cierre hermético se le ajusta un aro con seis tuercas cuyo objetivo es sellar la unión de ambos. La tapa cuenta con tres válvulas de ángulo, un termopar que acopla al reactor con el control de temperatura y dos manómetros, por lo que el equipo además del registro de la temperatura, permite también conocer la presión durante la reacción. El reactor se encuentra equipado con un panel mod. 4842 que controla el calentamiento a través de la mantilla y que ofrece un rango de ± 2 °C de desviación máxima y ofrece también un control de velocidad para el motor del agitador. (motor de 1/12 hp, de velocidad variable, que mueve al agitador a velocidades de 0 a 1400 rpm).



2.3.- Reactivos.

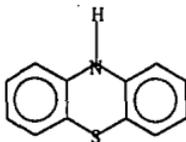
Los reactivos utilizados son ácido acrílico grado Q.P. y metanol grado R.A.

Para el presente trabajo, los datos se obtuvieron usando ácido para-toluensulfónico, cristales grado R.A., como catalizador. Se escogió este ácido de estructura aromática por su facilidad de manejo, comparado con el ácido sulfúrico, aunque ambos ácidos son usados tradicionalmente como catalizadores para la obtención del acrilato de metilo y, en general, de los acrilatos ⁽²⁾. No obstante, en la actualidad, no hay criterios unificados en cuanto a la selección de un catalizador que, a la vez, sea de empleo cómodo y ofrezca resultados plenamente satisfactorios ⁽³⁾.

Como el acrilato de metilo es un monómero el cual se obtiene a temperaturas mayores de 90 °C, y aunque en teoría no hay presencia de radicales libres ni de otro iniciador de polimerización, es factible que a medida que se produce el acrilato de metilo, a su vez se inicie una reacción sucesiva de polimerización por

temperatura o polimerización térmica, formándose poliacrilato de metilo, aunque también podría formarse simultáneamente ácido poliacrílico.

Una reacción de polimerización en este caso, afecta en gran medida el rendimiento y la conversión de la reacción y además el polímero formado se adhiere a todas las paredes y tubos del reactor. Por esta razón se agregó junto con los reactivos un inhibidor de polimerización en todas las reacciones que se efectuaron. El inhibidor usado fue la fenotiacina, polvo, P.M. 183.21, p.f. 156-159°C, y se agrega en un rango de concentración de 400 a 600 ppm. Su fórmula se presenta a continuación.



2.4.- Procedimiento experimental

2.4.1.- Montaje del equipo .

Para evaluar el efecto del catalizador de manera eficaz, la forma ideal de lograrlo sería que se pudiese agregar al reactor en el momento en que alcanza la temperatura de reacción deseada, para que en ese preciso instante comience su acción. No es posible hacer esto en la práctica, ya que el reactor es un sistema cerrado que se presuriza a medida que se eleva la temperatura. Debido a esto, al cargar los reactivos se necesita también agregar el catalizador antes de cerrar el reactor e iniciar el calentamiento. Si se cargan los reactivos, se agrega el catalizador, y se inicia el calentamiento, seguramente el ácido PTS se disolverá y comenzará su acción antes de que se alcance la temperatura de reacción .

Aunque lo anterior no es grave, se ideó la forma de aislar el catalizador de la mezcla alcohol-ácido acrílico y de mezclarlo mejor en el momento deseado. La solución que se encontró fue la de pesar el ácido PTS en la cantidad determinada y colocarlo dentro de una ampolleta de vidrio que después se cierra. Posteriormente, esta ampolleta se le fija al agitador mecánico del reactor, de tal manera que al comenzar la agitación, la ampolleta se rompa liberando así su contenido.

Una vez fijada la ampolleta, el reactor está listo para cargarlo.

2.4.2.- Procedimiento de operación.

Para iniciar una reacción, el vaso del reactor debe estar limpio y seco. Primeramente se pesa el inhibidor en un pesafiltros y se agrega al vaso del reactor. Se cargan el ácido acrílico y el metanol en una relación predeterminada a una probeta de 500 ml, donde se registra el volumen que se tiene y luego se vacía el contenido al reactor, donde se agita un poco para que se pueda disolver el inhibidor, que dada su solubilidad en metanol, se incorpora sin problemas a la mezcla. Se coloca con cuidado la tapa del reactor, que trae sujeta la ampollita de catalizador, se coloca el aro que sella la unión del vaso y la tapa y se aprietan las tuercas con una llave española para que cierre herméticamente el reactor. Se cierran las válvulas del reactor y se inicia el calentamiento.

Al alcanzar la temperatura de la reacción, se enciende el agitador mecánico, el que rompe la ampollita que contiene el catalizador. Se comienza a registrar el tiempo de la reacción con un cronómetro digital. El reactor permite la toma de muestra en un tubo buzo de 1/8 plg de diámetro al que se le coloca una trampa fría (con hielo o hielo seco) alrededor, para que los vapores se condensen en la pared de dicho tubo antes de salir al exterior. Antes de recibir cualquier muestra, se elimina el volumen muerto contenido dentro del tubo por donde se hace la toma de la muestra (3 ml).

Las muestras se colectan a intervalos regulares en frascos viales (Wheaton de 4 ml con tapa roscada) herméticamente cerrados, y se mantienen en hielo o en refrigeración hasta el momento del análisis. El volumen total de las muestras no es mayor al 10 % del volumen total de la carga en cualquiera de las corridas. En el transcurso del experimento se hace el registro de la temperatura y de la presión de la reacción. Una vez completado el tiempo de la reacción, se suspende el calentamiento y la agitación. Se deja que el reactor se enfrie y se despresurice. El avance de la reacción se analiza por cromatografía de gases.

2.5.- Métodos analíticos para la determinación de reactivos y productos.

2.5.1.- Cromatografía de gases.

Para el análisis de las muestras se manejó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer mod. Sigma 3 B equipado con detector dual de ionización de flama que trabaja a base de una mezcla de aire (Linde, grado extra seco) e Hidrógeno (Linde, grado ultra alta pureza). La columna utilizada es una con empaque 5 % SE-30 sobre Chromosorb W-HP, 80/100. El gas acarreador fué Nitrógeno, (Linde, grado pre-purificado), usando un flujo de 25 ml/min. Con respecto a la temperatura del

horno, se hicieron pruebas con una operación isotérmica, las que mostraron que no se obtenían picos bien definidos para el ácido acrílico. Al probar un programa de temperatura se logró obtener una separación más adecuada, ya que los picos de ácido acrílico en esta ocasión sí se definen bien. Los parámetros del programa de temperatura usado para el análisis de todas las muestras en el presente trabajo se presentan en la Tabla 2.1:

Temperatura inicial	95 °C
Incremento	39 °C/min
Temperatura final	160 °C
Tiempo de programa	5 min

El detector y el inyector del cromatógrafo trabajan a una temperatura de 170 °C. Las jeringas utilizadas para la inyección de las muestras son Hamilton mods. # 7001 de 1 microlitro, # 7105 de 5 microlitros y # 701 de 10 microlitros.

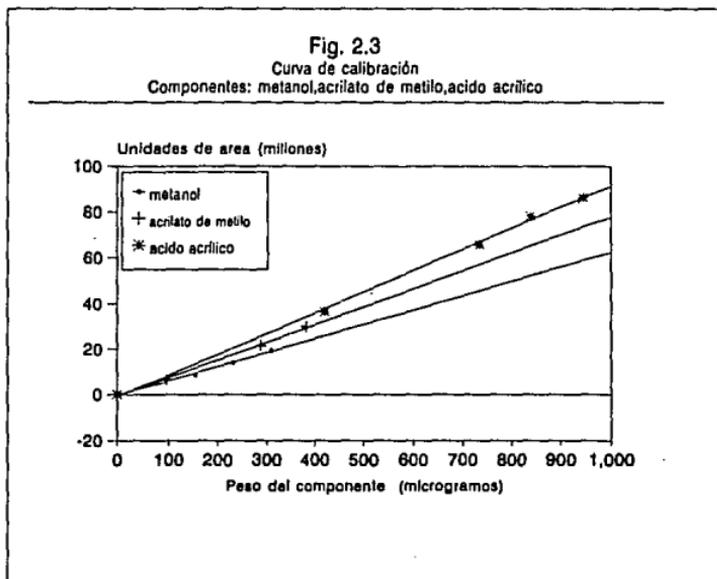
Se utilizó, acoplado al cromatógrafo, un integrador Hewlett Packard mod. HP 3394.

Curvas de calibración

Para hacer una curva de calibración del cromatógrafo, se inyectan cantidades exactas del componente puro en cuestión. Entonces se traza la gráfica de los valores de área obtenidos contra el peso inyectado, que es conocido, por lo que la respuesta del detector se normaliza externamente por medio de una gráfica (4). Una regresión lineal da la ecuación de la recta que se ajusta a los datos. La Fig. 2.3 corresponde a una curva de calibración del cromatógrafo. El intervalo de aplicación de las curvas normalmente abarca de 0 a 600 microgramos para los tres componentes.

2.5.2.- Determinación de contenido de agua .

Se sabe que al inicio de la reacción de esterificación, la concentración de agua puede inhibirla, por tanto, se realizaron pruebas para la determinación de humedad por el método Karl-Fischer en un aparato Beckman mod. KF4B con el apoyo del Dpto. de Control Analítico de la Facultad de Química. Aunque la concentración de agua aumenta conforme avanza la reacción, para ningún caso se obtuvieron valores mayores al 10 % en peso con respecto a la mezcla de reacción.



2.6.- Tratamiento de los datos

A partir de los datos que proporciona el cromatógrafo, se calculan las moles de metanol, ácido acrílico y acrilato de metilo presentes en el reactor en el transcurso de la reacción. Se considera que por cada mol del éster formada se forma también otra mol de agua. Este supuesto se apoya en el hecho de que las reacciones de esterificación en general son de estequiometría 1 a 1 (5).

Con los datos obtenidos del análisis, se determinan la conversión, el rendimiento y las concentraciones al tiempo t de cualquier experimento. A continuación se expone cómo fueron calculados (6).

Conversión.

La conversión se expresa como la fracción de un reactivo limitante clave, ácido acrílico para este caso, el cual se consume para generar todos los productos de reacción, por lo que también esta es la conversión total.

Es conveniente definir la conversión con la expresión :

$$x_{aa} (\%) = [(n_{0aa} - n_{aa}) / n_{0aa}] \times 100$$

donde

n_{0aa} = moles iniciales de ácido acrílico

n_{aa} = moles presentes de ácido acrílico en la mezcla de reacción al tiempo t

Rendimiento.

El rendimiento puede definirse al menos en dos formas:

- (I) moles de un producto particular generado por mol de reactivo *inicial* clave y ,
- (II) moles de un producto particular generado por mol de reactivo clave *consumido* .

Para este trabajo se considera la primera definición. Por tanto, el rendimiento de acrilato de metilo con respecto al ácido acrílico (y_{am}) está dado por la expresión :

$$y_{am} (\%) = [n_{am} / n_{0aa}] \times 100$$

donde

n_{am} = moles de acrilato de metilo presentes al tiempo t

n_{0aa} = moles iniciales de ácido acrílico

Concentraciones.

La concentración en moles por litro del compuesto i se calcula de :

$$C_i = n_i / V$$

donde

n_i = moles presentes en la mezcla del componente i

V = volumen de la mezcla de reacción en litros

Selectividad. (7) .

La selectividad, cuando se refiere a un reactor, es una medida de la proporción de la reacción total que da lugar al producto deseado.

Para las condiciones de reacción seleccionadas, la selectividad total del acrilato de metilo puede escribirse como:

$$S_o = n_{am} / (n_{0aa} - n_{aa})$$

donde

n_{am} = moles de acrilato de metilo presentes al tiempo t

n_{0aa} = moles iniciales de ácido acrílico

n_{aa} = moles presentes de ácido acrílico en la mezcla de reacción al tiempo t

Los resultados obtenidos se dispusieron en una tabla de la siguiente manera: las columnas, nombrándolas de izquierda a derecha, con el número de la muestra, el tiempo t en que se colectó (en minutos), la conversión al tiempo t , el rendimiento al tiempo t , la concentración de ácido acrílico al tiempo t (en moles por litro) y la selectividad, obteniéndose una tabla para cada valor de temperatura.

Muestra #	Tiempo (min)	x	y	C _{aa} (mol/l)	S _o
1					

[Nota : C_{aa} es concentración de ácido acrílico.]

A continuación, con fines ilustrativos, se presenta un ejemplo de cálculo.

Prueba # 35. Reactor Parr, catalizador 1.3 % en peso, 15 lb/in², 90 °C, relación de reactivos inicial 3 a 1, tiempo de duración de la reacción 100 minutos, volumen de mezcla de reacción 248 ml.

Las cantidades de los reactivos al inicio son :

	mol	C (mol / l)
metanol	3.9	15.73
ácido acrílico	1.3	5.24

Los datos que reporta el cromatógrafo para la muestra de 100 min son :

	mol	mol / l
metanol	2.8	11.3
ácido acrílico	0.1	0.4
acrilato de metilo	1.12	4.8

$$\text{conversión} = (n_{0aa} - n_{aa}) / n_{0aa}$$

$$\text{conversión} = (1.3 - 0.1) / 1.3 = 0.923 \times 100 = 92.31$$

$$\text{rendimiento} = n_{am} / n_{0aa}$$

$$\text{rendimiento} = 1.12 / 1.3 = 0.8615 \times 100 = 86.15$$

concentración (en moles por litro) de :

$$\text{metanol} = 2.8 / 0.248 = 11.3$$

$$\text{ácido acrílico} = 0.1 / 0.248 = 0.4$$

$$\text{acrilato de metilo} = 1.12 / 0.248 = 4.52$$

selectividad total del acrilato de metilo

$$S_o = n_{am} / (n_{0aa} - n_{aa})$$

$$S_o = 1.12 / (1.3 - 0.1) = 0.9333 \times 100 = 93.33$$

Mues- tra #	Tiempo (min)	x _{aa} (%)	y _{am} (%)	C _{aa} (mol/l)	S _o (%)
10	100	92.31	86.15	0.4	93.33

Las moles de ácido acrílico consumidas no concuerdan exactamente con las moles formadas de acrilato de metilo, porque no todo el ácido acrílico se convierte en acrilato de metilo, es decir, la selectividad a acrilato de metilo es menor al 100 %.

La información referente a los subproductos de la reacción se puede consultar en el <<Apéndice A>>.

CAPITULO 3

CAPITULO 3.- SEPARACION Y PURIFICACION

Una vez determinadas las condiciones de la esterificación, se hace necesario separar el acrilato de metilo crudo de la mezcla terminal de reacción. Esta mezcla está formada por el exceso de metanol, ácido acrílico residual, acrilato de metilo, agua, metil α -metoxipropionato y otro subproducto no identificado, además de encontrarse disueltos el catalizador y el inhibidor empleados.

Por otro lado, la información publicada acerca de la preparación de los *n*-alquil acrilatos indica que el metanol y el acrilato de metilo forman un azeótropo con un contenido de 54 % en peso de alcohol con punto de ebullición de 62.5 °C (1) (a la presión de la Cd. de México, 56 °C), así como también datos referentes a la formación de un azeótropo agua-acrilato de metilo, con un contenido de 7.2 % en peso de agua con punto de ebullición de 71 °C. Asimismo, se reporta la existencia de un azeótropo ternario metanol-acrilato de metilo-agua de composición 60.7 %, 38.4 % y 0.9 % mol, con punto de ebullición de 30.8 °C (2).

Por lo expuesto anteriormente, se puede advertir que el desarrollo de un esquema completo de separación para el acrilato de metilo, contiene partes que lo hacen un problema complejo. Se centrará el presente capítulo a comentar sólo los pasos seguidos para lograr dicha separación.

3.1.- Destilación de la mezcla.

Los estudios experimentales publicados acerca de la preparación de los alquil acrilatos en general, así como de la separación del acrilato de metilo de la mezcla de reacción, confirman que se realiza una destilación azeotrópica (1) (3), la operación de rectificación a presión con dos columnas (2), o varias zonas de destilación (4). En este trabajo no fué posible practicar ninguno de estos procedimientos, ya que se carece del equipo adecuado.

Las primeras pruebas de separación del acrilato de metilo en el laboratorio a partir de la mezcla terminal de reacción obtenida, consistieron en una destilación a presión atmosférica en una columna, empleando empaque de alta eficiencia. El principal objetivo de esta etapa de separación es captar en el destilado el azeótropo metanol-acrilato de metilo presente en la mezcla de reacción. Una vez agotado el azeótropo, un segundo objetivo es recuperar el metanol remanente.

En los fondos de la destilación quedan el ácido acrílico sin reaccionar, el inhibidor, Fenotiacina y el catalizador, ácido PTS. Estos residuos requieren de un tratamiento posterior, que se detalla en el <<Apéndice D>>.

Estas pruebas de destilación permitieron orientar el curso del trabajo posterior, específicamente hacia la separación del metanol del azeótropo metanol-acrilato de metilo por un procedimiento diferente a destilación, la cual no reportó los resultados de una separación completa de acrilato de metilo.

Por lo tanto, se optó por ensayar la separación por extracción en fase líquida.

3.2.- Extracción en fase líquida.

Un método para realizar la separación del azeótropo puede ser la extracción en fase líquida, que ha sido por mucho tiempo uno de los más versátiles métodos de separación en el laboratorio. Su aplicación a escala industrial data de los comienzos de la década de 1930. Desde esta época, ha encontrado cada vez creciente aplicación en una amplia gama de industrias y en la actualidad se ha acentuado su interés (5).

Generalidades. (6) (7)

La extracción en fase líquida, también llamada extracción por disolvente o extracción líquido líquido, es un método físico de separación y como tal está relacionado a las técnicas de separación por destilación, adsorción, cristalización, etc. Una característica de éstos métodos físicos es que ellos no involucran un cambio químico en los materiales tratados, en contraste con los métodos químicos de separación, los cuales causan un cambio químico en, cuando menos, uno de los componentes de la alimentación. Los métodos físicos de separación presentan algunas ventajas importantes con respecto a los métodos químicos como las siguientes:

- La ausencia de conversión química de los componentes del sistema, está asociada a la no formación de subproductos. La calidad y propiedades de los productos obtenidos por una separación física comunmente son superiores.
- Los procesos físicos de separación son más baratos, ya que los costos están relacionados exclusivamente con los requerimientos de calentamiento o enfriamiento.

La extracción en fase líquida es una técnica de separación en la que se involucran dos fases líquidas inmiscibles y aunque esta operación no se emplea con

tanta amplitud como la destilación, han aparecido importantes aplicaciones a nivel industrial.

Algunos casos típicos en los que se selecciona a la extracción líquido líquido como técnica de separación, ya que otros métodos son de difícil aplicación, se señalan a continuación:

- Separación de mezclas que forman azeótropos y que no pueden separarse por destilación directa, caso que corresponde a este trabajo.
- Separación de sustancias que son sensibles al calor, por ejemplo antibióticos.
- Separación de sustancias cuyos puntos de ebullición se traslapan, por ejemplo benceno, tolueno y xileno en compuestos parafínicos.
- Separación de líquidos de puntos de ebullición próximos.
- Separación de líquidos de mala volatilidad relativa.
- Como procedimiento alternativo en destilación a alto vacío, para mezcla de componentes de punto de ebullición muy alto. Ejemplo, ácidos grasos de cadena larga.
- Como sustitución de una operación de evaporación de alto costo, por ejemplo, la separación de ácido benzoico de una solución acuosa.

La extracción líquido líquido, al igual que todas las operaciones de transferencia de masa, encuentran aplicación tanto en el laboratorio, a pequeña escala, como también a nivel industrial a gran escala. Ambas son llevadas a cabo por diferentes procesos siendo los más comunes los siguientes:

- Extracción a corriente cruzada.
- Extracción a contracorriente empleando un disolvente.
- Extracción a contracorriente empleando dos disolventes.
- Extracción a contracorriente con recirculación.

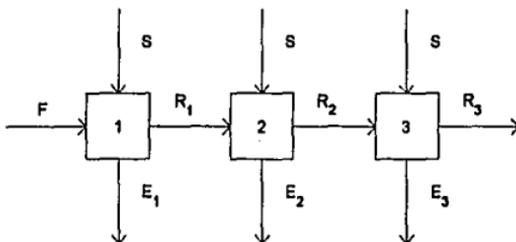
Para fines de este estudio la operación de extracción líquido líquido para muestras de la mezcla problema (azeótropo acrilato de metilo-metanol-agua) fué ensayada por dos procedimientos: a corriente cruzada y a contracorriente.

Extracción a corriente cruzada.

Es un procedimiento sencillo que puede emplearse en el laboratorio, cada etapa consiste de una etapa de equilibrio donde se ponen en contacto dos fases líquidas por un periodo hasta alcanzar el equilibrio, después de que cada fase coalesce, estas son separadas por decantación.

Cada uno de los tratamientos con disolvente es llamado etapa ideal o etapa teórica de extracción. Esquemáticamente, una operación de extracción en corriente cruzada de tres etapas se representa como sigue:

Fig. 3.1 Esquema de extracción en fase líquida a corriente cruzada.



E1, E2, E3 = Extracto
 R1, R2, R3 = Refinado
 F - Alimentación
 S- Solvente limpio

El extracto y el refinado que sale de cada etapa puede ser analizado por el método que más convenga.

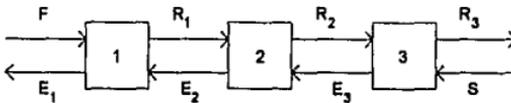
Extracción a contracorriente.

Es una operación empleada extensivamente en procesos comerciales. Consiste en introducir continuamente una alimentación y un solvente en el fondo y domo de la torre de extracción de tal manera que por influencia de la gravedad, se obtienen flujos opuestos de alimentación (refinado) y solvente (extracto).

Esta operación puede llevarse de manera continua por medio de una torre de extracción, o también puede realizarse de forma intermitente la cual se puede simular en el laboratorio.

Esquemáticamente la operación de extracción en fase líquida en tres etapas puede representarse como sigue:

Fig. 3.2 Esquema de extracción en fase líquida a contracorriente.



Diagramas de fase líquido líquido. (7)

Entre las disciplinas estrechamente relacionadas con este procedimiento de separación líquido líquido está la termodinámica, en particular en el aspecto que se refiere a equilibrio líquido-líquido.

De acuerdo con el número de componentes, un sistema puede llamarse binario, ternario, cuaternario, etc. Para un proceso de extracción al menos se tienen involucradas tres sustancias: las dos sustancias que se van a separar y el solvente. En su forma más simple el sistema por lo tanto es ternario.

Los diagramas de fase representan en forma gráfica las diferentes fases en equilibrio de un sistema a diferentes condiciones de presión y de temperatura. En los diagramas de fase se traza la gráfica de las concentraciones de cada componente al equilibrio. Hay diagramas de fase para sistemas binarios, ternarios, cuaternarios y diagramas que muestran una dependencia con alguna variable específica, como puede ser la temperatura, presión, índice de refracción o densidad.

Sistemas ternarios. (8)

Cuando cualquiera de las tres sustancias se combinan, los sistemas pueden estar formados de una fase, o de dos o tres fases inmiscibles. En el tratamiento de los sistemas ternarios, se considera que las sustancias combinadas y las fases formadas son líquidos y que, además, no ocurre reacción química o formación de sólido alguno. El efecto de la presión sobre los equilibrios en fase líquida es

relativamente insignificante. Por consiguiente, se puede excluir la fase vapor por considerársele sin importancia para los presentes fines, confinando la discusión a sistemas condensados por lo que el estudio se reduce sólo a las variables temperatura y concentración.

Una representación gráfica sumamente útil para ubicar las composiciones de las diferentes mezclas, es un triángulo equilátero como el que se muestra en la Fig. 3.3. Los vértices del triángulo representan a los componentes A, B y C puros, respectivamente. Cualquier punto que se encuentre sobre un lado del triángulo representa una mezcla binaria. Así tenemos que el punto (1) es un binario A-C, el punto (2) es un binario B-C y el punto (3) es un binario A-B. En el punto (1), la composición de C estará dada por la distancia A-(1) y la composición de A, por la distancia C-(1).

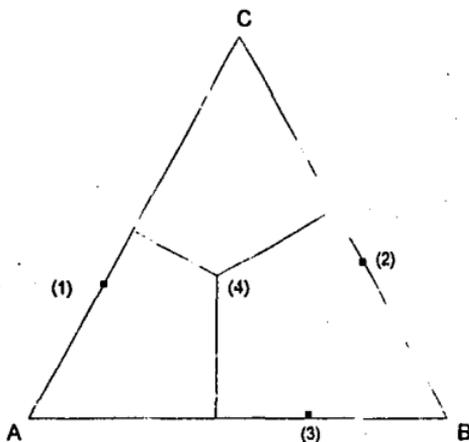


Figura 3.3 Diagrama triangular para representar sistemas ternarios.

Un punto dentro del triángulo equilátero, como el punto (4), será una mezcla ternaria cuya composición se conoce por el hecho de que la suma de las perpendiculares que van desde (4) a cada lado del triángulo, son iguales a la altura de éste. Dado que esta altura es igual al 100 %, la longitud de cada perpendicular al punto (4), será la composición (en %) del componente que se encuentra en el vértice opuesto.

Para sistemas de tres componentes parcialmente miscibles, se presentan diferentes tipos de diagramas de fase. Estos han sido clasificados en función del número y forma de las regiones que se presentan ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾. El tipo de diagrama que interesa es el conocido como Tipo I ⁽⁶⁾, mismo que se ilustra en la Fig. 3.4. La curva L-P-G, se conoce como una curva de equilibrio de solubilidad o curva binodal, la cual es una isoterma. Se observa que el sistema binario A-B es parcialmente miscible, mientras que los sistemas A-C y B-C son miscibles en toda proporción.

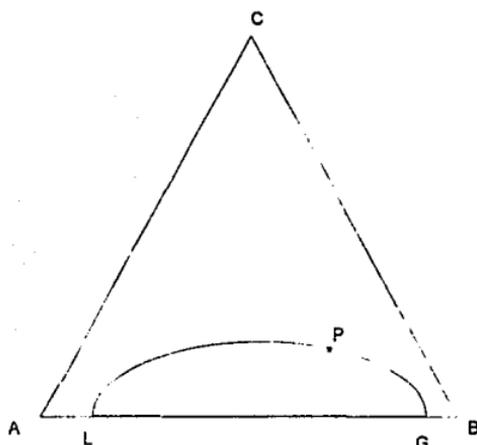


Fig. 3.4 Diagrama ternario del tipo I para sistemas ternarios de solubilidad limitada.

Los puntos L y G representan soluciones saturadas del binario A-B y son los límites de solubilidad respectivos: en L, A está saturado con B, y en G, B está saturado con A. Cualquier punto dentro del triángulo que esté por encima de la curva binodal es una solución homogénea (una fase líquida) y cualquier punto dentro de la curva, es una solución heterogénea, con dos fases líquidas en equilibrio.

Una mezcla de composición global M, como en la indicada en la Fig. 3.5, originará dos soluciones líquidas de composiciones R y Q, las cuales se pueden unir por una recta, que pasará por M. Esta recta recibe el nombre de línea de unión.

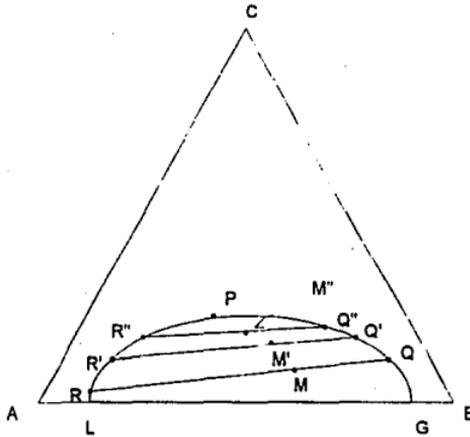


Fig. 3.5 Líneas de unión en un diagrama ternario.

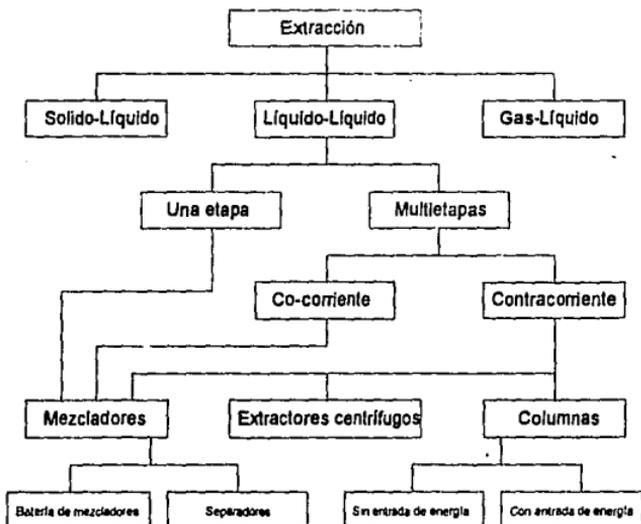
Una mezcla de composición global M' , originará dos soluciones de composiciones R' y Q' , las cuales están unidas por otra línea de unión, que pasa por M' , y así sucesivamente hasta llegar al punto P . El punto P se conoce como punto de pliegue o punto de equisolubilidad y es el punto al cual convergen las líneas de unión y por encima del cual sólo se tendrá una sola fase líquida. Cabe señalar que el punto P no corresponde por lo general al punto máximo de la curva binodal, y esto es debido a que la solubilidad de C en A y en B en la mezcla ternaria es distinta.

Al aumentar la temperatura, aumentan las solubilidades mutuas, por lo que el área dentro de la curva binodal disminuye, es decir, los límites de solubilidad de L y G de la Fig. 3.5 se acercan. Dicho de otra manera, al aumentar la temperatura, las distancias $R-Q$, $R'-Q'$ etc. disminuyen (Fig. 3.5). Al decrecer la temperatura ocurre el proceso inverso, con lo cual, el área bajo la curva binodal es mayor y las distancias $L-G$, $R-Q$, etc. aumentan.

Clasificación del equipo de extracción.

A continuación se presenta un esquema de clasificación del equipo de extracción líquido-líquido ⁽⁹⁾ comúnmente empleado en la industria, con la intención de proporcionar una mayor ubicación respecto a las posibilidades que se tienen al momento de aplicar la extracción líquido líquido como método de separación.

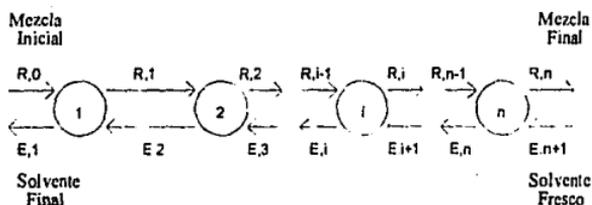
Fig. 3.6 Clasificación del equipo de extracción líquido-líquido.



Cálculo teórico del número de etapas de separación para un arreglo a contracorriente. (10)

El esquema de la operación a contracorriente se ilustra en la Fig. 3.7 :

Fig. 3.7 Esquema de operación a contracorriente.



El balance para la i -ésima etapa es

$$G_{E_{i+1}} - G_{R_i} = G_{R_0} - G_{E_1} = G_{E_{n+1}} - G_{R_n} = G_M \text{-----} (3.1)$$

donde :

G_E es la cantidad de extracto descargada en la etapa correspondiente

G_R es la cantidad del refinado descargada

G_M es la cantidad de la mezcla descargada

La ecuación anterior también se puede expresar como :

$$G_{E_{n+1}} + G_{R_0} = G_{E_1} + G_{R_n} = G_M \text{------(3.2)}$$

donde

$i = 1, 2, 3, \dots, n$

n es el número teórico de etapas de extracción.

Esta última ecuación muestra que las mezclas correspondientes a los puntos E_{n+1} y R_0 por un lado y E_1 y R_n por el otro, tienen la misma composición correspondiente al punto M y la cantidad de esta mezcla es G_M . Ver Fig. 3.8.

Así, el punto M debe ser el punto de intersección de las líneas rectas $E_{n+1}R_0$ y $R_n E_1$.

La línea $E_{n+1} R_0$ se traza con el punto E_{n+1} correspondiente al solvente puro y el punto R_0 corresponde a la mezcla inicial. (Alimentación)

Se tiene que el punto M se encuentra sobre la línea $E_{n+1}R_0$ y :

$$G_{R_0} R_0 M = G_{E_{n+1}} M E_{n+1} \text{------(3.3)}$$

Además :

$$R_0 M + M E_{n+1} = R_0 E_{n+1} \text{------(3.4)}$$

De las ecuaciones anteriores se puede demostrar que :

$$R_0 M = \frac{R_0 E_{n+1}}{1 + \frac{G_{R_0}}{G_{E_{n+1}}}} \text{------(3.5)}$$

Los datos requeridos para el cálculo del número de etapas son :

- La composición a la entrada de la mezcla y la composición deseada a la salida de la n -ésima etapa de separación.
- La cantidad de mezcla a separar, G_{R_0} y la cantidad de solvente a usar, $G_{E_{n+1}}$

Nash)

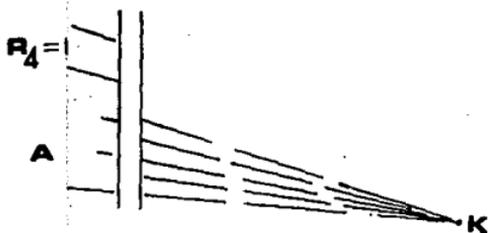


Figura 3.8 Diagrama de cálculo para Extracción a contracorriente.

(Método de Hunte)

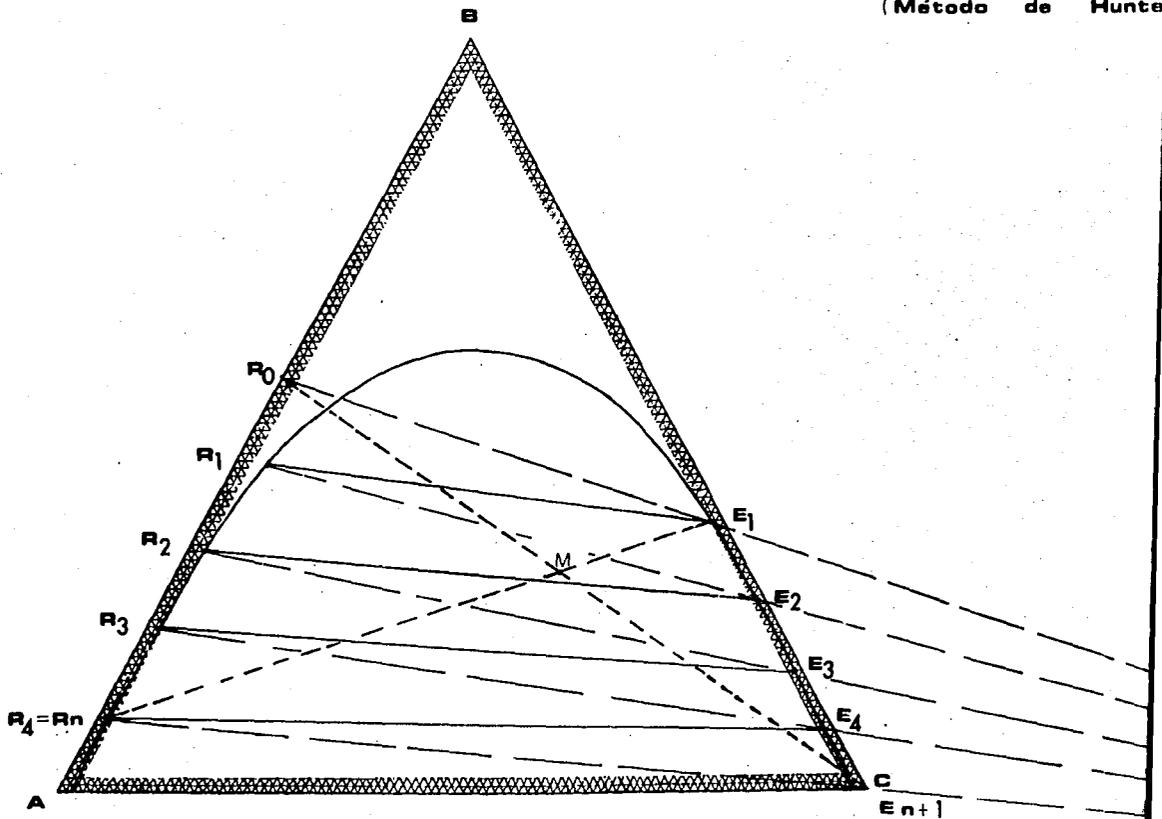
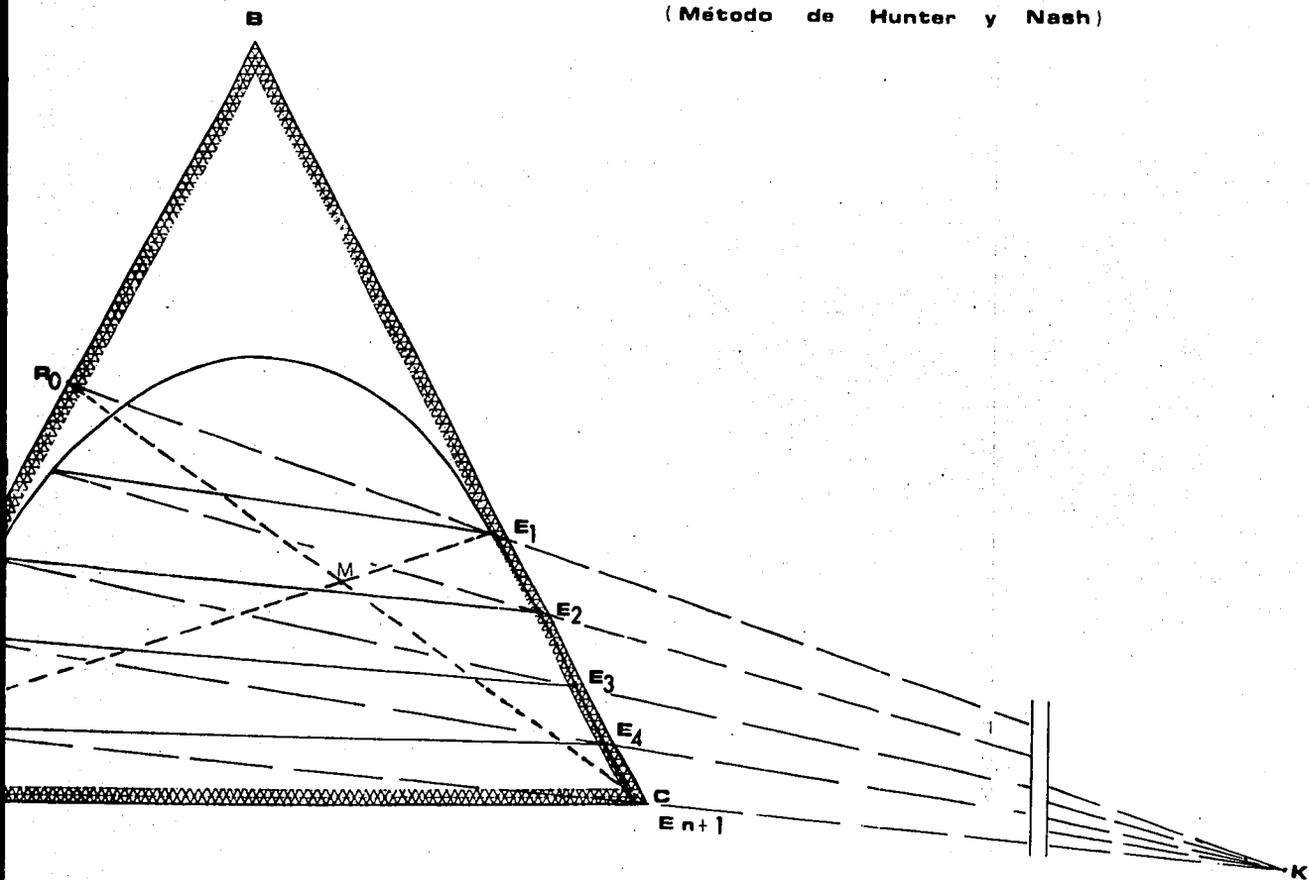


Diagrama de cálculo para Extracción a contracorriente.

(Método de Hunter y Nash)



Dado que G_{R0} y $G_{E_{n+1}}$ son conocidos, del diagrama triangular se puede conocer la magnitud de $R_0 E_{n+1}$. Con éste último se puede calcular $R_0 M$, el cual sirve para localizar el punto M.

Dado que el punto M también pertenece a la línea $R_n E_1$, la línea que pasa a través de los puntos R_n y M intersecta la curva binodal en el punto E_1 .

Al trazar la línea de equilibrio a partir del punto E_1 se encuentra el punto R_1 . Estos puntos describen la composición del refinado y del extracto en la primera etapa de separación.

La cantidad del extracto en la primera etapa es

$$G_{E1} = G_M R_n M / R_n E_1 \text{ ----- (3.6)}$$

La cantidad de refinado en la *n-ésima* etapa es :

$$G_{Rn} = G_M - G_{E1} \text{ ----- (3.7)}$$

Ahora se traza la gráfica para la ecuación

$$G_K + G_{Ri} = G_{E_{i+1}} \text{ ----- (3.8)}$$

Dado que se tiene que :

$$G_{Rn} + G_K = G_{E1} \text{ ----- (3.9)}$$

el punto K debe estar también sobre la línea $R_n E_{n+1}$, y ya que

$$G_{R0} + G_K = G_{E1} \text{ ----- (3.10)}$$

el punto K debe estar también sobre la línea $R_0 E_1$.

Así el punto K es el punto de intersección de las líneas $R_n E_{n+1}$ y $R_0 E_1$. La composición del extracto en la segunda etapa está dado por E_2 el cual es el punto de intersección de la línea $K R_1$ y la parte derecha de la curva binodal. El punto R_2 se encuentra de la misma forma que el punto R_1 .

Las cantidades de refinado y extracto en la *i-ésima* etapa se pueden encontrar a partir de las siguientes ecuaciones derivadas de las ecuaciones de balance de masa.

$$G_{Ri} = \frac{G_{R, i-1} (x_{BR, i-1} - y_{BEi+1}) + G_{Ei} (y_{BEi+1} - y_{BEi})}{x_{BRi} - y_{BEi+1}} \quad \text{---(3.11)}$$

$$G_K = G_{E,1} - G_{R0} \quad \text{---(3.12)}$$

y

$$G_{Ei+1} = G_K + G_{Ri} \quad \text{---(3.13)}$$

Cálculo de los parámetros de extracción. (11)

A continuación se definen algunos de los parámetros más importantes calculados para la extracción en fase líquida a contracorriente.

Relación de fases.

La relación de fases, r , es el volumen de fase orgánica en relación con el de la fase acuosa.

$$r = V_o / V_a \quad \text{---(3.14)}$$

Coefficiente de distribución.

El coeficiente de distribución es :

$$K_D = \frac{C'_i}{C_i} \quad \text{---(3.15)}$$

donde

C'_i es la concentración al equilibrio del soluto en la fase acuosa en la etapa de separación i .

C_i es la concentración al equilibrio del soluto en la fase orgánica en la etapa de separación i .

Factor de recuperación.

Es la magnitud, R , que está relacionada con el rendimiento del proceso de extracción.

Se define como el porcentaje de la cantidad total de soluto extraída en la fase acuosa, Q en relación con la cantidad total de soluto puesta en juego, Q' , que está inicialmente en la fase orgánica. Para una sustancia A,

$$R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} \times 100 \text{-----} (3.16)$$

Con frecuencia, esta magnitud se denomina *rendimiento* o *eficiencia* de la extracción.

Selectividad.

El principal objetivo de la extracción es separar un componente de una mezcla de varias sustancias. Para ello debe cumplirse que los valores de las constantes de distribución sean lo más distintas posible. El factor de separación de dos sustancias A y B

$$\alpha_{B/A} = (K_D)_B / (K_D)_A \text{-----} (3.17)$$

es una medida de la posibilidad de separación de las mismas por extracción de B.

3.2.1.- Pruebas de laboratorio.

El objetivo principal de la extracción en el laboratorio es el de separar los componentes de la mezcla metanol-acrilato de metilo-agua, en virtud de que el ácido acrílico y los subproductos de la reacción se eliminaron por medio de una destilación simple. La separación en la escala del laboratorio permite ver si es factible alcanzar este objetivo.

Existen trabajos e información publicados, en donde se comprueba que la extracción líquido líquido es útil para lograr este tipo de separaciones, por ejemplo, el proceso de producción de acrilatos de la Dow Badische Chemical Co. en Freeport, Tex (12). Según Farrar (13), la extracción líquido líquido es un método muy bueno para separar metanol de acrilatos, que típicamente pueden ser acrilato de metilo o metacrilato de metilo, en el proceso de la reacción de transesterificación catalizada de un alcohol con exceso de acrilato o metacrilato de metilo, para formar un éster de más alto punto de ebullición.

Equilibrio líquido líquido.

En la información publicada acerca del equilibrio líquido-líquido del sistema metanol-acrilato de metilo-agua, se encuentran ⁽¹⁴⁾ datos reportados a 15 °C e inclusive a otras temperaturas. La información sobresaliente de los datos del sistema metanol-acrilato de metilo-agua, se pueden consultar en el <<Apéndice C >>.

3.2.1.1.- Extracción líquido líquido a corriente cruzada.

Las primeras pruebas de separación con extracción líquido-líquido, se hicieron en embudos de separación, basándose en el esquema de tres etapas a corriente cruzada ya descrito y agregando solvente limpio en cada una de ellas.

3.2.1.1.1.- Descripción del equipo.

Se emplearon embudos de separación Kimax de 125 ml con llave de teflón.

3.2.1.2.- Extracción líquido-líquido a contracorriente.

La extracción a contracorriente a escala de laboratorio puede hacerse continua o por lotes. Para la operación continua existen varios tipos de aparatos ⁽⁷⁾. En el caso de usarse un extractor continuo, se tiene la desventaja de no conocerse el número exacto de etapas ideales de extracción.

En una investigación de mayor alcance, en la que se busca observar la separación y el comportamiento de diferentes solventes, es preferible recurrir a una simulación por lotes ⁽⁶⁾ de la operación. Por lo antes expuesto, para el presente trabajo se eligió hacer la extracción líquido líquido a contracorriente por lotes, misma que puede hacerse con embudos de separación comunes, siguiendo un esquema que se presenta en la Fig. 3.9. El solvente usado en las pruebas de extracción lo forman el agua con un electrolito disuelto.

Las dos condicionantes a cumplir para que la simulación de la operación a contracorriente sea válida son:

- (*) para cada extracción individual, los líquidos han de agitarse en mutuo contacto ⁽⁶⁾ de tal forma que se obtenga equilibrio entre las fases, es decir, que sea una extracción en equilibrio o una extracción en etapa ideal y,

(*) se requiere que durante todo el proceso la relación de fases sea la misma que la inicial.

Para completar el esquema de separación con tres etapas que se muestra en la Fig. 3.9, se realizan cada vez veinte extracciones simples con los embudos de separación.

3.2.1.2.1.- Descripción del Equipo

Se emplearon embudos de separación Kimax de 125 ml con llave de teflón.

3.2.1.2.2.- Reactivos

Cloruro de sodio, sulfato de amonio grado Q.P., cloruro de litio grado R.A., agua destilada.

3.2.1.2.3.- Procedimiento experimental.

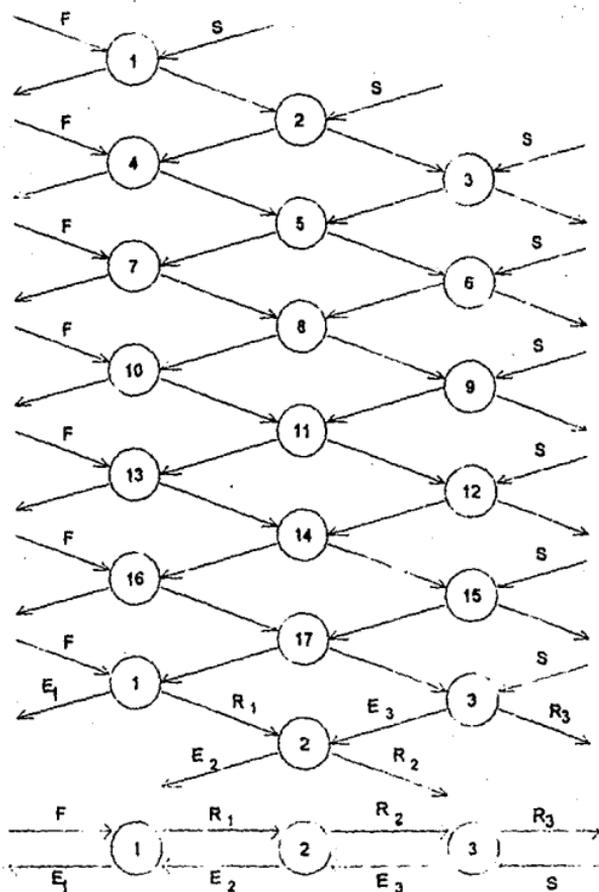
3.2.1.2.3.1.- Montaje del equipo.

Para que las condiciones en las que se estudia la separación fuesen ideales, todas las extracciones líquido líquido individuales se tendrían que hacer a una temperatura constante de 15 °C. Los embudos de separación se colocan dentro de una caja térmica con tapa para mantenerlos fríos, además la mezcla a separar (la fase orgánica), y el solvente usado (la fase acuosa), también se mantienen a esta temperatura. Se prepara un recipiente con tapa donde se puedan recibir las salidas, tanto de la fase acuosa como de la fase orgánica, como se ilustra en la Fig. 3.9.

3.2.1.2.3.2.- Procedimiento de operación.

Por comodidad y facilidad al momento de llevar a cabo las extracciones, se utilizan veinte diferentes embudos de separación, colocándolos todos ellos con la llave cerrada, como indica el esquema de separación a contracorriente, también se etiquetan con el número de la extracción que les corresponde para evitar confusiones al momento de hacer la simulación. Se trabaja en la campana de extracción, sitio donde se coloca un aro para embudo de separación mismo en el que reposan los embudos hasta obtener la separación de las fases.

Fig. 3.9 Extracción a contracorriente



Simulación en el laboratorio

S - Solución acuosa de Cloruro de Litio 25 %

F - Acetato de metilo - Metanol

Para iniciar la extracción en el laboratorio, se miden 60 ml de mezcla terminal de reacción en una probeta y 60 ml de solvente en otra.

Se saca el embudo # 1 de la caja térmica, se coloca en el aro y se agregan los volúmenes medidos. Se tapa el embudo y se agita en forma suficiente para permitir que se alcance el equilibrio. Se destapa y se deja que el embudo repose en el aro para permitir la perfecta separación de las fases. La fase acuosa, más densa, queda en la capa inferior del embudo de separación, por lo que se tiene cuidado en desalojarla en primer término, abriendo la llave del embudo y después se saca la fase orgánica por la boca del mismo, para no recibirla por el mismo lugar de la fase acuosa y así evitar se contamine con el residuo que queda impregnado.

De acuerdo con la Fig. 3.9, el extracto uno (fase acuosa) se transforma en el primer residuo del esquema, mientras que el refinado (fase orgánica) se vierte al embudo dos, a este mismo se le agregan 60 ml de solvente limpio, haciéndose nuevamente la extracción. Ahora el extracto dos pasa al embudo # 4, mismo que se complementa con 60 ml de mezcla, mientras que el refinado dos se vacía al embudo # 3, agregándosele a éste otros 60 ml de solvente limpio, y así sucesivamente hasta completar el esquema de separación.

3.3.- Destilación del extracto resultante de la operación líquido líquido.

Al concluir la operación de extracción líquido líquido se cuenta con dos corrientes. Una de ellas, el refinado, es rica en acrilato de metilo. La otra, el extracto, es rica en solvente y es de interés para fines de la reutilización de sus componentes. Este extracto lo forman el solvente usado, metanol y acrilato de metilo. El acrilato de metilo es una parte del producto obtenido, por lo que no tendría sentido deshacerse de ella sin más. El alcohol es el extraído en la operación anterior y que se puede reutilizar para posteriores cargas al reactor. Respecto al solvente, el costo del cloruro de litio que contiene no permite desperdiciarlo.

Como se puede advertir, resulta mucho mejor separar los componentes de esa corriente para reutilizarlos. La manera en que se propone hacer esta recuperación es recurrir a una destilación simple, lo cual es posible porque existe una diferencia significativa entre el punto de ebullición del azeótropo metanol-acrilato de metilo, 56 °C y el agua.

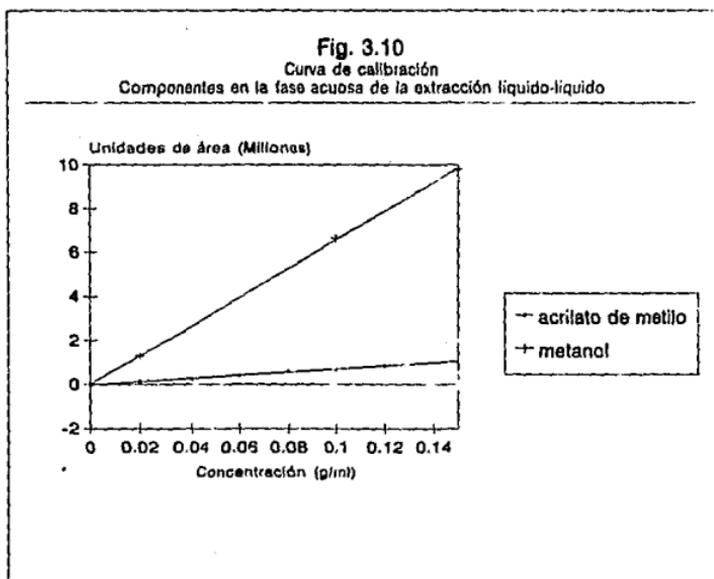
Se efectuaron varias pruebas de destilación y el resultado de las mismas permite observar cuales son las mejores condiciones para llevarla a cabo.

3.4.- Métodos analíticos para la determinación de los compuestos involucrados.

3.4.1 - Cromatografía de gases.

Curvas de calibración.

Se hace una curva de calibración para el acrilato de metilo y otra para el metanol en el rango de concentraciones y de contenido de agua en que se encuentran estos componentes en la fase acuosa de la extracción líquido líquido, debido a que la respuesta del detector del cromatógrafo no es la misma cuando existe una mayor cantidad de agua, como es el caso de la extracción, que para el caso del análisis de las muestras de la mezcla de reacción.



Para hacer la curva de calibración se inyectan muestras preparadas de concentración conocida de metanol o de acrilato de metilo, según sea el caso. Se traza la gráfica de los valores de área obtenidos contra la concentración. La respuesta del detector se normaliza externamente por medio de una gráfica. La regresión lineal ofrece la ecuación de la recta que ajusta a los datos. En la Fig. 3.10 se muestran las dos curvas obtenidas.

El intervalo de aplicación de las curvas abarca de 0 a 0.25 g/ml para metanol y de 0 a 0.12 g/ml para acrilato de metilo.

3.4.2.- Determinación de contenido de agua.

Las determinaciones de humedad se realizaron a muestras del refinado obtenido en la operación líquido líquido a contracorriente y a muestras obtenidas de la destilación del extracto.

3.5.- Tratamiento de los datos.

Con los datos que proporciona el cromatógrafo se calculan las moles presentes de metanol y de acrilato de metilo. Para el caso de la extracción líquido líquido a contracorriente, es posible conocer las moles y las concentraciones en la entrada y en la salida de las tres etapas.

En la destilación del extracto resultante de la operación líquido líquido, se calculan las moles de metanol y de acrilato de metilo presentes en las diferentes muestras de destilado tomadas. Los resultados globales se presentan en los Capítulos 4 y 5.

CAPITULO 4

CAPITULO 4.- RESULTADOS. ANALISIS Y DISCUSION

En esta parte del trabajo se comentarán los resultados obtenidos de la reacción y de la separación, estudiadas en los capítulos anteriores.

En la etapa de reacción se analiza el efecto que tienen diferentes variables como son la temperatura, la concentración de catalizador y la relación inicial de reactivos.

La etapa correspondiente a la separación discute las diferentes etapas encontradas para llevar a cabo la separación, mismas que se estudian con detalle en cada apartado.

Como resultado de la relación entre cada una de las etapas mencionadas (reacción y separación) a lo largo de este capítulo, se determina una secuencia de operaciones que se sintetizan en un diagrama de flujo de proceso para la obtención de acrilato de metilo.

4.1.- Etapa de reacción

A continuación se presenta la tabla correspondiente al experimento a 90 °C, 1.3% en peso de catalizador, 15 lb/in², relación de reactivos inicial 3 a 1, tiempo de duración de la reacción 100 minutos, volumen de reacción 248 ml.

Muestra #	Tiempo (min)	x _{aa} (%)	y _{am} (%)	C _{aa} (mol/l)	So (%)
1	0	0	0	5.24	—
2	10	54.5	49.76	2.39	91.3
3	20	69.6	63.69	1.6	91.5
4	30	77.7	70.78	1.17	91.0
5	40	82.3	75.88	0.93	92.2
6	50	86.0	78.9	0.73	91.7
7	60	88.0	80.1	0.63	91.0
8	70	89.7	83.1	0.54	92.6
9	80	90.5	84.47	0.5	93.3
10	100	92.3	86.15	0.43	93.3

No obstante, por razones de espacio y de facilidad en el análisis de los resultados, no se incluyen la totalidad de las tablas obtenidas, mismas que se sustituyen con las gráficas trazadas que engloban estos resultados.

4.1.1.- Efecto de la presión.

Una de las principales variables que intervienen para que la reacción se lleve a cabo con una conversión alta, es la presión. Esto se puede advertir si se comparan los resultados obtenidos en las pruebas de un reactor semicontinuo, a presión atmosférica, con las que se hicieron con un reactor cerrado (reactor Parr).

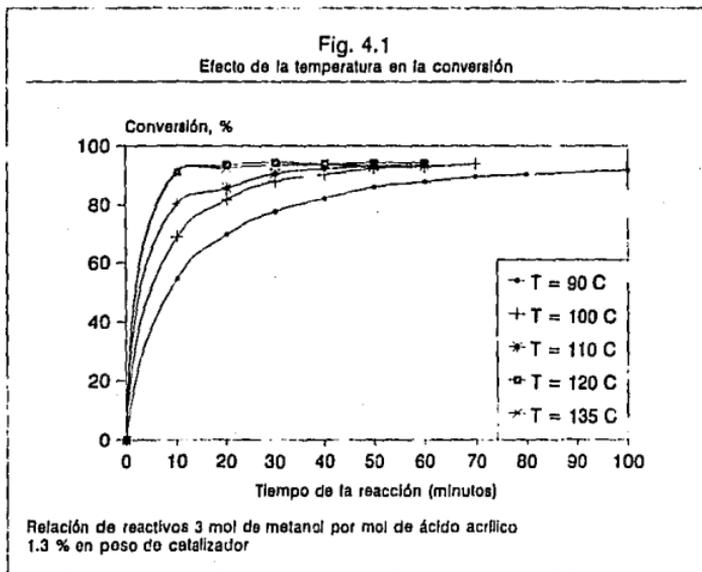
La operación con el reactor semicontinuo fué inestable y la máxima conversión, 72 %, se alcanzó en un tiempo de reacción de 5 hrs. con 50 min con un exceso de ácido acrílico al inicio de la reacción. Este resultado obligó a cambiar a otro tipo de reactor y al mismo tiempo sugirió la idea de hacer por separado primero la obtención y luego la separación del acrilato de metilo.

En consecuencia, se probó la reacción en un sistema cerrado, el cual ofreció ventajas importantes sobre el sistema a presión atmosférica, tales como una operación más simple y en mucho menor tiempo. Así, a 100 °C y empleando el reactor Parr, se observó que se obtienen conversiones superiores al 90 % con tiempos de reacción menores a 2 horas. De este modo, la primera conclusión importante a la que se llegó es que la reacción da mejores resultados en un reactor a presión por lotes.

4.1.2.-Efecto de la temperatura.

Al llevar a cabo la síntesis del acrilato de metilo, la temperatura es una variable que debe ajustarse cuidadosamente. A mayores temperaturas se presenta una rapidez de reacción superior, pero una temperatura más alta también favorece la formación de uno de los subproductos. Se observó que no es primordial usar una temperatura de reacción muy alta, ya que, como se verá un poco más adelante, la conversión de ácido acrílico a éster esencialmente es rápida. Por otra parte, es conveniente el uso de condiciones suaves al momento de llevar a cabo la obtención, porque a temperaturas menores es más difícil que el acrilato de metilo pueda llegar a polimerizar.

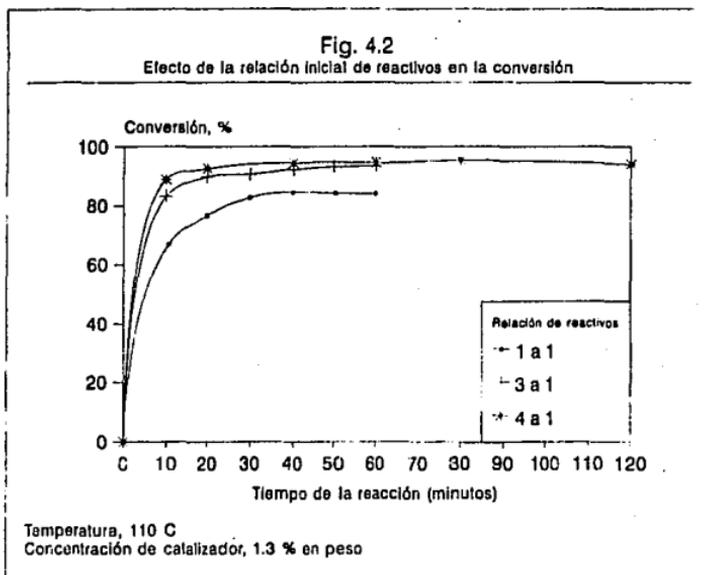
En la figura 4.1 se puede apreciar el efecto de la temperatura en la conversión de ácido acrílico. Como muestra la gráfica, el período en el cual la variación de la conversión con respecto al tiempo es máxima, nunca fué más allá de 20 minutos después de mezclado el catalizador. Esto indica que la reacción es lo suficientemente rápida como para permitir hacerla en condiciones de menor temperatura, aunque se requiera de un mayor tiempo de operación del reactor para alcanzar la conversión final.



4.1.3.- Efecto de la relación inicial de reactivos.

Es conveniente incorporar al reactor una mayor cantidad de metanol, en relación a la cantidad estequiométrica de reactivos, con el objeto de conseguir conversiones más altas. Se encontró que con una relación en la carga de 3 moles de metanol por 1 mol de ácido acrílico se obtienen conversiones por arriba del 90 %.

Por otro lado, es nocivo tener en la carga una relación alcohol ácido acrílico mucho mayor que la citada, porque se complica la separación del producto. al existir una mayor cantidad de metanol que separar. Por otra parte, la mejora respecto a la relación de 3 a 1 apenas si es apreciable. La Fig. 4.2 muestra tres relaciones que se probaron en los experimentos efectuados.

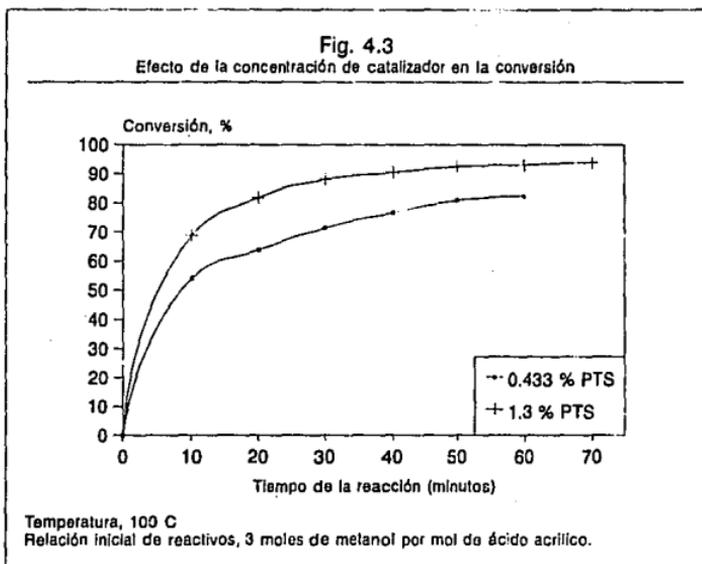


4.1.4.- Efecto de la concentración inicial de catalizador.

Las pruebas correspondientes al estudio de la reacción, se efectuaron todas con ácido p-toluensulfónico como catalizador. Otro catalizador, como el ácido sulfúrico, presenta una mayor dificultad en su manejo y es más agresivo con el equipo. Una resina de intercambio catiónico, como la A-15, no es del todo adecuada, porque polimeriza parte del ácido acrílico. En cambio, el ácido p-toluensulfónico usado en las pruebas ofrece tiempos de reacción más cortos, facilidad en su manejo y costo accesible, características que pudieron observarse en las pruebas preliminares.

La concentración de catalizador empleada corresponde a un porcentaje en peso de ácido, respecto a la carga total del reactor. El efecto de la concentración inicial de catalizador puede observarse en la figura 4.3.

Fig. 4.3
Efecto de la concentración de catalizador en la conversión



Aunque el efecto de una mayor concentración de catalizador es evidente, no conviene usar una concentración muy alta de ácido p-toluensulfónico, debido a dos razones importantes. La primera, es que el catalizador empleado no se regenera. Esto se debe a una cuestión de tipo práctico, ya que el costo del catalizador permite hacer más fácil la neutralización del ácido, que intentar una recuperación del mismo para posterior uso. Una segunda razón es pensar en el momento del tratamiento de los residuos. Entre menor sea la cantidad del ácido PTS que contiene el efluente, también será menor la dificultad y el costo de su tratamiento.

Como en un proceso comercial no es costoso usar reactivos grado analítico, el catalizador empleado en las pruebas son cristales grado Q.P. De cualquier forma, se observó que no hay una diferencia significativa en los resultados entre usar un ácido PTS grado R. A. (Merck) con el obtenido al utilizar el ácido PTS Q.P. (Química Monterrey)

4.1.5.- Efecto de la presencia de agua.

La producción de agua 9.25 % en peso a la máxima conversión no modifica de manera significativa el equilibrio de la reacción, por tanto no se consideró indispensable separarla durante la reacción. Asimismo tampoco se observó ninguna influencia de la presencia de agua producida sobre la actividad del catalizador.

4.2.- Etapa de separación.

Las pruebas de laboratorio permitieron verificar que la separación requiere de varias etapas y no de un sólo paso, como sería el caso ideal, en términos de simplicidad del proceso de obtención:

- (a) La primera etapa de separación consistente en la destilación de la mezcla, tal como se descarga del reactor para obtener el azeótropo metanol acrilato de metilo.
- (b) La segunda, es la extracción líquido líquido de una mezcla metanol-acrilato de metilo-agua a contracorriente con un solvente en presencia de un electrolito.
- (c) La tercera etapa la constituye la deshidratación del acrilato de metilo resultante de la etapa anterior (opcional, de acuerdo a la aplicación final del producto).

A continuación se analizan cada uno de los pasos con mayor detalle.

4.2.1.- Destilación de la mezcla.

La tabla 4.2 presenta la composición de la mezcla a la salida de la etapa de reacción.

Compuesto	% en peso
Metanol	40.69
Acrilato de metilo	45.23
Acido acrílico	3.51
Agua	9.25
a-PTS	1.29
Fenotiacina	0.03

El análisis demuestra que el destilado es una mezcla metanol, acrilato de metilo y agua, como se muestra en la tabla 4.3.

Compuesto	% en peso
Metanol	45.4
Acrilato de metilo	53.0
Agua	1.6

4.2.2.- Extracción líquido líquido.

El comportamiento de la extracción líquido líquido se estudia usando arreglos y solventes diferentes.

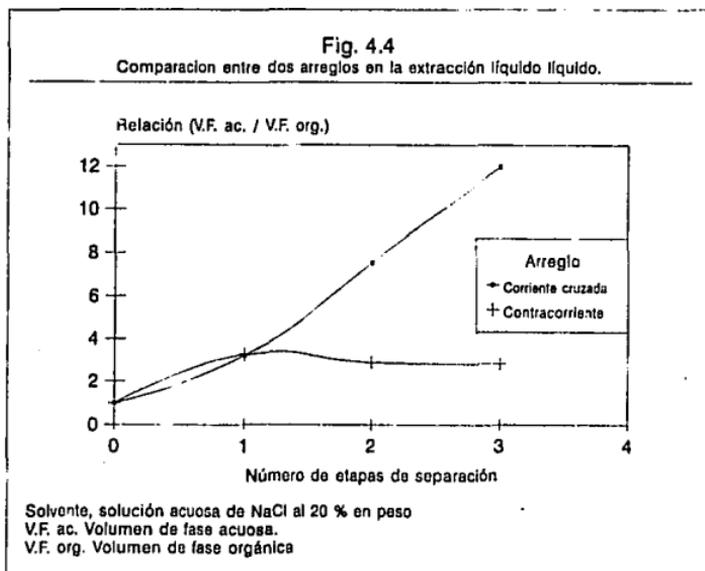
Determinación del arreglo adecuado de la operación.

En general, el equipo de extracción y por tanto las pruebas experimentales, permiten decidir entre dos tipos de arreglo, corriente cruzada y contracorriente, el que será el más adecuado para la separación específica que se quiera estudiar.

En la operación a corriente cruzada, lo mismo que en el arreglo a contracorriente, con tres etapas de separación, se logra tener una eficiencia global de recuperación de metanol de 99 %. No obstante, fué posible comprobar que es mucho más ventajoso hacer la extracción siguiendo un arreglo a contracorriente.

La razón principal es que la cantidad de solvente empleada en el arreglo a contracorriente es, por lo menos, dos veces menor que en el arreglo a corriente cruzada. Esto reduce a la mitad los costos de recuperación de solvente. La Fig. 4.4 muestra la relación calculada de volumen de fase acuosa a volumen de fase orgánica para varias etapas de separación. El valor V.F.ac. / V.F.org. para un arreglo a contracorriente en la tercera etapa de separación es de 2.84, mientras que el mismo valor para el arreglo a corriente cruzada es de 12.

La extracción a contracorriente a escala del laboratorio probó ser una forma adecuada para cumplir el objetivo de la separación. La operación, ya descrita, simula las condiciones de una torre de extracción de operación continua a contracorriente con tres etapas de separación y permite analizar la composición a la salida de cada una de las etapas de separación.



Selección de un solvente adecuado.

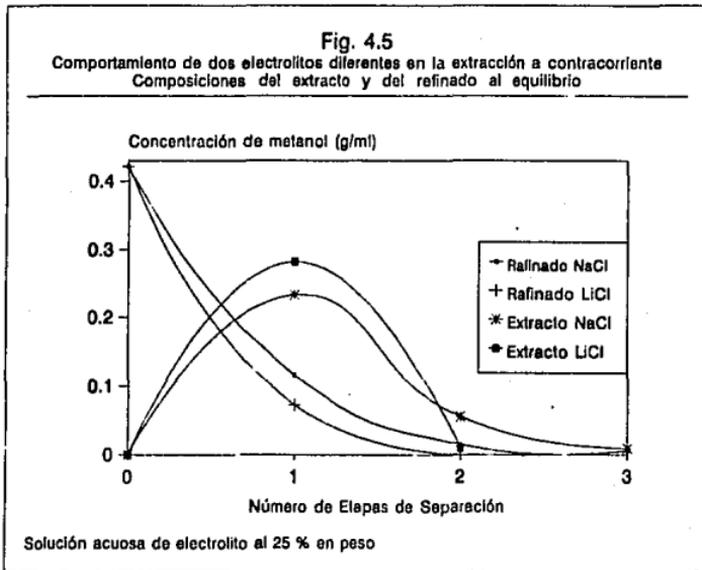
Para todos los experimentos realizados el solvente básico es agua, a la cual se le modificaron sus características como solvente de extracción por la adición de diferentes electrolitos.

Para el caso específico de la separación entre metanol y diferentes acrilatos, según Farrar (*op. cit.*, pág. 44), el electrolito que da mejores resultados es el cloruro de litio, comparado con otros electrolitos muy comunes, como el cloruro de sodio y el sulfato de amonio. Esto fué posible verificarlo con las pruebas experimentales.

La Fig. 4.5 muestra que la composición de metanol del extracto una vez alcanzado el equilibrio es más alta que la del refinado para la *i-ésima* etapa. Esta diferencia es más evidente cuando se emplea LiCl como electrolito. También se muestra el efecto de la variación de la concentración de LiCl en el solvente, dando los mejores resultados la solución acuosa al 25 % en peso. Arriba de esta concentración se presentan problemas por precipitación de la sal.

Estos resultados se comparan contra pruebas realizadas empleando NaCl como electrolito, donde se puede concluir que el LiCl resultó ser más eficaz ya que son suficientes dos etapas de separación, mientras que empleando NaCl se requieren tres, siempre trabajando a las mismas condiciones de temperatura y concentración.

Asimismo, el diagrama de equilibrio metanol-acrilato de metilo-agua LiCl (ver <<Apéndice C>>) muestra claramente el efecto benéfico de la presencia del electrolito en la operación de separación.



Determinación del número de etapas necesarias.

Un parámetro importante para la determinación del número de etapas requeridas es el factor de recuperación definido para una sustancia A como:

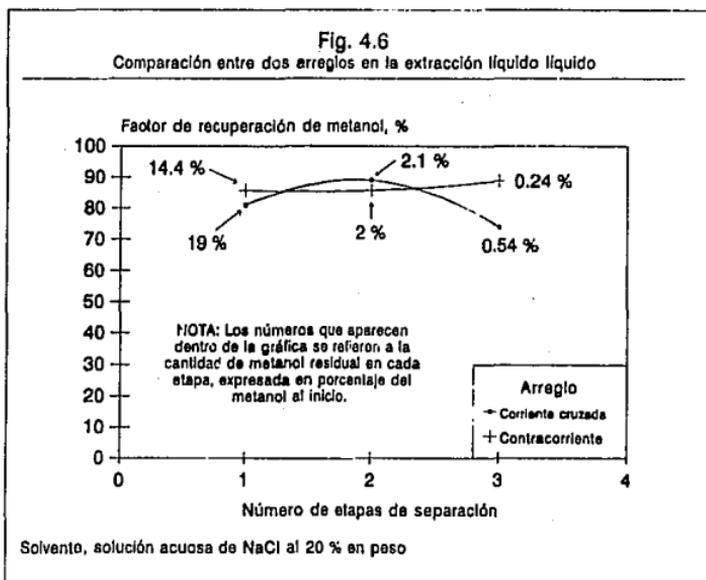
$$R_A = \frac{Q_A}{Q'_A} \times 100$$

donde

Q_A = cantidad total de soluto extraída en la fase acuosa

Q'_A = cantidad total de soluto puesta en juego

Con una sola etapa de separación (corriente cruzada), el factor de recuperación del metanol es de 81 %, valor bajo considerando el objetivo propuesto. Esto se puede observar en la Fig. 4.6. De aquí se puede apuntar que se requieren de dos o más etapas de separación, dependiendo del solvente de extracción que se emplea.



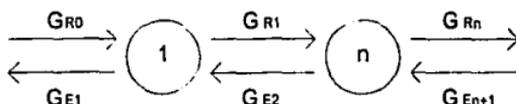
El análisis muestra que la composición del refinado al concluir la etapa de separación por extracción líquido-líquido a contracorriente es de 98 % en peso de acrilato de metilo y 2 % en peso de agua.

4.2.2.1.- Cálculo teórico del número de etapas.

Con los resultados alcanzados en las pruebas de laboratorio, se determinó y verificó el número de etapas de separación necesarias empleando el método de Hunter y Nash.

El esquema de la operación se ilustra en la Fig. 4.7 (a) :

Fig. 4.7 (a).- Balance por etapas.



Los datos requeridos para aplicar el método de cálculo son :

Tabla 4.4 Datos requeridos	
Composiciones	
Composición a la entrada	54 % en peso de metanol 46 % en peso de acrilato de metilo.
Composición a la salida	2 % en peso de agua. 98 % en peso de acrilato de metilo.
Base de cálculo	
Entrada de mezcla a separar (G_{R0})	1000 kg
Entrada de solvente ($G_{E_{n+1}}$)	1000 kg

$$G_{R0} = G_{E_{n+1}} = 1\ 000\ \text{kg}$$

Del diagrama de equilibrio ternario se tiene que la línea $R_0 E_{n+1} = 17.9\ \text{mm}$.

De la ecuación 3.5 se tiene que:

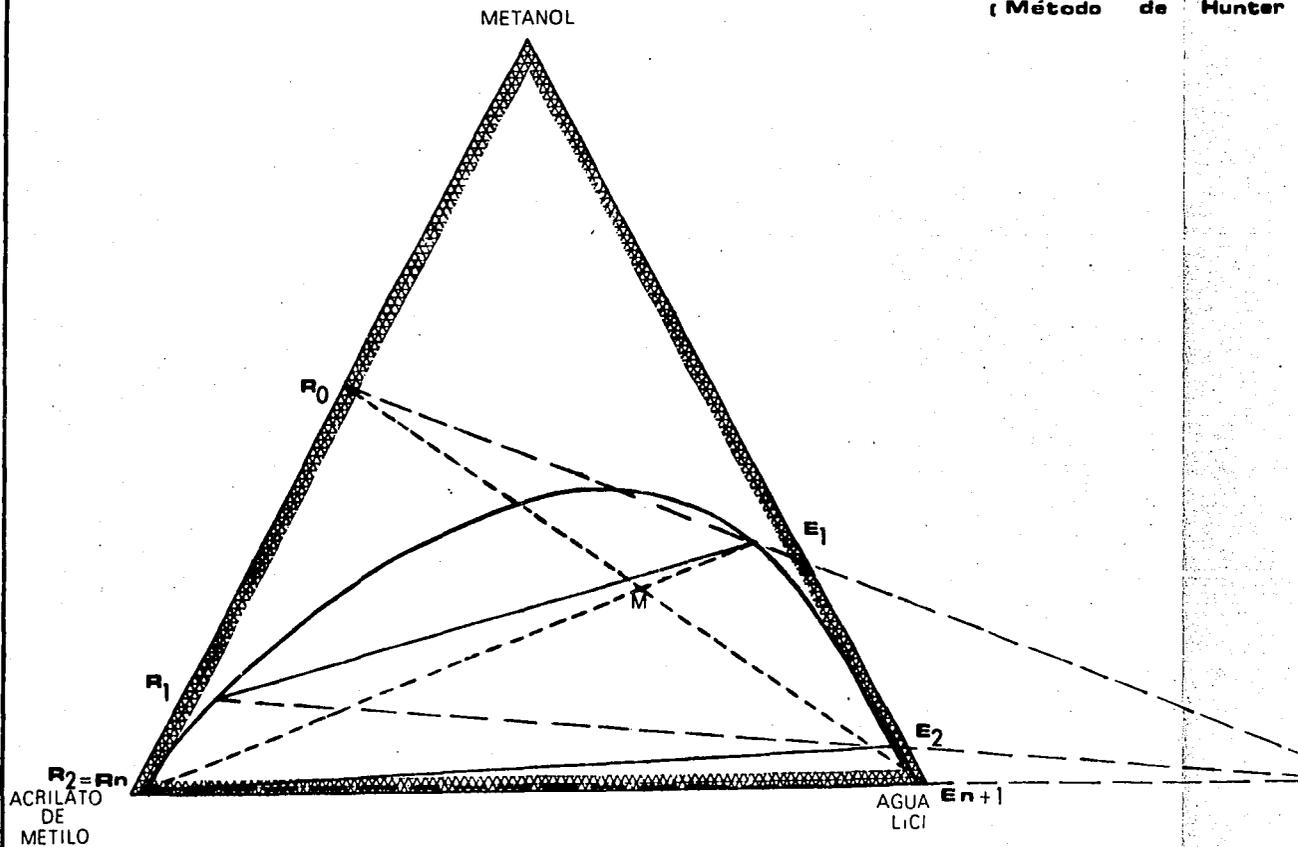
$$R_0 M = 17.9\ \text{mm} / (1+1) = 8.95\ \text{mm}$$

Con este último valor se localizan los puntos M, E₁ y R₁. De la ecuación,

$$G_{E1} = G_M R_n M / R_n E_1 \text{ ----- (3.6)}$$

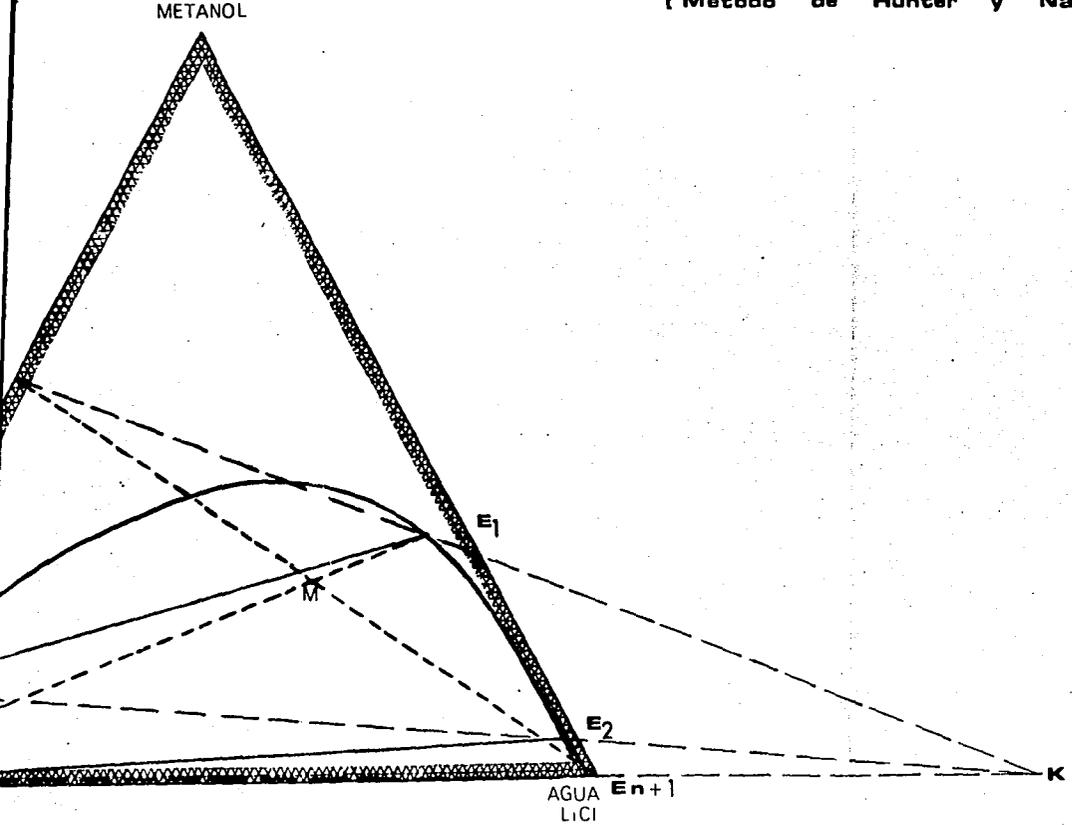
Figura 4.8 Diagrama de cálculo para Extracción a contracorriente.

(Método de Hunter



Programa de cálculo para Extracción a contracorriente.

(Método de Hunter y Nash)



se calcula la cantidad del extracto en la primera etapa.

$$GE_1 = (1000 + 1000) (13.7) / 16.85 = 1\ 626\ \text{kg.}$$

El siguiente paso consiste en localizar el punto K, el cual es el punto de intersección de las líneas $R_n E_{n+1}$ y $R_0 E_1$. Se localizan los puntos E_2 y R_2 . Como se puede observar en la Fig. 4.8, el punto R_2 satisface las condiciones requeridas para la composición de la salida, por lo que el número de etapas teóricas requeridas es de dos.

En la ecuación,

$$G_{R_i} = \frac{G_{R_{i-1}} (x_{B R_{i-1}} - y_{B E_{i+1}}) + G_{E_i} (y_{B E_{i+1}} - y_{B E_i})}{x_{B R_i} - y_{B E_{i+1}}} \text{----- (3.11)}$$

haciendo $i = 1$ y substituyendo los valores, se obtiene que:

$$G_{R_1} = 506.3\ \text{kg}$$

A partir de las ecuaciones,

$$G_K = G_{E_i} - G_{R_0} \text{----- (3.12)}$$

y

$$G_{E_{i+1}} = G_K + G_{R_i} \text{----- (3.13)}$$

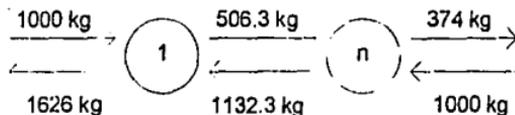
se calculan las cantidades de refinado y extracto en la primera etapa, las cuales se presentan a continuación.

$$G_K = 1626 - 1000 = 626\ \text{kg}$$

$$G_{E_2} = 626 + 506.3 = 1132.3\ \text{kg}$$

Para una mayor claridad, se presenta a continuación un balance por etapas.

Fig. 4.7 (b).- Balance por etapas.



4.2.2.2.- Cálculo de los parámetros de extracción.

La simulación en el laboratorio de la extracción a contracorriente permite conocer los valores de concentraciones al equilibrio en las diferentes etapas de la separación.

Se presentan los resultados para el caso de tres etapas usando como solvente solución acuosa de NaCl al 25 % en peso.

Numero de etapas	Metanol		Acrilato de metilo	
	Refinado	Extracto	Refinado	Extracto
1	11.6	23.3	82.7	13.8
2	1.48	5.48	91.55	7.5
3	0.58	0.87	88.4	2.7

Relación de Fases.

Se emplearon volúmenes de 60 ml para el solvente de extracción y la mezcla a separar.

$$r = 60 \text{ ml} / 60 \text{ ml}$$

$$r = 1$$

Coefficiente de distribución.

$$K_D = \frac{C'_i}{C_i}$$

C'_i es la concentración al equilibrio del soluto (para esta separación, metanol) en la fase acuosa en la etapa de separación i .

C_i es la concentración al equilibrio del soluto en la fase orgánica en la etapa de separación i .

Número de etapas	Valores de K_D
1	2.0
2	3.7
3	1.5

Factor de recuperación.

$$R_A = (22 \text{ g} / 22.14) \times 100$$

$$R_A = 99.3 \%$$

El factor de recuperación global para metanol es de 99.3 %.

Selectividad.

La selectividad para la mezcla metanol acrilato de metilo esta definida como:

$$\alpha_{\text{met/am}} = (K_D)_{\text{met}} / (K_D)_{\text{am}}$$

Número de etapas	$(K_D)_{\text{met}}$	$(K_D)_{\text{am}}$	$\alpha_{\text{met/am}}$
1	2.0	0.167	11.98
2	3.7	8.2E-2	45.12
3	1.5	3E-2	50

Del diagrama del método de Hunter y Nash se pueden calcular las composiciones al equilibrio de cada una de las etapas. A continuación se incluyen dos tablas comparativas de las composiciones al equilibrio en la extracción a contracorriente y utilizando como solvente solución acuosa de cloruro de litio al 25% en peso.

Tabla 4.8 Concentraciones de metanol (g / 100 ml)

Numero de etapas	Refinado		Extracto	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
1	12.25	7.2	30.8	28.2
2	1	0.1	5	0.9
3	—	menor de 0.1	—	menor de 0.1

Tabla 4.9 Concentraciones de acrilato de metilo (g / 100 ml)

Numero de etapas	Refinado		Extracto	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
1	81.24	85	5.82	12
2	97	100	4	8
3	—	86	—	5.15

4.2.3.- Destilación del extracto resultante de la operación líquido líquido (Fase acuosa).

La composición del extracto se da en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Composición del extracto

Compuesto	% en peso
Agua	53.4
Cloruro de litio	13.44
Metanol	24.20
Acrilato de metilo	8.96

Por la diferencia existente entre los puntos de ebullición del solvente y del azeótropo, se encontró que la destilación de esta corriente puede efectuarse a presión atmosférica.

En el siguiente cuadro se presentan las condiciones del experimento.

Tabla 4.11	
Cantidades iniciales (g)	
Agua	200
LiCl	50.4
Metanol	91
Acrilato de metilo	30
Condiciones	
Presión	atmosférica
# muestras colectadas	5
Duración destilación	4 hr 27 min
Volumen final olla (ml)	224

Un tiempo de 4 hrs. y media es suficiente para agotar el acrilato de metilo inicialmente presente en la carga del equipo de destilación.

Del análisis se puede observar que a partir de la muestra # 3, no hay acrilato de metilo en el destilado, como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4.12			
Muestra de destilado #	Volumen (ml)	g de metanol	g de acrilato
1	38.5	11.098	27.87
2	32.0	22.45	1.0
3	31.0	23.8	0
4	32.0	23.45	0
5	5.2	3.63	0
Olla	224	9.38	0

Un dato interesante para lograr la meta de hacer la recirculación del azeótropo es conocer la cantidad de agua que contienen las diferentes muestras de destilado. Estos resultados se comparan contra el contenido de agua del acrilato de metilo comercial.

Muestra de destilado #	Contenido de agua
1	9.7 g / 100 ml
5	1.6 g / 100 ml
AM comercial	0.3 g / 100 ml

El remanente en la olla de destilación, se trata de una solución acuosa de cloruro de litio, a la que se puede dar el destino siguiente:

- (*) almacenarse para posteriormente ajustar su concentración a 25 % y entonces poder reutilizarla para la extracción líquido líquido.
- (*) reutilizarse tal cual, cuidando que se mantenga su concentración en un rango de 20 a 25 % en peso.

CAPITULO 5

CAPITULO 5.- DIAGRAMA DE PROCESO

El presente capítulo tiene por objeto mostrar en una forma integrada, las diferentes fases en que consiste el proceso de obtención de acrilato de metilo, mostrando el diagrama del proceso que se propone e incluyendo la descripción del mismo.

Este proceso está concebido para que la etapa de reacción se lleve a cabo de manera intermitente, mientras que la etapa de separación y purificación se realice continuamente.

5.1.- Descripción del proceso de obtención de acrilato de metilo.

El proceso se inicia con la carga del reactor (R-1). La reacción transcurre en un tiempo de 100 minutos a 90 °C. Una vez concluida, la mezcla terminal de reacción es descargada al tanque de almacenamiento de mezcla T-2. En este punto concluye la operación por lotes del proceso.

En T-2 se almacena la mezcla terminal de reacción para mantener las etapas posteriores del proceso de manera continua.

La bomba B-2 alimenta la mezcla (corriente 1) a la torre de destilación TD-1. La corriente que sale por el domo de la columna está formada de una mezcla metanol acrilato de metilo, la cual se condensa y pasa al tanque T-4 (corriente 2).

La bomba B-3 impulsa la mezcla metanol acrilato de metilo de T-4 a la torre de extracción TE-1 donde entra en contacto a contracorriente con el solvente de extracción. Este solvente (corriente 6), originalmente almacenado en el tanque de solvente T-1, se bombea con B-1 hacia TE-1 para llevar a cabo la operación de separación líquido líquido.

La corriente que sale por la parte superior de TE-1 (corriente 4) es acrilato de metilo que contiene, aproximadamente, un 2 % en peso de agua. En el caso de que así se requiera, esta corriente pasa a la torre de absorción TA-1 con el objeto de deshidratar el acrilato. A la salida de TA-1 (corriente 5), se cuenta con acrilato de metilo libre de agua.

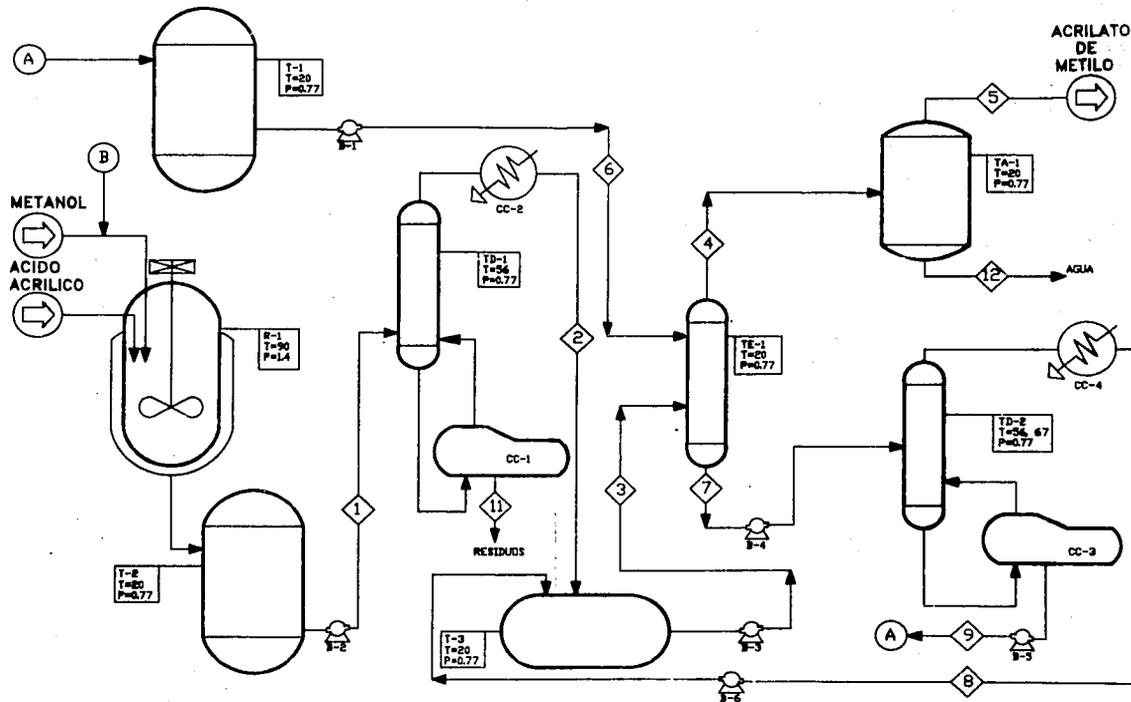
5.2.- Circuitos de recuperación.

Recuperación del solvente.

La corriente que sale en la parte inferior de la torre de extracción TE-1 (corriente 7) está formada de acrilato de metilo, metanol, agua y LiCl. La bomba B-4 alimenta esta corriente hacia la torre de destilación TD-2, la cual tiene la función de hacer la recuperación del solvente.

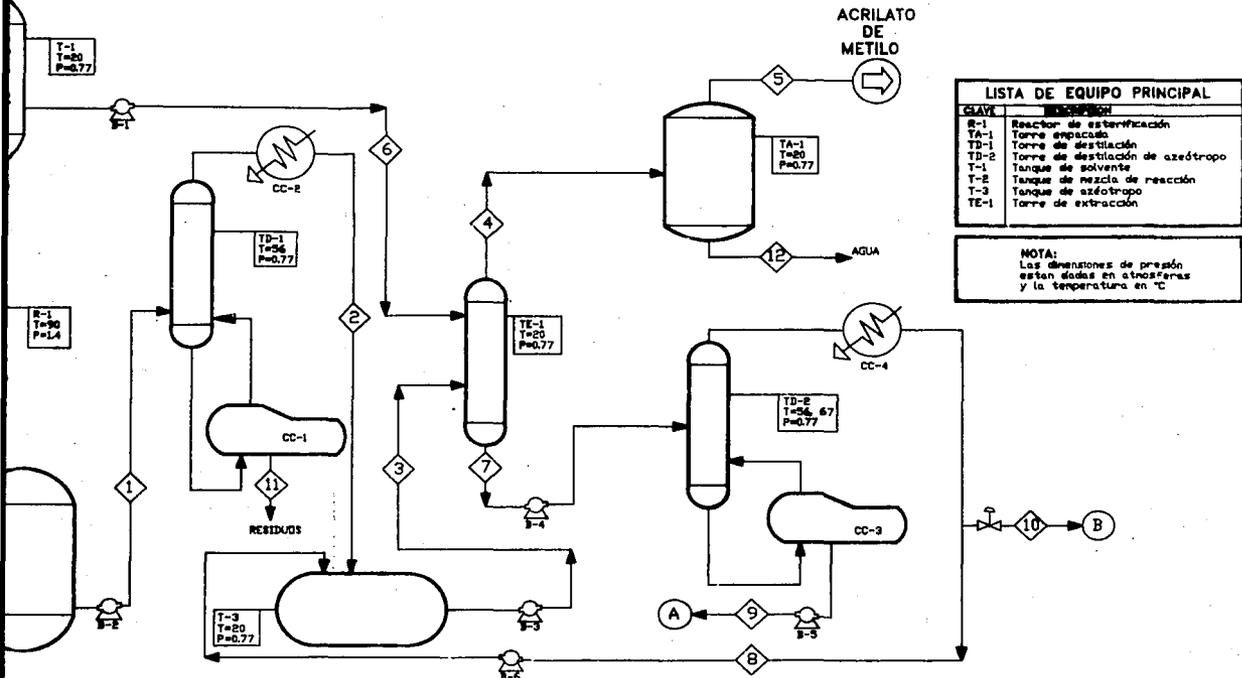
Por el domo de la TD-2 se tiene una mezcla metanol acrilato de metilo, la cual se condensa para posteriormente ser bombeada (corriente 8) con B-6 hacia el tanque T-4 para hacer la recirculación de la mezcla metanol acrilato de metilo. La siguiente fracción que se tiene, la cual es metanol, se re-utiliza para la reacción de esterificación (corriente 10).

La corriente 9 que sale de la parte inferior de la torre TD-2 se bombea con B-5 hacia el tanque de solvente T-1. La concentración en el tanque puede variar debido a las pérdidas de agua que pueda haber, sin embargo hay que cuidar que la concentración se mantenga en un rango de de 20 a 25 % en peso de LiCl. De esta manera, también se está haciendo la recirculación de el solvente empleado en el proceso.



BALANCE DE MASA

CORRIENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
TEMPERATURA (°C)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20		
PRELISION (atm)	0.83	0.77	0.83	0.77	0.77	0.83	0.83	0.77	0.83	0.77	0.77	0.77		
ACIDO ACRILICO (kg/hr)	71.98	--	--	--	--	--	--	--	--	--	71.98	--		
METANOL (kg/hr)	864.18	864.18	864.10	--	--	--	864.18	442.8	--	421.38	--	--		
ACRILATO DE METILO (kg/hr)	1033.4	1033.4	1033.4	656.2	656.2	--	377.2	377.2	--	--	--	--		
AGUA (kg/hr)	216.1	32	32	12.8	--	144.8	1467.2	13.4	1453.8	--	184.1	12.8		
ACIDO HYS (kg/hr)	28.43	--	--	--	--	--	--	--	--	--	28.43	--		
LIQ (kg/hr)	--	--	--	--	--	482	482	--	482	--	--	--		
T O T A L	2214.1	1929.58	1929.58	669	656.2	1930	3190.58	833.4	1935.8	421.38	284.51	12.8		



CLAVE	DESCRIPCION
R-1	Reactor de esterificación
TA-1	Torre de separación
TD-1	Torre de destilación
TD-2	Torre de destilación de azéotropo
T-1	Tanque de solvente
T-2	Tanque de mezcla de reacción
T-3	Tanque de azéotropo
TE-1	Torre de extracción

NOTA:
Las dimensiones de presión están dadas en atmosféricas y la temperatura en °C

BALANCE DE MASA												
COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AGUA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ACRILATO	0.83	0.77	0.83	0.77	0.77	0.83	0.83	0.77	0.83	0.77	0.77	0.77
RESIDUOS												
ACRILATO (kg/hr)	71.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71.98	—
AGUA (kg/hr)	864.18	864.18	864.18	—	—	—	864.18	442.8	—	421.38	—	—
TOTAL (kg/hr)	1033.4	1033.4	1033.4	656.2	656.2	—	377.2	377.2	—	—	—	—
AGUA (kg/hr)	116.1	32	32	12.8	—	1440	1467.2	13.4	1453.8	—	184.1	12.8
RESIDUOS (kg/hr)	28.43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28.43	—
TOTAL (kg/hr)	—	—	—	—	—	482	482	—	482	—	—	—
TOTAL	2214.1	1929.58	1929.58	669	656.2	1930	3190.58	833.4	1935.8	421.38	284.51	12.8

U. N. A. M.
FACULTAD DE QUIMICA

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO
**REACCION Y PURIFICACION
ACRILATO DE METILO**

OCTAVIO LARA ESPINDOLA

CAPITULO 6

CAPITULO 6.- ALGUNOS ASPECTOS ECONOMICOS.

El desarrollo de un análisis de factibilidad económica para la instalación de una planta productora de acrilato de metilo, con el proceso propuesto en el capítulo anterior, queda fuera del alcance de este trabajo. Para disponer de mayores elementos en los cuales fundamentar cualquier proyecto de inversión, es necesario analizar la evolución específica del sector de la industria química, así como su comportamiento esperado y también la elaboración de un estudio detallado de mercadotecnia del producto que se pretende obtener (1).

6.1.- La industria de petroquímicos intermedios en México (2) .

El ácido acrílico y los acrilatos están considerados como petroquímicos intermedios. El sector de la industria de petroquímicos intermedios está constituido por 25 empresas.

Capacidad instalada.

La capacidad total instalada a diciembre de 1992 fue del orden de 3,825,785 toneladas por año, lo que representa un incremento de 0.52 % respecto a las 3,806,009 toneladas por año con que contaba en 1991.

Producción.

La producción nacional de petroquímicos intermedios alcanzó en 1992 la cantidad de 3,113,105 toneladas incrementándose en gran medida respecto a 1991, debido a que con la nueva clasificación, algunos petroquímicos básicos y secundarios pasaron a ser intermedios.

Comercio exterior.

Importación.

En 1992 se importaron 366,420 toneladas de petroquímicos intermedios, cifra 12.23 % inferior a 1991.

Exportación.

La exportación de petroquímicos intermedios en 1992 registró un crecimiento de 4.2 % respecto a 1991, situándose en 586,273 toneladas.

Exportación	586 273
Importación	366 420
Superávit	219 853

6.2.- Producción de acrilatos.

La producción mundial de los acrilatos se estimó en 1982 en aproximadamente 810,000 toneladas anuales. El principal país productor es los Estados Unidos con casi 50 % de este volumen. Europa produce aproximadamente 35 % y Japón el restante 15 %. La producción de los Estados Unidos se concentra entre cuatro grandes productores de acrilatos y ácido acrílico. La Rohm and Haas Co., Union Carbide, Celanese y Dow Badische Co.

Productor	Capacidad (Tons)
Rohm and Haas Co.	270 000
Celanese	171 000
Dow Badische Co.	158 000
Union Carbide	113 000

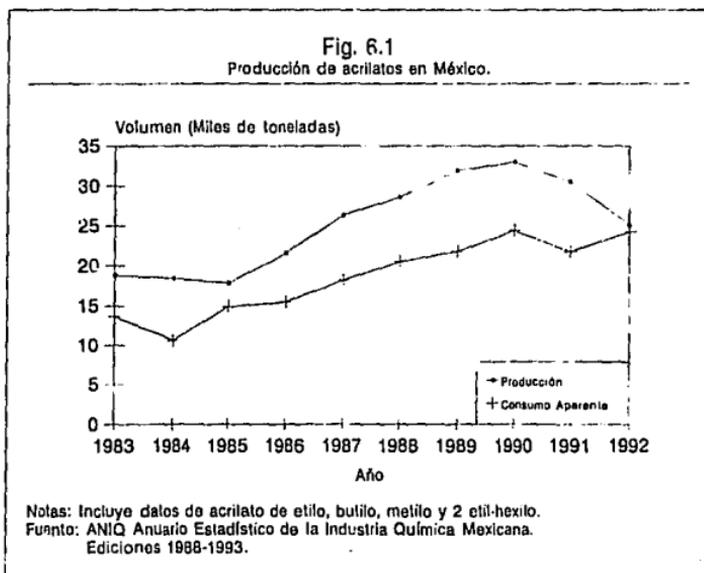
En Europa hay varios productores principales de acrilatos (ver tabla 6.3). Además, se cree que Rohm GMBH tiene una pequeña capacidad empleada en comonomeros de sus plásticos metacrílicos.

En Japón hay por lo menos seis productores de acrilatos. Aunque existen plantas del proceso Reppe de alta presión y de la hidrólisis de acrilonitrilo, las plantas nuevas se basan en la oxidación del propileno. Se cree que la mayor parte de las plantas que tienen el proceso de oxidación de propileno trabajan por debajo de su capacidad nominal, y esto, aunado al escaso suministro de alcohol ha llevado la producción a sólo el 65 % de la capacidad total.

Tabla 6.3 Principales productores de acrilatos en el mundo. (Ref. 3)			
Compañía	Localización	Productos	Proceso
Estados Unidos			
Celanese	Clear Lake, Texas.	Acrilatos	Propileno
Dow Badische	Freeport, Texas	Acrilatos. acrílico	Acido Acetileno
Rohm and Haas	Deer Park, Texas.	Acrilatos. acrílico.	Acido Acetileno.
Union Carbide	Taft, Louisiana.	Acrilatos. acrílico. Acroleína	Propileno
Europa			
BASF	Ludwigshafen, Alemania.	Acrilatos	Acetileno
Rohm and Haas, U.K.	Seal Sands, U.K.	Acrilatos. acrílico.	Acido Propileno
Montedison.	Rho, Italia.	Acrilatos.	Montedison
Ugitor.	Saint-Avold, Francia.	Acrilatos.	Propileno
Japón			
Asahi	Kawasaki	Acrilatos.	Propileno acrilonitrilo
Dai-ichi	Otake	Acrilatos. acrílico.	Acido Acroleína.
Mitsubishi Petrochemical	Yokkaichi	Acrilatos. acrílico.	Acido Propileno.
Nippon Shokubai	Himeji	Acrilatos. acrílico.	Acido Propileno
Nissho Kayaku	Ohita	Acrilatos. acrílico. Acroleína.	Propileno

En México, Celanese Mexicana S. A. produce acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etil hexilo y acrilato de butilo y es el único productor de acrilatos.

La Fig. 6.1 muestra la producción y el consumo aparente de los acrilatos en el país en el transcurso de los últimos años. El volumen de las importaciones y de las exportaciones se puede observar en el cuadro 6.4.



6.3.- Importación de acrilato de metilo.

Aunque se hizo la investigación para reunir datos sobre la producción de acrilato de metilo en el país, no fue posible obtenerlos en vista de que no existen estadísticas al respecto en las fuentes consultadas y se comentan solamente algunos datos sobre importaciones.

Tabla 6.4 Producción de acrilatos en México (Toneladas)								
	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Producción (*)	17 811	21 522	26 354	28 559	31 941	32 937	30 523	25 013
Importación	1 051	297	914	2 622	2 165	2 805	2 828	6 157
Exportación	3 986	6 348	9 062	10 708	12 356	11 362	11 625	6 936
Consumo Aparente	14 876	15 471	18 206	20 473	21 750	24 380	21 726	24 234
Capacidad instalada	16 000	16 000	26 000	28 500	30 000	30 000	30 000	30 000

Fuente:

ANIQ. Investigación directa.

SECOFI. Estadísticas de importación.

Notas:

(*) Incluye datos de acrilato de metilo, etilo, butilo y 2 etil hexilo.

Productor, Celanese Mexicana, S.A..

Durante 1993, Celanese cambiará la ruta de producción de los acrilatos,
vía acrilonitrilo por vía ácido acrílico.

El acrilato de metilo es distribuido por empresas que lo importan principalmente de los Estados Unidos, y en mucho menor volumen de Alemania y de Francia. El producto se está volviendo cada vez más importante, debido a que en el país sólo existe un productor y el mercado de los acrilatos, en general, tiende a crecer.

A continuación se presentan una tabla de las importaciones de acrilato de metilo, que bajo la fracción arancelaria 29.16.12.01, se han dado en México entre 1988 a 1993 (4) (5).

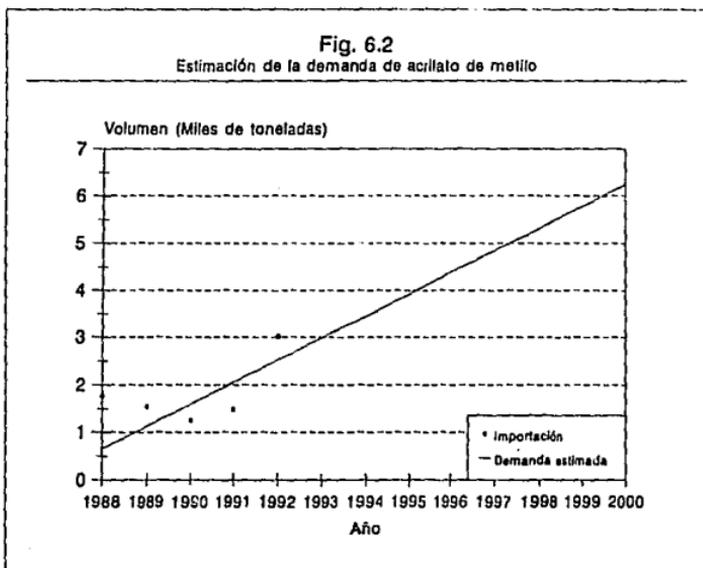
Año	Volumen, Tons	Precio USdls / Kg
1988	1,766,650	1.2732
1989	1,538,464	1.5588
1990	1,262,185	1.5741
1991	1,487,912	1.5979
1992	3,014,215	1.2181
1993(*)	1,803,549	1.2477

(*) Hasta septiembre.

6.4.- Estimación de la demanda de acrilato de metilo.

Para poder estimar la demanda de acrilato de metilo en los siguientes años, la aproximación con una regresión lineal de los datos es útil. Aunque el método se debe emplear para aquellas cifras que presenten una tendencia lineal, se ha restringido su aplicación a los últimos cuatro años de la tabla 6.5. De cualquier forma, es pertinente aclarar que no fue posible conseguir datos de importación de acrilato de metilo anteriores a 1988 en las fuentes de consulta a las que se acudió, como SECOFI, ANIQ y Banco de Comercio Exterior, entre los principales.

De la relación de importaciones por año se puede calcular una estimación del volumen de acrilato de metilo que se consumiría en cualquier año. La demanda de acrilato de metilo para el año 2000, en el que el consumo en el país será de aproximadamente 6 mil 200 toneladas por año, se muestra en la Fig. 6.2. Como se puede notar, existen perspectivas de uso del acrilato de metilo en el futuro.



6.5.- Cálculo de la utilidad del proceso ⁽⁶⁾.

Tomando las cifras de la demanda de acrilato de metilo del año 2000, se hace un ejercicio de cálculo del costo de los reactivos y la utilidad probable a obtenerse a precios corrientes y suponiendo que una sola unidad productora cubre la cantidad necesaria.

Si se conoce el monto total de acrilato de metilo a producir, también se puede conocer la cantidad a producir por día. (Nota: am es acrilato de metilo y aa ácido acrílico).

$$6200 \text{ ton am/año} \times 1 \text{ año}/250 \text{ días de trabajo} = 24.8 \text{ ton. am/día}$$

Convertido a kgmol se tiene:

$$= 24800 \text{ kg am/día} \times 1 \text{ kgmol am}/86.09 \text{ kg am} = 288.1 \text{ kgmol am/día}$$

Para fines de este análisis se considera que la transformación de ácido acrílico en producto es cuantitativa, de tal forma que:

$$288.1 \text{ kg mol aa/día} = 288.1 \text{ kg mol aa/día. empleados}$$

el metanol que se consume en el proceso es el estequiométrico, (no olvidar que el exceso es recuperado):

$$288.1 \text{ kg mol MetOH/día}$$

El ácido p-toluensulfónico se requiere en una proporción de 1.3 % en peso, de tal manera que se necesitan:

$$288.1 \text{ kgmol aa} \times (72 \text{ kg aa/kgmol aa}) = 20\,743.2 \text{ kg aa}$$

$$3 \times 288.1 \text{ kgmol metanol} \times (32 \text{ kg metanol/kgmol metanol}) = 27\,657.6 \text{ kg metanol.}$$

$$20\,743.2 \text{ kg aa} + 27\,657.6 \text{ kg metanol} = 48\,400.8 \text{ kg totales.}$$

Ahora, el 1.3 % en peso de esta cantidad total es

$$48\,400.8 \times 0.013 = 630, \text{ de manera que se necesitarán}$$

$$630 \text{ kg PTS/día}$$

Los precios de los materiales se dan a continuación en la tabla 6.6 (7).

Compuesto	Precio, dls/kg	Precio Npeso/kg (*)
Acrilato de metilo	1.76	5.5
Acido acrílico	1.59	4.95
Metanol	0.17	0.53
ácido PTS (**)	2.26	7.04

(*) Tipo de cambio 3.115, del día 30 de enero de 1994.

(**) Ref. (8)

La cantidad de reactivos que se utilizará por día es la siguiente:

Compuesto	Volumen (kg/día)	Valor diario de consumo, N\$
Acido acrílico	20743.2	102678.8
Metanol	9219.2	4886.2
ácido PTS	630.0	4435.2
Total		112000.2

El costo total diario de reactivos es de N\$ 112 000.2. La cantidad en N\$ de acrilato de metilo producido es

$288.1 \text{ kg mol/día} \times 86.09 \text{ kg/kg mol} \times 5.5 \text{ N\$/kg} = 136414 \text{ N\$/día}$ (valor de la producción)

Por otro lado, la utilidad bruta indica las ganancias por kilogramo de producto generado.

$$\text{Utilidad bruta} = \frac{\text{Venta de producto} - \text{Costo de reactivos}}{\text{kg de producto}}$$

$$\text{Utilidad bruta} = (136414 - 112\ 000.2)/24802.5$$

$$\text{Utilidad bruta} = 0.98 \text{ N\$/kg}$$

El proceso ofrece una utilidad de 0.98 N\$ por kilogramo de acrilato de metilo producido. Como se puede ver, esta utilidad es demasiado baja si se toma en cuenta que falta considerar los costos de operación y mantenimiento del proceso. Esto quizá se deba a tres razones, fundamentalmente:

- El costo del ácido acrílico es elevado. Hay que tomar en cuenta que el cálculo se hizo considerando que se compra a 4.94 nuevos pesos el kilogramo de ácido acrílico (el acrilonitrilo se compra a 2 nuevos pesos el kilogramo).
- El valor agregado, de 0.55 nuevos pesos, del acrilato de metilo respecto al ácido acrílico es muy bajo, acorde a los precios comerciales (5.49 y 4.94 nuevos pesos el kilogramo respectivamente), y

- Los productores de ácido acrílico y de acrilato de metilo fijan ellos mismos este diferencial pequeño de precios para evitar que se pueda comprar ácido acrílico para fabricar y vender acrilatos. Esto adquiere sentido si se compara el precio del metanol como reactivo con el del ácido acrílico.

A partir de la hidratación catalítica de la acrilamida se obtiene ácido acrílico y se puede decir que la parte de producción de ácido acrílico es una etapa crítica, ya que, como se vió anteriormente, si se importa el ácido acrílico desde luego que no es atractiva la utilidad que se obtiene en la etapa de esterificación, fase correspondiente a esta tesis.

No obstante, si el productor interesado en la fabricación de acrilatos produce su propio reactivo, como lo hacen las compañías fabricantes de acrilatos en el mundo, el costo de su materia prima será más bajo, comparado con la materia prima que adquiriría en el mercado y entonces la utilidad aumentará.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El reactor a presión por lotes dió los mejores resultados para la reacción en estudio.

La temperatura óptima es de 90 °C.

La relación molar óptima resultó ser 3 moles de metanol por 1 mol de ácido acrílico cargada al reactor.

El catalizador que se propone para efectuar la reacción es el ácido paratoulensulfónico (PTS). La concentración de catalizador óptima es de 1.3 % en peso respecto a la carga total del reactor.

Se recomienda usar fenotiacina en una concentración de 400 a 600 ppm, como inhibidor de polimerización en la carga inicial.

Aunque la concentración de agua aumenta conforme avanza la reacción, para ningún caso se inhibió la reacción de esterificación por este hecho (concentración máxima de agua 10 % en peso con respecto a la mezcla de reacción)

Por destilación a presión atmosférica, no es posible hacer la separación del acrilato de metilo de la mezcla de reacción.

La extracción líquido líquido es un método de separación que se aplica con el objetivo de extraer el metanol de la fase orgánica a la fase acuosa y que probó ser efectivo para alcanzar dicho objetivo.

Se pudo constatar que al agregar Cloruro de Litio se mejora la separación, al compararse con los resultados obtenidos cuando se agregan otros electrolitos comunes como Cloruro de Sodio o Sulfato de Amonio.

La simulación en el laboratorio de la extracción a contracorriente, permite ver que 2 etapas de separación son suficientes para eliminar el metanol de la mezcla metanol acrilato de metilo que se tiene, lo que comprueba el cálculo teórico de 2 etapas de separación.

Es necesario recuperar el acrilato de metilo que contiene el extracto resultante de la operación líquido líquido. Las pruebas en el laboratorio mostraron que es posible hacer esto por medio de una destilación simple. El acrilato de metilo recuperado se propone entonces recircularlo para su posterior purificación.

El proceso, al formar parte del proyecto "Acrilatos", propone la fabricación de acrilato de metilo partiendo de reactivos disponibles en la industria química nacional, como el acrílonitrilo.

El proceso finalmente presentado requiere de trabajo posterior en un simulador de procesos químicos con el fin de obtener información más detallada y complementar la expuesta. No obstante, los datos obtenidos en el laboratorio no dejan de ser válidos.

Si se emplea alcohol etílico en lugar de alcohol metílico, este proceso planteado en la tesis también puede ser útil para fabricar acrilato de etilo. Las condiciones de operación no serían exactamente las mismas que para el caso del acrilato de metilo, pero los pasos generales y el equipo, sí.

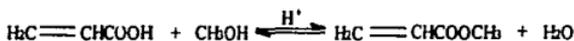
El proceso también es viable desde el punto de vista de protección al medio ambiente, ya que es un proceso cerrado, seguro y fácil de operar. Por otra parte, si se compara con el proceso del ácido sulfúrico, este proceso no genera grandes cantidades de sulfato de amonio o de alguna otra sustancia como subproducto.

La utilidad que genera este proceso para un inversionista, aumentará si el mismo productor fabrica su propio ácido acrílico. Una parte puede venderse como tal y otra puede esterificarse para fabricar acrilatos.

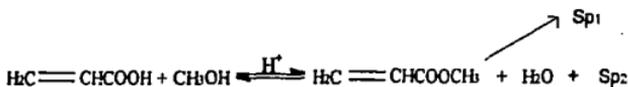
APENDICES

APENDICE A.- SUBPRODUCTOS DE LA REACCION.

La reacción de esterificación de ácido acrílico con metanol se planteó de la siguiente manera:



Sin embargo, el análisis por cromatografía permitió advertir que la reacción posiblemente pudiese ser de la siguiente manera:



es decir, aparecen dos subproductos, identificados como Sp1 y Sp2.

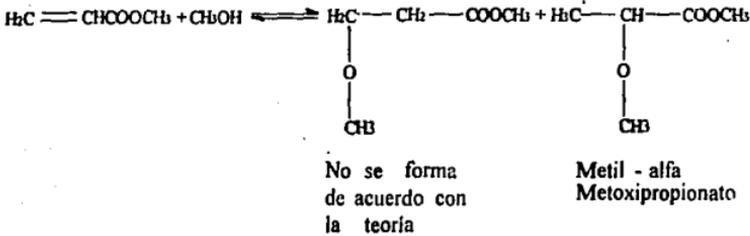
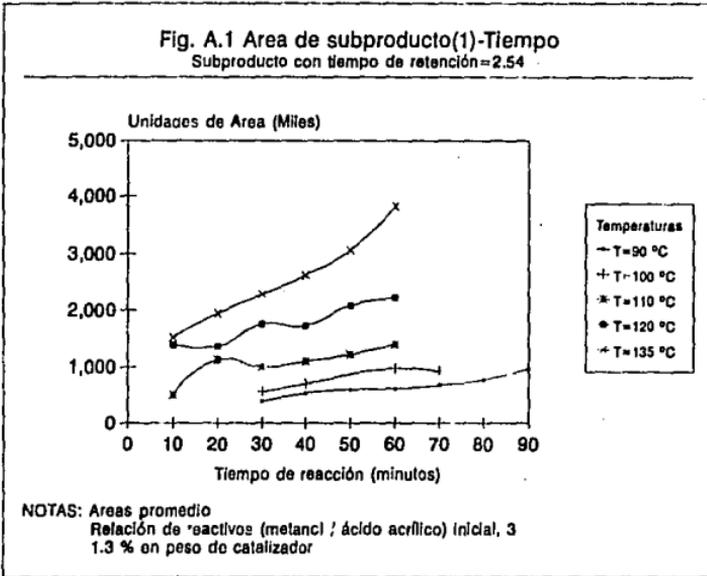
La posibilidad de impurezas en los reactivos empleados se descartó analizando individualmente a cada uno de ellos y al catalizador.

Sp1

La información que se tiene de este subproducto es su presencia a medida que transcurre la reacción y también a diferentes temperaturas. (Fig. A-1)

Con el objeto de tratar de identificar a alguno de los dos compuestos se realizó una prueba, la cual consistió en cargar un mol de acrilato de metilo y 2.9 moles de metanol al reactor Parr y operarlo a las condiciones de agitación, temperatura y volumen en que normalmente se hacen los experimentos, con la intención de comprobar si se verifica la siguiente reacción:

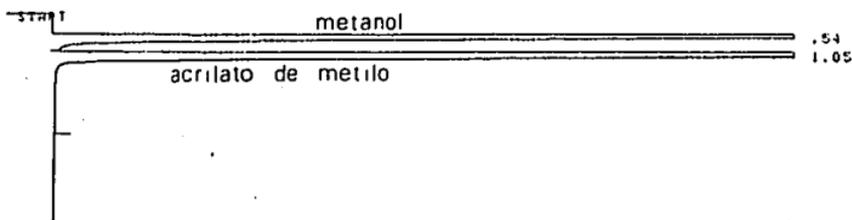
Fig. A.1 Area de subproducto(1)-Tiempo
 Subproducto con tiempo de retención=2.54



El reactor se operó a 135 °C durante 1 hora y a 142 °C durante otra hora. Se tomaron muestras a 90, 135 y 142 °C, las que inyectaron en el cromatógrafo. Los resultados se anexan a continuación.

Para la muestra de 90 °C, el cromatograma solamente muestra el pico del metanol, y el pico correspondiente al acrilato de metilo (tiempo de retención 1.08).

Muestra a 90 °C



RUN # 2 NOV. 30/92 18:20:32

AREA:

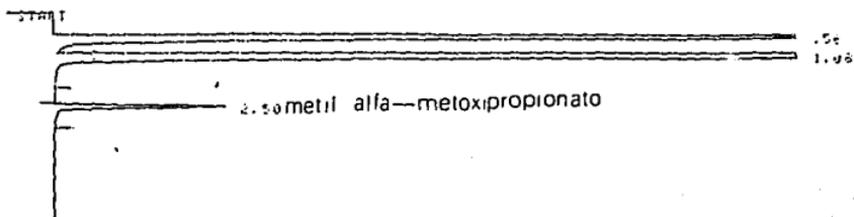
RT	AREA	TYPE	NR HT	AREA%
0.54	4.6097E+07	SBB	0.123	40.342
1.05	6.6452E+07	SPD	0.135	59.758

TOTAL AREA= 1.1455E+08

INTEGRATION FACTOR= 1.0000E+00

Para la muestra de 135 °C, el cromatograma muestra la formación de un compuesto con tiempo de retención 2.50. Para la muestra de 142 °C, el área de éste mismo compuesto es mayor, lo que indica que se formó más con el aumento de temperatura. Esto ayuda a identificar el subproducto 2.50 como Metil- α -metoxipropionato, el cual se forma a partir del acrilato de metilo. Como se puede notar, no aparece ningún otro pico.

Muestra a 135 °C

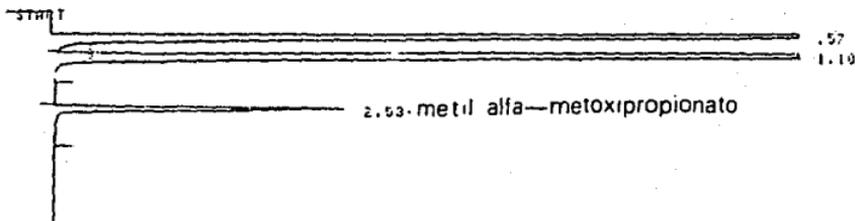


RUN # 5 NOV 30 92 13:51:13

RT	NREN	TYPE	HR/HT	NREN1
0.56	4.3501E+07	SPB	0.121	38.352
1.06	6.4770E+07	SPB	0.128	57.075
2.50	5314700	DSBB	0.092	4.595

TOTAL NREN= 1.1349E+08
 DUL F=0.10F= 1.0000E+00

Muestra a 142 °C



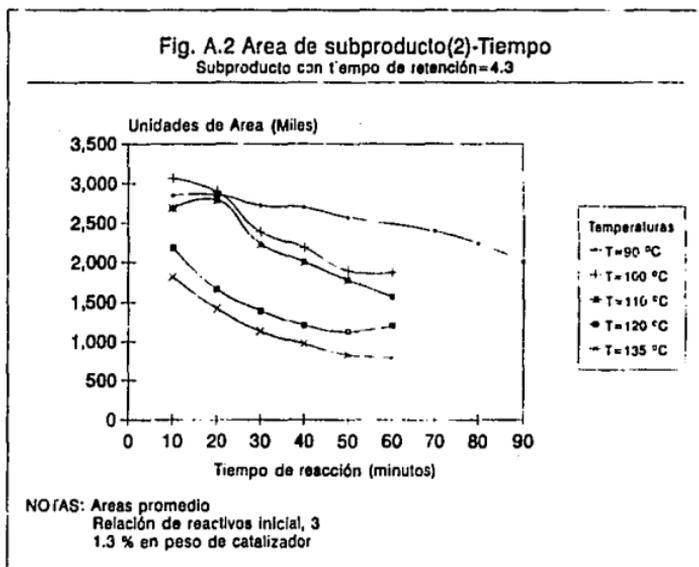
RUN # 7 NOV 30 92 13:12:23

RT	NREN	TYPE	HR/HT	NREN1
0.57	4.2437E+07	SPB	0.110	36.440
1.10	6.4307E+07	SPB	0.111	55.154
2.50	3612800	SPB	0.101	1.426

TOTAL NREN= 1.1646E+08
 DUL F=0.10F= 1.0000E+00

Sp2

La Fig. A-2 presenta la información que se tiene de este compuesto.



Afortunadamente, estos subproductos se presentan en cantidades bajas, no excediendo la suma de ambos el 5 % en peso de la mezcla total. El proceder a identificar y a analizar estos compuestos por medio de IR o RMN, para luego cuantificarlos, queda fuera del alcance de la tesis.

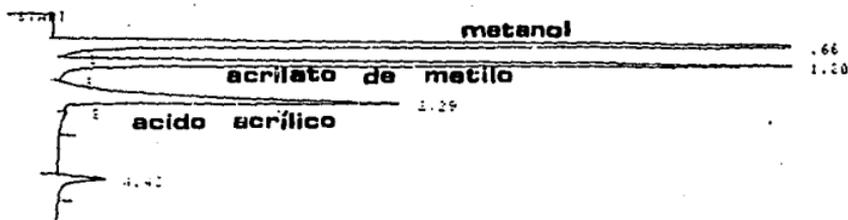
APENDICE B.- CROMATOGRAMAS MAS IMPORTANTES.

En este apartado, seleccionados de un total obtenido, se presentarán los cromatogramas más representativos o más importantes, como apoyo a los resultados planteados en el Capítulo 4.

Para la etapa de reacción, se extraen, como cromatogramas representativos de las pruebas realizadas, los de la prueba # 35, reactor Parr, catalizador 1.3 % en peso, 15 lb/in², 90 °C, relación de reactivos inicial 3, tiempo de duración de la reacción 100 minutos, volumen de mezcla de reacción 248 ml.

Se presentan dos cromatogramas, cada uno correspondiente a una muestra tomada a diferente tiempo de la reacción.

10 minutos de reacción



FOR N° 11 001 11 00 1700010

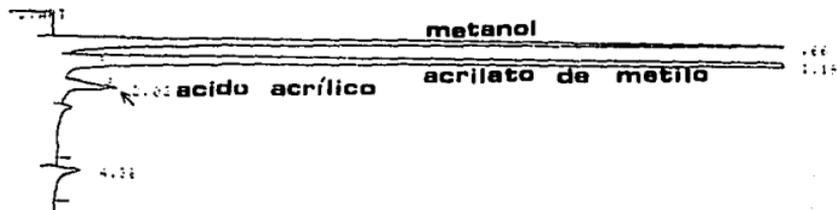
MPEN:

PI	MPEN	TYPE	MPEN	MPEN
0.66	1.001E+01	PE	0.66	1.001E+01
1.00	1.453E+01	PE	1.00	1.453E+01
2.29	2.100E+01	PE	2.29	2.100E+01
4.41	2.090E+00	PE	4.41	2.090E+00

TITUL MPEN 1.0000E+02

CON. PAVITOP 1.0000E+00

100 minutos de reacción

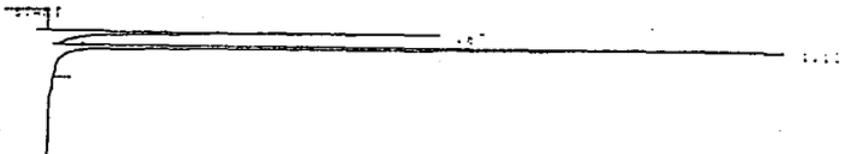


FUN. 4 14 NOV 11 10 20107100

WT	WREN TIME	WF HT	WREN
0.66	1.7544E+01	100	16.475
1.15	6.0277E+00	978	28.138
1.01	1588600	EF	3.446
0.38	1727400	EF	1.726

TOTAL WREN= 1.0058E+02
 MUL FNCIOF= 1.0000E+00

Para la etapa de separación, se presentan los cromatogramas obtenidos de la simulación de la extracción líquido líquido a contracorriente llevada a cabo en el laboratorio. El solvente de extracción usado fué solución acuosa de Cloruro de Litio al 25 % en peso. Se muestra el cromatograma de la mezcla que originalmente se desea separar, y el de la muestra de la fase orgánica tomada a la salida de la última etapa de separación.



Entrada al proceso
de separación

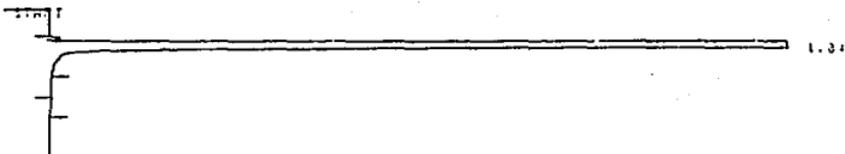
RUN # 5 04. 12 93 10112153

AREA:

RT	AREA	TYPE	AP	HT	AREA%
0.97	1.9411E+07	100	0.981		34.709
1.13	1.8743E+07	100	0.974		35.475

TOTAL AREA= 3.8161E+07

MUL FACTOR= 1.0000E+00



Salida del proceso de separación

RUN # 6 04. 12 93 20116124

AREA:

RT	AREA	TYPE	AP	HT	AREA%
1.04	1.9791E+08	100	0.239		100.000

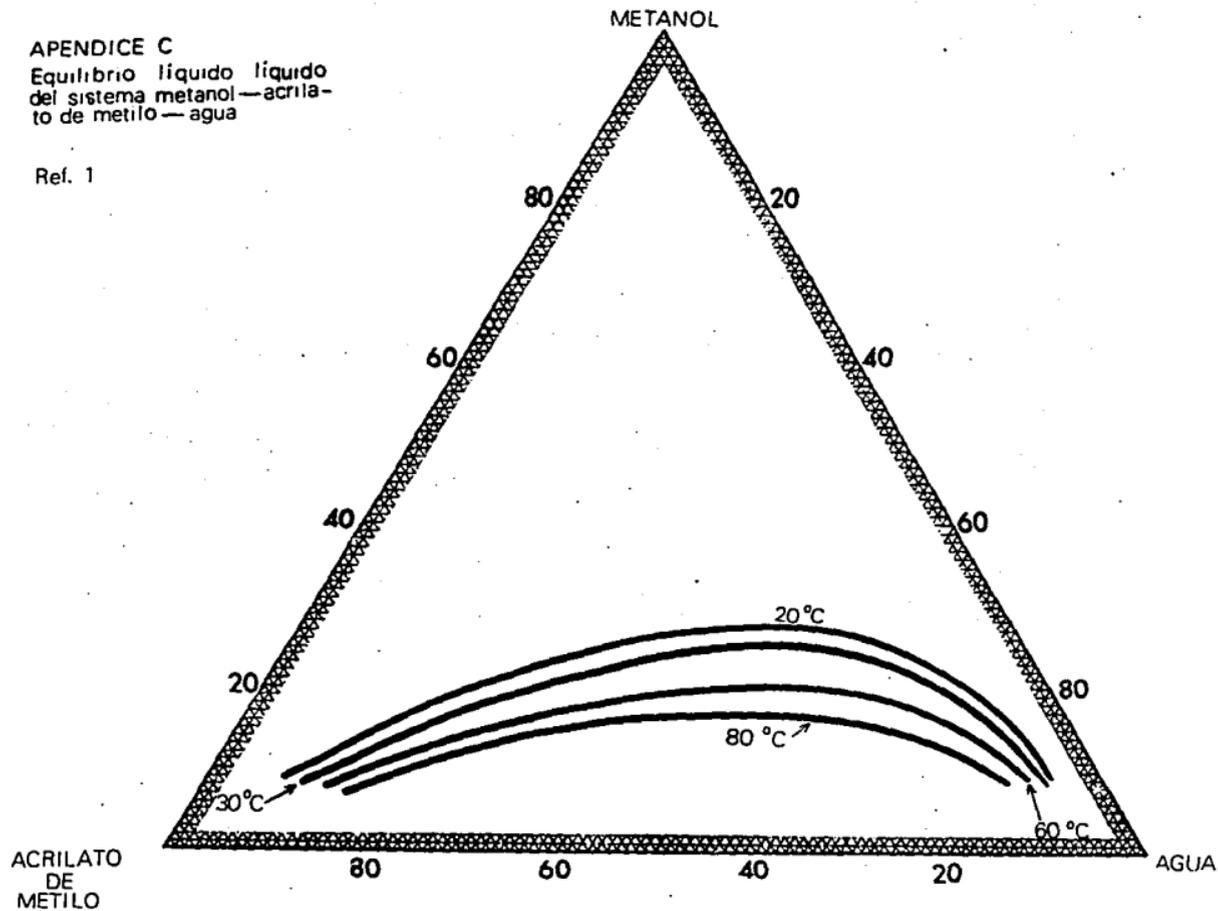
TOTAL AREA= 1.9791E+08

MUL FACTOR= 1.0000E+00

APENDICE C

Equilibrio líquido líquido
del sistema metanol—acri-
lato de metilo—agua

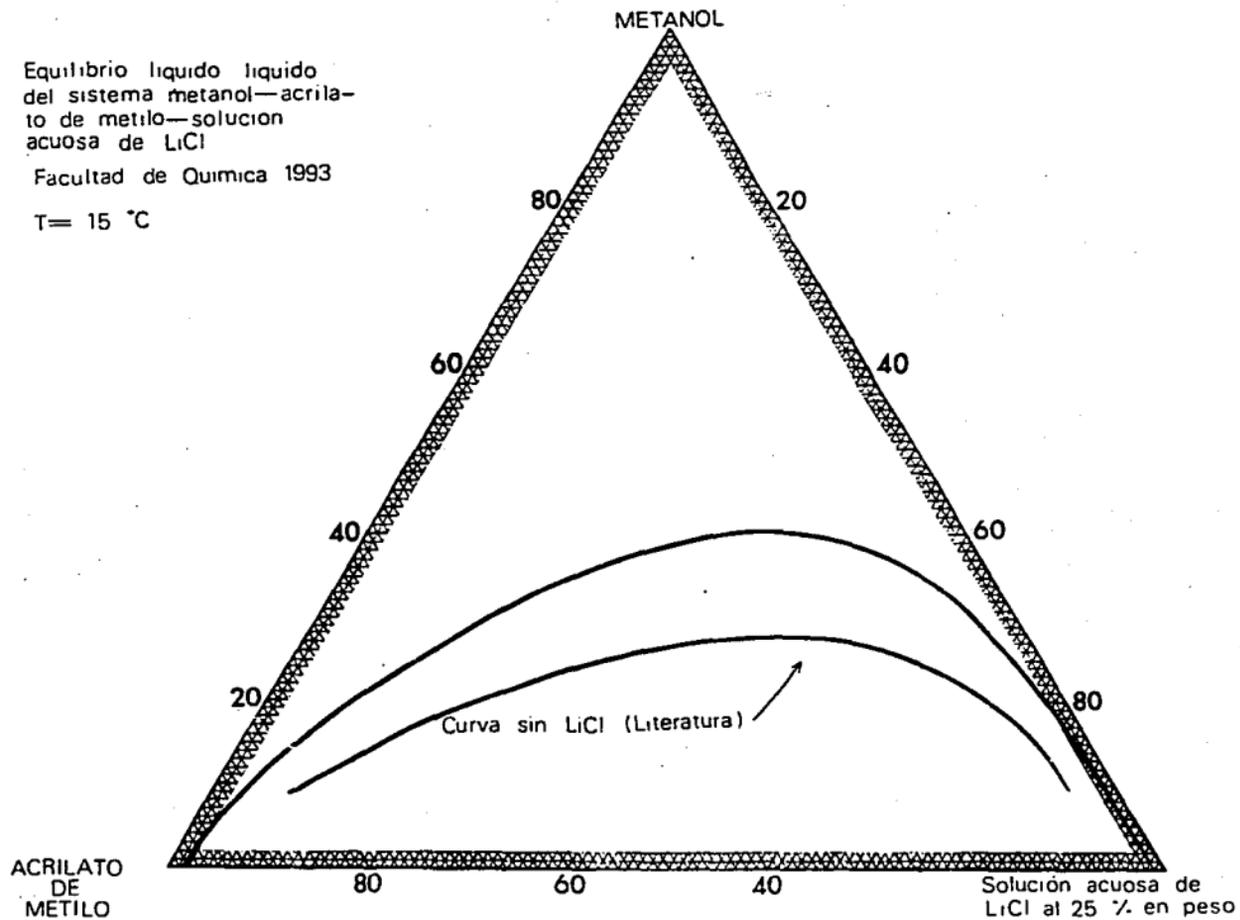
Ref. 1



Equilibrio líquido líquido
del sistema metanol—acrilato
de metilo—solución
acuosa de LiCl

Facultad de Química 1993

T = 15 °C



APENDICE D.- PROPUESTA DEL TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS.

El proceso de fabricación de acrilato de metilo planteado en la tesis, genera una corriente líquida residual que contiene ácido acrílico, ácido p-toluensulfónico y agua.

La manera sugerida para tratar este efluente es almacenarlo y, posteriormente, usar el ácido acrílico que contiene como materia prima para fabricar ácido poliacrílico. Este polímero hidrofílico, sus sales metálicas y sus copolímeros con otros monómeros también hidrofílicos, como la acrilamida, se emplean en muchas aplicaciones que incluyen la minería, tratamiento de aguas residuales, pañales superabsorbentes, pinturas, detergentes, recubrimientos industriales, cosméticos, cerámicas, textiles, resinas de intercambio iónico y adhesivos industriales.

Los ésteres del ácido acrílico y el mismo ácido acrílico polimerizan muy fácilmente por iniciadores de radicales libres, especialmente bajo condiciones de temperatura elevada. Existen procesos ya estandarizados para la obtención del ácido poliacrílico. En esta sección se presenta una información de carácter general acerca de la obtención del polímero, sus propiedades y usos (1) .

Proceso de polimerización.

Las reacciones de polimerización del ácido acrílico se llevan a cabo por un mecanismo de radicales libres. El ácido poliacrílico se produce por diferentes procesos de polimerización, como pueden ser la polimerización en solución o la polimerización en suspensión.

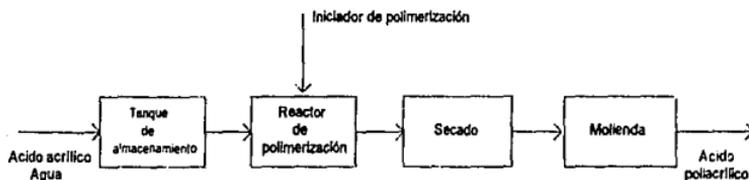
La polimerización por lotes en solución del ácido acrílico, hidrosoluble, es directa. El monómero se disuelve en agua en la concentración deseada, usualmente del 10 al 70 %. A pesar de que el ácido acrílico se ha logrado polimerizar en otros solventes, el solvente empleado en la industria es agua. La solución de monómero es desoxigenada al burbujear un gas inerte a través de la solución. Se agrega entonces el iniciador de radicales libres deseado y la temperatura, usualmente de 40 a 80 °C dependiendo del iniciador específico que se use, se ajusta al punto apropiado para que inicie la polimerización.

La concentración inicial de monómero es limitada ya que la polimerización de los monómeros sin diluir es sumamente peligrosa debido al alto calor de polimerización y a la cinética rápida de polimerización. La concentración también está limitada por el peso molecular del polímero deseado.

La operación de terminado consiste en evaporar primero el agua usando secadores rotatorios u hornos de aire caliente. La hojuelas secas entonces se muelen al tamaño deseado de partícula y se empacan en bolsas.

A continuación se presenta, en forma esquemática, los pasos generales para la fabricación del ácido poliacrílico.

Fig. D-1.- Esquema de producción de ácido poliacrílico.



Propiedades.

Las propiedades del polímero como sólido y en solución (particularmente en solución acuosa), determinan sus aplicaciones. El ácido poliacrílico es soluble en muchos solventes polares y usualmente en solventes que contienen enlaces de hidrógeno, como agua, metanol, etanol, dioxano, dimetilformamida, 2-propanol, formamida, etilenglicol y ácido acético. El ácido poliacrílico es estable en solución ácida o básica. El polímero sólido libera agua lentamente al calentamiento arriba de 100 °C, formando el anhídrido. El polímero se descompone lentamente arriba de 250 °C, liberando bióxido de carbono.

Las sales del ácido poliacrílico son más estables al calor que el polímero del ácido.

Usos.

El peso molecular y la naturaleza hidrofílica del polímero son factores claves en la determinación de su utilidad para una aplicación en particular. El polímero se suministra como solución, emulsión y polvo. Los polímeros de bajo peso molecular típicamente se abastecen como soluciones acuosas viscosas con un contenido del 20 al 50 % en peso de polímero. Los polímeros de alto peso molecular también se suministran como emulsiones inversas. Estas emulsiones son

de viscosidad relativamente baja, por lo que medir su flujo y bombearlas es fácil. Los polímeros entrecruzados se encuentran disponibles como gránulos.

El ácido poliacrílico, soluble en agua, con un peso molecular entre 2000 y 5000 se usa como inhibidor, dispersante de sedimentos (lodo, fango, arcilla) en sistemas de agua de enfriamiento y como dispersante para preparar CaCO_3 o suspensiones de arcillas como rellenos, pigmentos, o materiales de recubrimiento de papel.

Cuando se entre-cruza, el ácido poliacrílico, neutralizado a más del 50 % mol, puede usarse para proporcionar una alta capacidad de absorción de agua y alta viscosidad en el yeso. El ácido poliacrílico entre-cruzado también se usa como una resina de intercambio catiónico ligeramente ácida.

*REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS*

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**Capítulo 1**

- (1) Bailes, P. J. ; Hanson, C.; Hughes, M. A.
Separation Techniques 1: Liquid-Liquid Systems
Chemical Engineering Magazine
McGraw Hill Publications Co.
USA, N.Y., 1980
pp. 217-231
- (2) Encyclopedia of Chemical Processing and Design
John J. McKetta, Executive Editor
Volume 1
Marcel Dekker, Inc.
USA, 1976
pp. 401-428
- (3) Encyclopedia of Chemical Technology
Kirk-Othmer
Third Edition
Volume 1
John Wiley and Sons
USA, 1978
pp 330-354
- (4) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
Second Edition
John Wiley and Sons
USA, 1985
pp. 234-299
- (5) Encyclopedia of Polymer Science and Technology
Volume 1
Interscience Publishers
USA, 1964
pp.246-328

-
- (6) Modern Plastics Encyclopedia
Mid October 1991
Issue Volume 68, Number 1
McGraw Hill
pp. 11-15
 - (7) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Fifth, Completely Revised Edition
VCH
Federal Republic of Germany, 1987
Volume A4, pp 161-172
Volume A14, pp. 210-211

Capítulo 2

- (1) Morrison, Robert; Boyd, Robert
Química Orgánica
Quinta Edición
Addison Wesley Iberoamericana
USA, 1990
PP. 858, 859
- (2) Rehberg, C. E. ; Fisher, C. H.; Journal Of the American Chemical Society, 66, pp. 1203-1207, (1944)
- (3) Bouniot, Albert; Patente Francesa, 1 510 128, (1966)
- (4) McNair, H. M.; Bonelli, E. J.
Basic Gas Chromatography
5th. Edition
Varian
USA, 1969
pp. 149
- (5) Morrison R; Boyd R., (op. cit.).
- (6) Carberry, James J.
Chemical and Catalytic Reaction Engineering
McGraw Hill Chemical Engineering Series
USA, 1976
pp. 24-25

-
- (7) Denbigh, K.G.; Turner, J.C.R.
Introducción a la Teoría de los Reactores Químicos
Editorial Limusa
México, 1990
pp. 138-139

Capítulo 3

- (1) Rehberg, C. E. ; Fisher, C. H.; Journal Of the American Chemical Society, 66. pp. 1203-1207, (1944)
- (2) Encyclopedia of Chemical Processing and Design
John J. McKetta, Executive Editor
Volume 1
Marcel Dekker, Inc.
USA, 1976
pp. 401-428
- (3) Pilyugin, A. B. et al.; Khimicheskaya Promyshlennost, 18, No. 8, (1986). Versión en inglés.
- (4) Patente Francesa, 2 186 457, (1973)
- (5) Bailes, P. J. ; Hanson, C.; Hughes, M. A.
Separation Techniques 1 : Liquid-Liquid Systems
Chemical Engineering Magazine
McGraw Hill Publications Co.
USA, N.Y., 1980
pp. 217
- (6) Treybal, Robert E.
Extracción en Fase Líquida
Primera edición en español
U.T.E.H.A.
México, 1968
Capítulo 9

-
- (7) Alders, L.
Liquid Liquid Extraction
Second, Revised Edition
Elsevier Publishing Company
The Netherlands, 1959.
Capítulos I, II, III y IV.
- (8) Guerrero Rodriguez, L. A.
Determinación de Diagramas de Fase Líq. Líq. en Sist. ternarios del
tipo polieter + n-alcano + ciclohexano
Tesis Profesional UNAM
México D. F., 1992
pp. 4-10
- (9) Reissinger, K H.; Jürgen Schröter.
Separation Techniques 1 : Liquid Liquid Systems
Edited by Larry Ricci.
Chemical Engineering Magazine.
McGraw Hill Publications Co.
USA, N.Y., 1980.
pp. 247-256.
- (10) Calculations of Chemical Technological Processes
Edited by I. P. Mukhlyonov, D.Sc.
Mir Publishers
Moscow, 1979
pp. 233-239
- (11) Valcaral Casas, M.; Silva Rodriguez, M.
Teoría y Práctica de la Extracción Líquido Líquido
Editorial Alhambra
España, 1984
pp. 11-20
- (12) Forbath, P.; Chemical Engineering, 69, No. 5, pp. 96-98, (1962)
- (13) Farrar et al.; Patente Estadounidense, 4 556 728, (1985)
- (14) Stanislaw, F.; Maciejewski; Zdzislaw; Chem. Stosow., 16, No. 4,
pp. 445-451, (1972)
-

Capítulo 6

- (1) Lara Espíndola, M.
Evaluación Técnico-Económica del Proyecto de Instalación de una
Planta para la Producción de Polietilén Poliaminas.
Tesis Profesional. UNAM
México D.F., 1990.
Capítulos II, III y IV.
- (2) Asociación Nacional de Industria Química, A. C.
Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana.
Edición 1993.
pp. 106-107.
- (3) Encyclopedia of Chemical Processing and Design
John J. McKetta, Executive Editor
Volume 1
Marcel Dekker, Inc.
USA, 1976
pp. 407
- (4) Asociación Nacional de Industria Química, A. C.
Dirección de Comercio Exterior.
Tomos correspondientes a los años de 1988-1993.
- (5) SECOFI
Anuario de comercio exterior de los Estados Unidos Mexicanos.
Tomos correspondientes a los años de 1988-1990.
- (6) Peralta Rosales, O.
Modificación al Método de Kolbe-Schmitt para Síntesis del Ácido p-
Hidroxibenzoico.
Tesis profesional. UNAM
México D.F., 1993.
Capítulo 6.
- (7) Chemical Marketing Reporter. November 29, 1993.
- (8) Investigación directa.

Apéndice C

- (1) Chubarov, G. A. et al; Journal of Applied Chemistry of the USSR, 52, No. 3, Parte 1, pp. 524-526, (1979)

Apéndice D

- (1) Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Fifth, Completely Revised Edition
VCH
Federal Republic of Germany, 1987
Volume A4, pp 161-172
Volume A14, pp. 210-211