

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PREPARACION DEL ETER ETILICO DEL ETILEN
GLICOL MEDIANTE EL EMPLEO DE
CATALIZADORES SOLIDOS**

416

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

JOSE SIMON SEGURAJAUREGUI ALVAREZ

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS tesis
AÑO 1996
FECHA _____
PROC H

~~394~~ 394



QUINDÍO

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	MARTIN HERNANDEZ LUNA
VOCAL	ENRICO MARTINEZ SAENZ
SECRETARIO	GILDARDO ACOSTA RUIZ
1er. SUPLENTE	JORGE RAMIREZ SOLIS
2o. SUPLENTE	DIEGO BRICIO HERNANDEZ

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE CATALISIS

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:


JOSE SIMON SEGURAJAUREGUI ALVAREZ

ASESOR:


MARTIN HERNANDEZ LUNA

Participaron en la realización de este trabajo los compañeros: Martín Hernández Luna, Marcelino Pulido Ramírez, Gildardo Acosta Ruiz, Pedro Hernández Marcelo, Jorge Ramírez Solís, Miguel Castillo Ramírez, Javier Valderrabano Romero, Elías Sánchez Arvizu, Agustín López Munguía Canales, Juana Saldaña Ramírez, Rodolfo Mora Vallejo, Enrico Martínez Saenz, Jesús González Rivera y Manuel Angulo Cruz.

A mi madre.

A mis compañeros de trabajo.

El estudiantillo que sabe un poco de latín y de historia, el abogado que ha conseguido arrancar una licenciatura a la desidia y a la irresponsabilidad de los profesores, creerán que son distintos y superiores incluso al mejor obrero especializado, el cual cumple en la vida una tarea bien precisa e indispensable y vale en su actividad cien veces más que esos otros en las suyas.

Antonio Gramsci

INDICE

	Pag.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
CAPITULO I	
PROCESOS ACTUALES DE FABRICACION DEL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL.	6
1.1. <i>Productos de la reacción entre óxido de etileno y alcohol etílico.</i>	6
1.2. <i>Función de repartición de masa en la cadena de reacciones sucesivas entre óxido de etileno y alcohol etílico.</i>	10
1.3. <i>Descripción del proceso no-catalítico de Ludwigs- hafen.</i>	12
1.4. <i>Descripción del proceso catalítico homogéneo.</i>	14

CAPITULO II	BASES PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS CATALIZADORES SOLIDOS EN EL PROCESO CONTINUO DE PRODUCCION DEL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL.	16
	II.1. Mecanismo de la reacción entre <u>óxido de etileno</u> y alcohol etílico.	16
	II.2. Selectividad hacia el <u>eter etílico del etilenglicol</u> en catalizadores sólidos.	18
	(a) Selectividad en catalizadores no-porosos.	18
	(b) Selectividad en catalizadores porosos.	19
	II.3. Características de los catalizadores que permitan la eventual modificación del proceso actual de preparación de cellosolve.	23
CAPITULO III	ASPECTO EXPERIMENTAL.	25
	III.1. Descripción de la instalación.	25
	III.2. Método de análisis.	29
	III.3. Características de los catalizadores sólidos empleados. Tratamiento de la Tierra de diatomeas.	32
	III.4. Condiciones de operación.	32
	III.5. Balance de materia y establecimiento de ecuaciones para determinar la conversión y la selectividad en el sistema reaccionante <u>óxido de etileno-alcohol etílico</u> .	33
	III.6. Ejemplo de cálculo.	35
CAPITULO IV	RESULTADOS EXPERIMENTALES.	38
	IV.1. Alúmina Kaiser KA-201.	38
	IV.2. Amberlyst-15.	42
	IV.3. Amberlite R-120.	45
	IV.4. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel).	48
	IV.5. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido.	52
	IV.6. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento básico.	55
CAPITULO V	CONCLUSIONES	58
APENDICES	A. Calibración de los manómetros empleados.	60
	B. Listado del programa de computación.	64
	C. Resultados experimentales.	66
	D. Importaciones del acetato del <u>eter etílico del</u>	

etilenglicol.

70

INDICE DE FIGURAS

71

INDICE DE TABLAS

73

NOMENCLATURA

75

BIBLIOGRAFIA

77

RESUMEN.

En el presente trabajo se realizaron pruebas de actividad y selectividad con algunos catalizadores sólidos con carácter ácido para la reacción entre el alcohol etílico y el óxido de etileno. Las pruebas se llevaron a cabo en fase gas en un reactor tubular integral y el análisis de productos y reactivos se realizó por cromatografía de gases.

En el proceso industrial actual de producción del éter etílico del etilenglicol o cellosolve como es conocido comercialmente, proceso intermitente que se efectúa en fase líquida, se parte de una alimentación en exceso de alcohol con el objeto de desplazar la selectividad hacia el producto primario. Este hecho se traduce en la necesidad de contar con una torre agotadora a la salida del reactor, en la cual es removido el alcohol que no ha reaccionado. El proceso incluye una serie de torres fraccionadoras en las que son separados los diferentes productos de la reacción.

El propósito de este estudio fue determinar las condiciones que favorezcan la selectividad hacia la formación de cellosolve, mediante el empleo de

catalizadores sólidos. Se pretende, alcanzar una total conversión del óxido de etileno y una selectividad aceptable partiendo de una relación estequiométrica de reactivos.

Para determinar tales condiciones se hicieron pruebas de actividad y selectividad con los catalizadores: Alúmina Kaiser KA-201, Amberlyst-15, Amberlite R-120, Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel), Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido y Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento básico.

A la salida del reactor fue medida la composición de óxido de etileno, alcohol etílico y cellosolve, y por medio de un balance de materia se cuantificó el contenido de carbitol. El catalizador que presentó mayor selectividad fue Alúmina Kaiser KA-201, alcanzándose valores de 0.282, correspondientes a una conversión total de óxido de etileno de 0.1412 y una conversión al eter etílico del etilenglicol de 0.0398. Con los demás catalizadores se lograron selectividades inferiores. La selectividad alcanzada con Alúmina Kaiser KA-201 es, sin embargo, menor a la obtenida en el proceso homogéneo para la misma relación de alimentación.

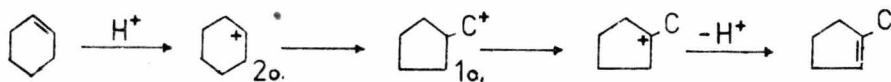
INTRODUCCION.

La catálisis mediante el uso de intercambiadores de iones ha sido objeto de estudio por más de medio siglo. Este largo estudio ha llevado a explicar las propiedades catalíticas de algunos sólidos como el carbón, la alúmina y los sílico-aluminatos en términos de la capacidad de sus superficies como intercambiadoras de iones.

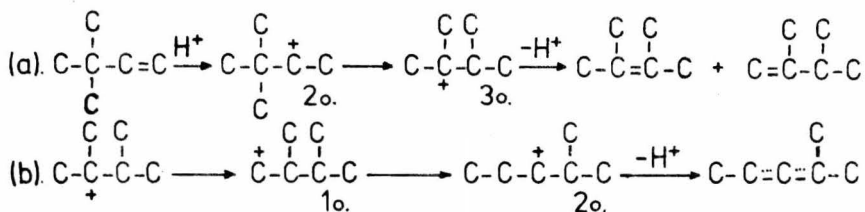
En particular, se ha encontrado que la alúmina es un catalizador de tipo ácido y que son estas propiedades ácidas las que determinan su papel en una gran cantidad de reacciones catalíticas que se llevan a cabo por el mecanismo del ion carbonio. Sin embargo, a pesar del acuerdo general en cuanto a la naturaleza ácida de su superficie, no se ha obtenido todavía una descripción química exacta de esta acidez. Entre los trabajos que han mostrado la acidez intrínseca de la alúmina deben señalarse el de Pines-Haag (1), el de Cvetanović-Amenomiya (2) y los de Vates et al. (3,4).

Pines-Haag trabajaron en la deshidratación de alcoholes, en la quimisorción de la trimetil amina y en las isomerizaciones del 3,3 dimetil buteno

y del ciclohexeno, sus pruebas consistieron en determinar las actividades relativas de diferentes catalizadores de alúmina para esta serie de reacciones (típicamente catalizadas en forma ácida) como una medida de sus acidez relativas, el nivel de correlación de estas pruebas resulta del hecho que responden tanto al aspecto cuantitativo como cualitativo de la acidez. Así, la deshidratación alcohólica y la quimisorción de trimetilamina son primeramente una función del número de sitios ácidos, ambas pueden ser causadas por ácidos relativamente débiles, debido a que son bases fuertes y por lo tanto fácilmente protonables. Por otra parte, la isomerización del ciclohexeno es indicadora de la presencia en la superficie del catalizador de centros de considerable fuerza ácida.



Y por último, en la isomerización del 3,3 dimetil buteno, los centros ácidos débiles producen solamente el producto primario (2,3 dimetil buteno), mientras que los ácidos fuertes causan una mayor isomerización a 2 y 3 metil penteno.



Todas estas reacciones se realizan debido a la presencia de centros activos con caracter ácido de Lewis en la superficie de la alúmina.

Cvetanović-Amenomiya realizaron experiencias cromatográficas de desorción a temperatura programada, de etileno, propileno y buteno preadsorbidos en alúmina. Los resultados, presentados en la Fig. 1.1, sugieren la existencia de dos tipos de centros diferentes en la superficie de la alúmina para quimisorber las olefinas. En experiencias posteriores, consistentes en la polimerización de etileno, realizadas bajo la misma técnica, se apreció que a altas presiones de etileno aparecía un tercer pico, el cual aumentaba conforme el tiempo de reacción se veía incrementado. Este aumento era acompañado por un decremento gradual del pico de etileno (II), mientras el pico de etileno (I) permanecía constante. Análisis cromatográficos mostraron que el nuevo pico correspondía a n-buteno, lo que llevó a suponer que las moléculas

adsorbidas en los centros activos (II) *intervienen* en la polimerización produciendo *n*-buteno. En base a esto, Cvetanović-Amenomiya señalaron que los centros activos (II) podían ser centros del tipo Brønsted y las olefinas adsorbidas en estos centros tener el carácter de iones carbonio quimisorbidos.

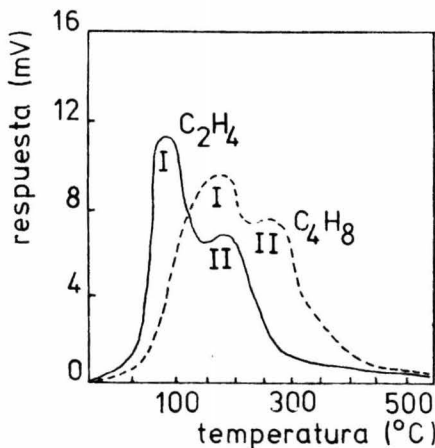


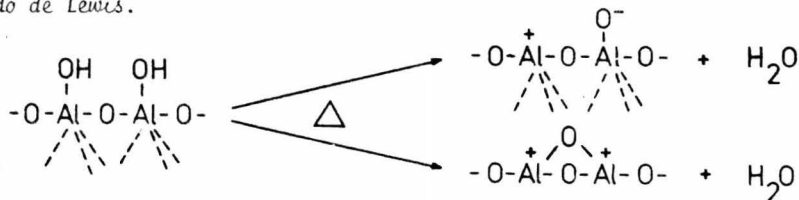
Fig. 1.1. Comparación de los cromatogramas de desorción de etileno y buteno en alúmina.

Por otra parte, Yates et al. han concluido a partir de los resultados obtenidos por espectroscopía en infrarrojo con dos muestras de alúmina preparadas por diferentes métodos que el etileno fué adsorbido como $C_2H_5^-*$ en una y como $*-CH_2-CH_2-*$ en otra.

Un acuerdo general sobre la acidez de la alúmina es que ésta es función de la cantidad de agua removida del catalizador. Por lo tanto su forma estructural es un factor de control significativo en la acidez superficial. Sobre esto, Mills (5) ha propuesto que la alúmina actúa como catalizador ácido cuando su superficie está saturada de agua, sin embargo, Maciver (6) encontró que la deshidratación es acompañada por el desarrollo de considerable fuerza ácida, mientras que Pines-Haag han mostrado que la alta acidez está asociada con una superficie cubierta solamente en forma parcial por agua y que grandes cantidades de ésta sobre el catalizador actúan como veneno.

Esta información permite considerar a los centros activos de Lewis (centros capaces de aceptar pares electrónicos de las moléculas adsorbidas) y de Brønsted (centros capaces de ceder protones a las moléculas adsorbidas) como los centros activos de la alúmina. La dependencia de estos centros en tér

minos de la deshidratación puede explicarse por la existencia original de iones OH^- en la superficie del catalizador, que determinan un carácter ácido de Brønsted, iones que al elevar la temperatura se combinan para dar agua, dejando un ion oxígeno en la superficie de la alúmina que forma puentes de oxígeno; esta combinación de iones OH^- adyacentes deja un átomo de aluminio libre, el cual debido a su deficiencia electrónica se comporta como un ácido de Lewis.



Como la alúmina, otros catalizadores sólidos presentan carácter ácido, tal es el caso de la tierra de diatomeas, sílice que fue empleada en el presente trabajo.

Paralelo al desarrollo que en forma general ha seguido la catálisis heterogénea ha sido el logrado por las resinas intercambiadoras de iones. De esta forma, el uso exitoso de los intercambiadores de iones inorgánicos llevó al uso de las resinas intercambiadoras de iones como catalizadores, debido a que estas ofrecen la posibilidad de mejorar la selectividad y el rendimiento obtenidos con los materiales inorgánicos. Actualmente las aplicaciones catalíticas de las resinas comprenden la inversión de sacarosa, la epoxidación, la hidratación de olefinas, la condensación aldólica, la esterificación, etc...

Esta capacidad ácida de la alúmina, de la tierra de diatomeas y de las resinas intercambiadoras de iones ha sido la razón para emplearlas en la reacción entre el óxido de etileno y el alcohol etílico para la obtención del éter etílico del etilenglicol. Con esto se pretende aumentar la velocidad de reacción y favorecer la selectividad hacia la formación del cellosolve.

I

PROCESOS ACTUALES DE FABRICACION DEL ÉTER ETÍLICO DEL ETILENGLICOL

En este capítulo se describen los diferentes procesos de fabricación del éter etílico del etilenglicol o cellosolve como es conocido comercialmente. Se comentan, además, los trabajos de Dolgopolov-Melnikov-Nametkin y de Natta-Simonetta, trabajos que explican las condiciones de operación en los procesos actuales.

I.1. Productos de la reacción entre óxido de etileno y alcohol etílico.

Por tratarse del trabajo experimental en que se encontró mayor información para el sistema reaccionante óxido de etileno-alcohol etílico, se incluyen los resultados obtenidos por Dolgopolov-Melnikov-Nametkin al operar un autoclave a 25 atmósferas, variando la temperatura, el tiempo de reacción, la relación de alimentación y la cantidad de catalizador. El criterio que siguieron para determinar las condiciones óptimas de trabajo fue el porcentaje total de conversión de óxido de etileno. Los resultados obtenidos se muestran en las Fig. (1.1), (1.2), (1.3) y (1.4) en donde se grafican cada uno de los parámetros en función de la conversión. Las conclusiones que

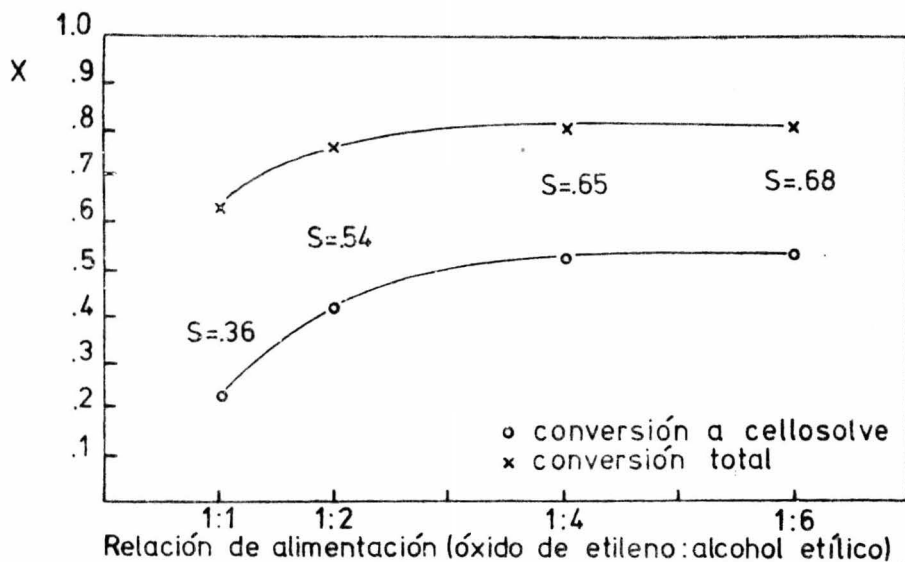


Fig. 1.1. Efecto de la relación de alimentación (tiempo de residencia=4hrs, temperatura=120°C, cantidad de catalizador=0.5gr).

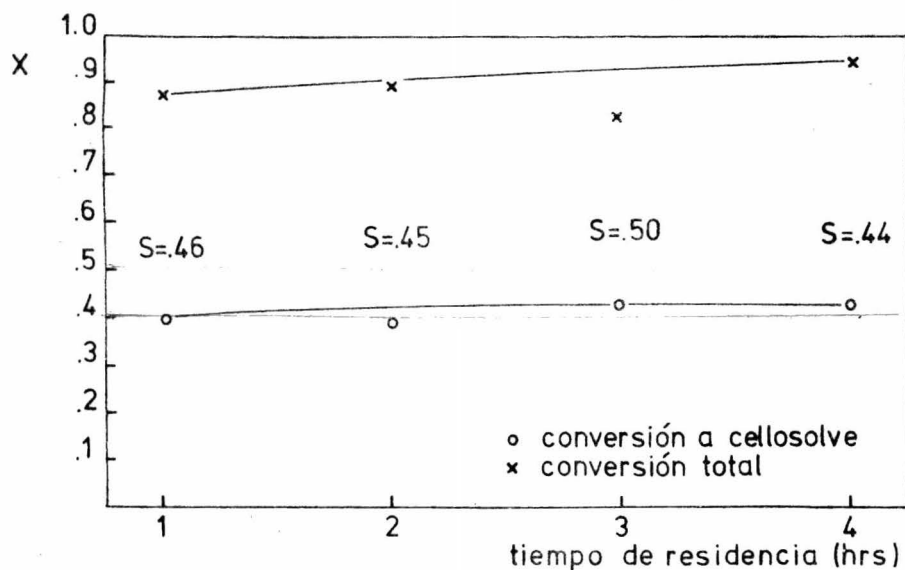


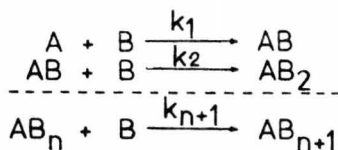
Fig. 1.2. Efecto del tiempo de residencia (relación de alimentación=1:2, temperatura=130°C, cantidad de catalizador=0.5gr).

se desprenden de este estudio son las siguientes: la temperatura óptima es de 120-130°C, el tiempo de reacción óptimo es de 4 horas, la relación óptima de alimentación es de 1:2-1:3 y la cantidad de catalizador óptima es de 0.5-1.0 gr, condiciones bajo las que se realiza el proceso catalítico actual de fabricación de cellosolve.

1.2. Función de repartición de masa en la cadena de reacciones sucesivas en tre óxido de etileno y alcohol etílico.

Natta-Simonetta estudiaron el sistema reaccionante óxido de etileno-alcohol etílico a partir de la función de repartición de masa. Función que definieron como la expresión de la concentración del producto de la reacción en términos de la concentración inicial y de la concentración instantánea de una de las especies reaccionantes y de constantes de repartición, constantes que son el resultado del cociente de dos constantes de velocidad. Trabajando con esta función se elimina del análisis la variable tiempo, lo cual simplifica la determinación de un modelo que exprese la dependencia de la concentración de cada uno de los productos, en una cadena de reacciones sucesivas con respecto a la concentración inicial de los reactivos.

Considerando la cadena de reacciones:



donde; A= Molécula de alcohol etílico.

B= Molécula de óxido de etileno.

AB= Molécula del éter etílico del etilenglicol.

AB₂= Molécula del éter etílico del dietilenglicol.

AB_{n+1}= Molécula del éter etílico del polietilenglicol.

Indicando con X₁, X₂, ...X_n las cantidades expresadas en moles de AB, AB₂, ...AB_n formadas en el curso de la reacción y con [AB], [AB₂], ...[AB_n] las concentraciones efectivas. Debido a que la cantidad presente es igual a la formada menos la descompuesta, se tiene:

$$[AB] = X_1 - X_2 \quad (1.1)$$

$$\text{en general: } [AB_n] = X_n - X_{n+1} \quad (1.2)$$

Las ecuaciones de velocidad estarán dadas por:

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1([A]_0 - X_1) ([B]_0 - X_1 - X_2) \quad (1.3)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(x_1 - x_2) ([B]_0 - x_1 - x_2) \quad (1.4)$$

Como la concentración de B, es decir la del óxido de etileno, influye de la misma manera sobre todas las reacciones de la cadena, su concentración no tiene influencia sobre las variaciones en concentración de cualquiera de las especies moleculares y estas pueden quedar expresadas solamente en función de la concentración del alcohol etílico. La ecuación diferencial de variación de masa sera entonces:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = K_2 \frac{x_1 - x_2}{[A]_0 - x_1} \quad (1.5)$$

donde $[A]_0$ es la concentración inicial de A y K_2 es la constante de repartición de masa definida como k_2/k_1 . Suponiendo que $K_2 = 1$ e integrando se tiene:

$$x_2 = [A]_0 - \left(1 + \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x_1}\right) ([A]_0 - x_1) \quad (1.6)$$

Estableciendo las ecuaciones diferenciales relativas a las reacciones sucesivas:

$$\frac{dx_3}{dx_1} = K_3 \frac{x_2 - x_3}{[A]_0 - x_1} \quad (1.7)$$

$$\frac{dx_n}{dx_1} = K_n \frac{x_{n-1} - x_n}{[A]_0 - x_1} \quad (1.8)$$

Para el caso en que $K_2 = K_3 = \dots = K_n = 1$, es decir, cuando las constantes de repartición son iguales entre sí e iguales a la unidad, al integrar las ecuaciones diferenciales (1.7) y (1.8) se tiene:

$$x_3 = [A]_0 - \left(1 + \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x_1} + \frac{\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x_1}\right)^2}{2}\right) ([A]_0 - x_1) \quad (1.9)$$

$$x_n = [A]_0 - \left(1 + \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x_1} + \frac{\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x_1}\right)^2}{2} + \dots + \right)$$

$$\dots + \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - X_1}\right)^{n-1}}{n-1!} \cdot ([A]_0 - X_1) \quad (1.10)$$

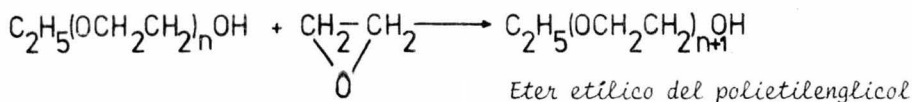
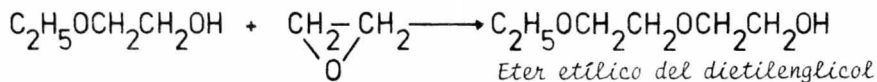
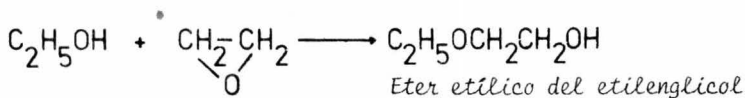
Como $[AB_n] = X_n - X_{n+1}$ según la ecuación (1.2), se puede decir que:

$$[AB_n] = [A] \frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - X_1}\right)^n}{n} \quad (1.11)$$

El análisis desarrollado por Natta-Simonetta en términos de las cantidades en moles de los productos formados en el curso de la reacción (X_1, X_2, \dots, X_n) en lugar del realizado generalmente en términos de las concentraciones efectivas de estos productos ($[AB], [AB_2], \dots, [AB_n]$) presenta la ventaja de poder derivar una relación que muestre claramente la dependencia de estas especies moleculares con la concentración inicial de sus reactivos. Así, para la cadena de reacciones sucesivas entre el óxido de etileno y el alcohol etílico, la producción de éteres superiores disminuye, si se parte de una relación en exceso de alcohol etílico, como sugiere la ecuación (1.11), aumentando la selectividad hacia el cellosolve. Este modelo explica el porqué de una alimentación no-estequiométrica de reactivos en el proceso actual de fabricación del éter etílico del etilenglicol.

1.3. Descripción del proceso no-catalítico de Ludwigshafen.

Los métodos de preparación de los éteres glicólicos fueron desarrollados en Ludwigshafen entre 1923 y 1927 por Steinach-Reppe. El proceso seleccionado está basado en la adición de óxido de etileno en alcohol etílico, reacción que procede en la forma siguiente:



La reacción puede ser catalizada tanto por ácidos como por bases, pero en Ludwigshafen se seleccionó un proceso no-catalítico debido a que los áci

dos son corrosivos y tendrían que ser neutralizados antes de trabajar con el producto crudo de la reacción, llevando entonces a problemas de deposición de sales en el equipo. Los álcalis, por otra parte, conducen a la formación de resinas acetaldehídicas a partir del acetaldehído presente en el óxido de etileno, que tiende también a estropear el equipo. La selección de un proceso no-catalítico está dentro de la línea alemana en el proceso análogo para la preparación del etilenglicol mediante la hidratación de óxido de etileno.

El proceso consiste en la reacción entre el óxido de etileno con alcohol etílico anhidro a una temperatura de 200-210°C y a una presión de 35 atmósferas. Un volumen de óxido de etileno y seis volúmenes de alcohol previamente calentados a una temperatura de 130°C son alimentados a una torre a presión empacada con anillos Rasching de fierro. Se emplea un exceso de alcohol para obtener la relación requerida de productos, para controlar el calor liberado en el reactor y para eliminar altas concentraciones de óxido de etileno debido a sus posibilidades explosivas. La reacción entre el óxido de etileno y el alcohol etílico es exotérmica con un calor de reacción de 22kcal por gramo de óxido de etileno reaccionado. El producto de la reacción, después de un tiempo de contacto de cinco horas entre los reactivos, sale en la base de la torre a presión y es destilado semicontinualmente. El alcohol es re-

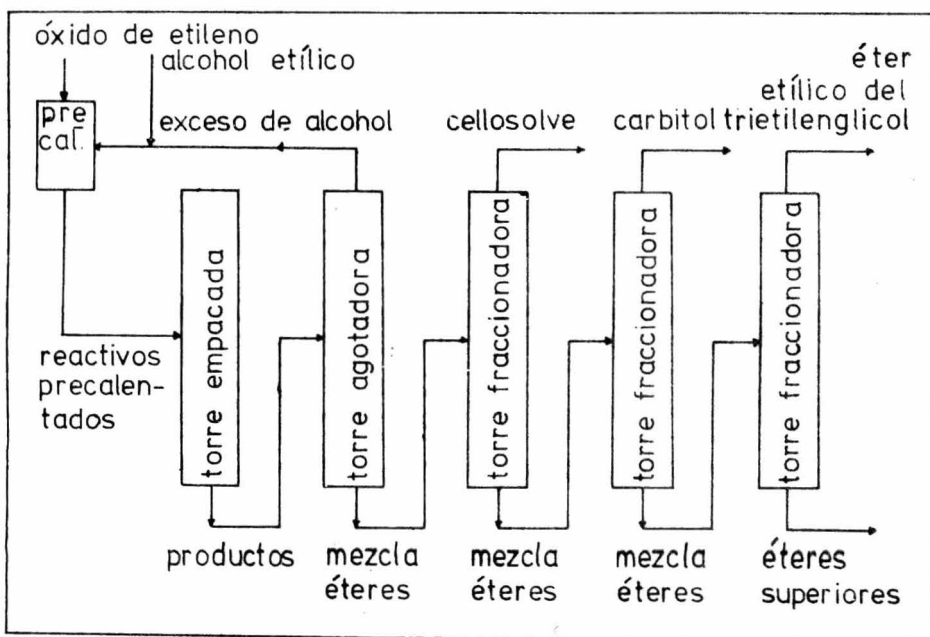


Fig. 1.5. Diagrama de bloques del proceso no-catalítico de Ludwigshafen.

circulado y los productos de la reacción son separados por fraccionamiento intermitente. Después de remover el alcohol, el producto crudo contiene cerca de 85% de cellosolve, 10% de carbitol y 2-3% de éteres superiores. El rendimiento que se alcanza va del 90 al 95% en peso, en términos del óxido de etileno consumido. La reacción es controlada para obtener la máxima conversión de óxido de etileno posible. La Fig. (1.5) muestra un diagrama de bloques del proceso de Ludwigshafen.

Los alemanes desarrollaron un proceso en el que utilizan alcohol etílico acuoso, pero este proceso lleva consigo una complicada separación de productos, por lo que han preferido el elaborado por Steinach-Reppe.

1.4. Descripción del proceso catalítico homogéneo.

El desarrollo de un proceso mediante el empleo de catalizadores líquidos tuvo que tomar en cuenta primeramente la cantidad de catalizador usado como un necesario control sobre su corrosividad, pero fué acompañado por un decremento en la cantidad de alcohol utilizado y anuló el precalentamiento inicial que se les daba a los reactivos. El proceso consiste en un reactor de tanque agitado que opera por lotes, el cual es cargado con el catalizador, ácido sulfúrico generalmente, y los reactivos en una relación de 2 a 3 moles

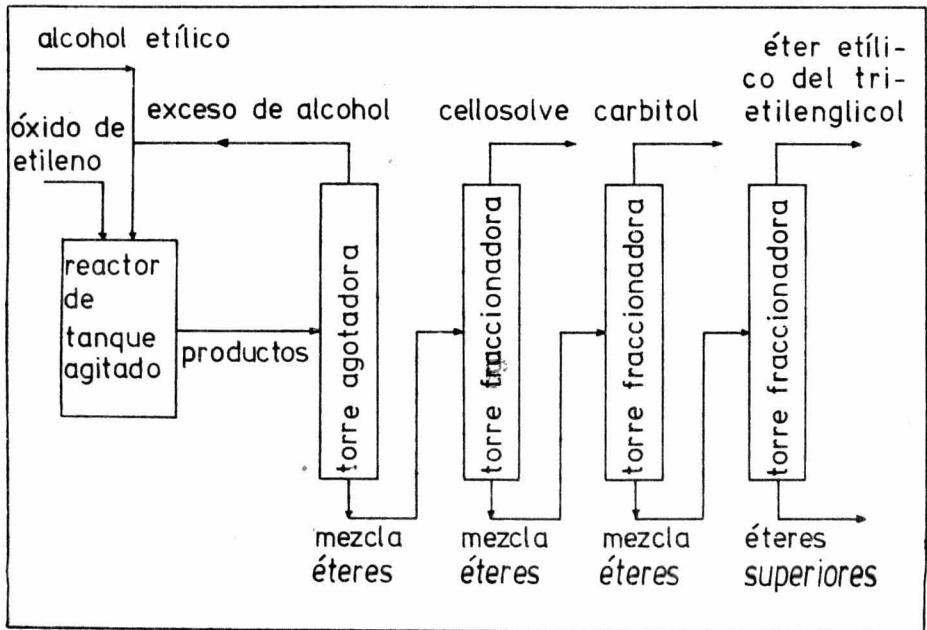


Fig. 1.6. Diagrama de bloques del proceso catalítico homogéneo.

de alcohol etílico por cada mole de óxido de etileno. La temperatura de operación es de 120°C y el tiempo de reacción es de 4 horas.

El producto de la reacción acompañado del alcohol sobrante es destilado para separar de esta mezcla los éteres etílicos del glicol. El alcohol es recirculado y la corriente de los éteres, conteniendo 49% de cellosolve, 29% de carbitol y 20% de éteres superiores es llevada a una serie de tres fraccionadoras en las que son separados cada uno de los productos obtenidos. La conversión en términos del óxido de etileno reaccionado es de 98% en peso. La Fig. (1.6) muestra un diagrama de bloques del proceso catalítico.

En este proceso, pueden también ser utilizados como catalizadores los sulfatos normales de metales bi y polivalentes (particularmente sulfato de zinc, sulfato de níquel y sulfato crómico), $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$, KHSO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Tanto en el proceso catalítico como en el no-catalítico la relación de carga de reactivos es determinada por las necesidades de producción de cada uno de los éteres, la variación del cellosolve producido en términos de la relación de alimentación puede observarse en la Fig. (1.1).

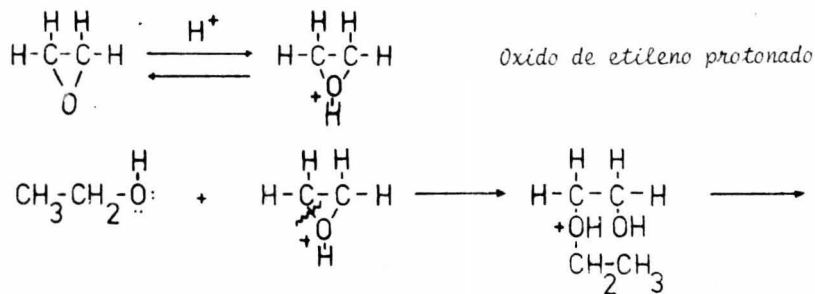
II

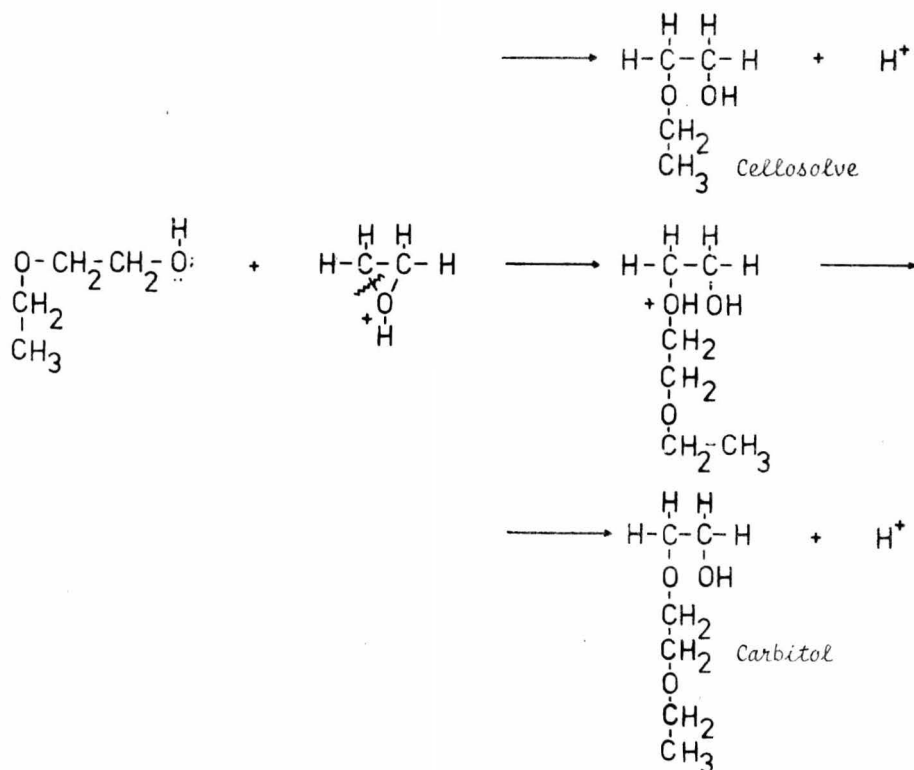
 BASES PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS CATALIZADORES SÓLIDOS EN EL PROCESO CONTINUO DE PRODUCCION DEL ÉTER ETILICO DEL ETILENGLICOL.

En este capítulo se pone de manifiesto el efecto que sobre la selectividad hacia el éter etílico del etilenglicol presenta la difusión interna en el catalizador y se propone un esquema del mecanismo de la reacción heterogénea, en base al mecanismo del sistema homogéneo. Además, se establecen en forma detallada los objetivos del trabajo.

II.1. Mecanismo de la reacción entre óxido de etileno y alcohol etílico.

El mecanismo de la reacción en fase homogénea puede describirse mediante los siguientes pasos:





Debido a que el óxido de etileno es un epóxido simétrico los dos carbonos son equivalentes y el ataque nucleofílico puede ocurrir en cualquiera de ellos. El mecanismo de esta reacción es del tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, es decir el rompimiento del enlace carbón-oxígeno y el ataque nucleofílico ocurre en un solo paso. En la reacción no-catalizada el carbón que va a sufrir el ataque rompe el enlace con el oxígeno cediendo electrones al grupo hidroxilo y ganando electrones del agente nucleofílico. Cuando la descomposición del epóxido es catalizada acidamente, el enlace carbón-oxígeno, debilitado ya debido a la tensión angular del anillo de tres miembros, es debilitado aún más por la protonación, obteniéndose un alcohol debilmente básico que es atacado por el agente nucleofílico (alcohol etílico), formando el éter etílico del etilenglicol con el desprendimiento de un ion hidrogeno, que protonará otra molécula de óxido de etileno. La nueva molécula protonada puede entonces reaccionar tanto con la molécula de alcohol etílico como con la de cellosolve, presentando esta última un carácter básico ligeramente mayor. La reacción entre el cellosolve y el óxido de etileno dará lugar a la formación del é-

ter etílico del dietilenglicol, cuya molécula presenta a su vez una basicidad mayor que la del cellosolve. Este incremento en el carácter básico del grupo hidroxilo desplaza la selectividad del sistema reaccionante hacia los éteres superiores, llegandose con facilidad a la polimerización.

II.2. Selectividad hacia el éter etílico del etilenglicol en catalizadores sólidos.

Wheeler (17) desarrolló modelos matemáticos para explicar el comportamiento de catalizadores no-porosos y porosos en reacciones consecutivas. Para el caso de la reacción entre el óxido de etileno y el alcohol etílico, cuyo esquema aparece en el inciso 1.2, el análisis se establece en términos de las concentraciones de alcohol etílico y del éter etílico del etilenglicol, debido a que la concentración de óxido de etileno afecta por igual a todas las reacciones.

(a). Selectividad en catalizadores no-porosos.

Si k_1 y k_2 son las constantes de velocidad intrínsecas por unidad de superficie interna, entonces en una superficie no-porosa el rendimiento de AB para una cinética de primer orden en relación a cada reactivo estará determinada por las ecuaciones:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B] \quad (2.1)$$

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k_1 [A][B] - k_2 [AB][B] \quad (2.2)$$

donde $[A]$ y $[AB]$ son las concentraciones de A y AB. Dividiendo la ecuación (2.2) por la (2.1), se tiene:

$$\frac{d[AB]}{d[A]} = 1 - \frac{1}{S_p} \frac{[AB]}{[A]} \quad (2.3)$$

donde S_p es el factor de selectividad k_1/k_2 . Integrando la ecuación (2.3) se obtiene la conversión de AB como una función del porcentaje de A reaccionado:

$$\frac{[AB]}{[A]_0} = \frac{S_p}{S_p - 1} \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) \left(\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{-1 - \frac{1}{S_p}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

$$x_{AB} = \frac{S_p}{S_p - 1} (1 - x_t) \left((1 - x_t)^{-\left(1 - \frac{1}{S_p}\right)} - 1 \right)$$

Como la selectividad depende de la relación de constantes de velocidad, si k_1 es mucho mayor que k_2 la selectividad se desplazara hacia AB. Con el fin de estudiar el efecto de los catalizadores sólidos en esta reacción, se escogió una relación de constantes arbitraria igual a 4. En la Fig. (2.2), la curva superior corresponde a la ecuación (2.4) y se puede observar que para una conversión de A del 80% se alcanza la conversión máxima de 62%.

(b). Selectividad en catalizadores porosos.

Supóngase un sistema isotérmico para el modelo de un poro cilíndrico de radio r , abierto en ambos extremos, en donde la concentración es invariante con el tiempo e igual a $[A]_0$. La longitud del poro es $2L$ y se supone un régimen de difusión Knudsen, despreciándose el transporte de momentum que pudiera originarse por el cambio en el número de moles. Debido a que el transporte se debe a la difusión, las moléculas se difunden a igual velocidad en ambos extremos del poro. Un esquema de este modelo aparece en la Fig. (2.1), de donde puede desprenderse que el plano en $x = L$ es un plano de simetría, por lo que el poro puede ser dividido en dos mitades idénticas, siendo necesario considerar solamente una de ellas. Debido a esto no hay flujo através del poro en el plano $x = L$.

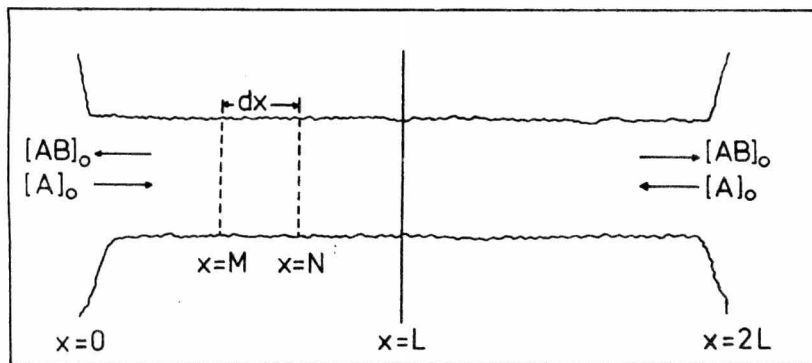


Fig. 2.1 . Modelo de poro que va através de toda la partícula del catalizador.

Considerando el elemento de volumen determinado por los planos M y N en el modelo de poro de la Fig. (2.1) para condiciones de régimen permanente, se puede decir que la velocidad de flujo de las moléculas de reactivo a

la entrada del elemento menos la velocidad de flujo de las moléculas de reactivo a la salida del elemento es igual a la velocidad de reacción dentro del elemento. Matemáticamente esto puede ser expresado como:

$$v_{A(e)} - v_{A(s)} = dn_A/dt \quad (2.5)$$

donde $v_{A(e)}$ y $v_{A(s)}$ son las velocidades de flujo del reactivo A a la entrada y a la salida del elemento de volumen en unidades de moléculas por segundo, y dn_A/dt es el número de moléculas que reaccionan por segundo. En este caso, la diferencia $v_{A(e)} - v_{A(s)}$ puede ser escrita como la diferencial $-dv_A$ debido a que se está considerando un elemento infinitesimal. Así mismo, la velocidad de reacción estará dada por:

$$\frac{dn_A}{dt} = k [A]^n dS \quad (2.6)$$

donde la constante de velocidad k es el número de moléculas que reaccionan por segundo por centímetro cuadrado de superficie de catalizador, dS es el área infinitesimal de catalizador, $[A]$ es la concentración en el elemento de volumen y n es el orden de la reacción. Se tiene entonces que:

$$-dv_A = k [A]^n dS \quad (2.7)$$

Si la difusión es el único medio de transporte, v_A será igual a $-\pi r^2 D d[A]/dx$, donde $d[A]/dx$ es el gradiente de concentración de reactivo a una distancia x de la boca del poro. Por diferenciación $-dv_A$ será:

$$-dv_A = \pi r^2 D \frac{d^2[A]}{dx^2} dx \quad (2.8)$$

Como el área dS en un poro cilíndrico de radio r entre x y $x + dx$ es $2\pi r dx$, la ecuación (2.7) queda:

$$\pi r^2 D \frac{d^2[A]}{dx^2} = 2\pi r k [A]^n \quad (2.9)$$

Estableciendo como condiciones en la frontera $[A] = [A]_0$ a $x = 0$, y $d[A]/dx = 0$ a $x = L$ (debido a que en el plano $x = L$ el gradiente de difusión debe ser cero), y suponiendo una cinética de reacción de primer orden, la solución de la ecuación (2.9) es de la forma:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{e^{h(1 - \frac{x}{L})} + e^{-h(1 - \frac{x}{L})}}{e^h + e^{-h}} = \frac{\cosh(h(1 - \frac{x}{L}))}{\cosh(h)} \quad (2.10)$$

donde h es un parámetro adimensional que determina la fracción de superficie disponible y es igual a $L\sqrt{2k/rD}$. El gradiente de concentración $d[A]/dx$ a lo largo del poro se obtiene diferenciando la ecuación (2.10):

$$-\frac{d[A]}{dx} = \frac{h[A]_0}{2L} \frac{e^{h(1-\frac{x}{L})} + e^{-h(1-\frac{x}{L})}}{e^h + e^{-h}} = \frac{h[A]_0}{2L} \frac{\sinh(h(1+\frac{x}{L}))}{\cosh(h)} \quad (2.11)$$

La velocidad de reacción para la mitad del poro es la velocidad a la cual los reactivos fluyen dentro de este, es decir $\pi r^2 D$ veces el gradiente de concentración a $x = 0$. Esto es:

$$\text{Velocidad} = (\pi r^2 D) \frac{h[A]_0}{L} \frac{\sinh(h)}{\cosh(h)} = \pi r^2 D \frac{h[A]_0}{L} \tanh(h) \quad (2.12)$$

Por otra parte, la concentración de AB dentro del poro está regida por una ecuación de estado estacionario análoga a la ecuación (2.9), donde el lado derecho contiene un término que expresa la formación de AB a partir de A:

$$\pi r^2 D \frac{d^2[AB]}{dx^2} = 2\pi r (k_2[AB] - k_1[A]) \quad (2.13)$$

donde $[AB]$ y $[A]$ son las concentraciones de AB y A a una distancia x de la boca del poro. Sustituyendo la ecuación (2.10), que expresa $[A]$ en función de x , en la (2.13) e integrando se obtiene una expresión de $[AB]$ en función de x :

$$\frac{[AB]}{[AB]_0} = \left(1 + \frac{[A]_0}{[AB]_0} \frac{S_p}{S_p - 1}\right) \frac{\cosh\left(\frac{h}{\sqrt{S_p}}\left(1 - \frac{x}{L}\right)\right)}{\cosh\left(h/\sqrt{S_p}\right)} - \frac{[A]_0}{[AB]_0} \frac{S_p}{S_p - 1} \frac{\cosh\left(1 - \frac{x}{L}\right)}{\cosh(h)} \quad (2.14)$$

La velocidad de producción de B para un solo poro es:

$$\text{Velocidad} = \frac{\pi r^2 D [A]}{L} \left(\frac{S_p}{S_p - 1} h \tanh(h) - \left(\frac{[AB]_0}{[A]_0} + \frac{S_p}{S_p - 1} \right) - \frac{h}{\sqrt{S_p}} \tanh\left(h/\sqrt{S_p}\right) \right) \quad (2.15)$$

El interés principal de este análisis es obtener el número de moles de AB que fluyen fuera del poro dividido por el número de moles de A que fluyen.

dentro, por lo cual el rendimiento integral de AB es simplemente la relación de los gradientes de concentración de A y AB en la boca del poro, esto es el resultado de dividir las ecuaciones (2.15) y (2.12):

$$\frac{-d[AB]_0}{d[A]_0} = \frac{S_p}{S_p - 1} - \left(\frac{[AB]_0}{[A]_0} + \frac{S_p}{S_p - 1} \right) \frac{1}{\sqrt{S_p}} \frac{\tanh(h/\sqrt{S_p})}{\tanh(h)} \quad (2.16)$$

Para poros largos de radio muy pequeño el valor de h es mayor de 3.0 y los términos de tangente hiperbólica en la ecuación (2.16) son iguales a la unidad, se tiene entonces:

$$-\frac{d[AB]_0}{d[A]_0} = \frac{S_p}{1 + S_p} - \frac{1}{\sqrt{S_p}} \frac{[AB]_0}{[A]_0} \quad (2.17)$$

Integrando esta ecuación se obtiene una expresión de la conversión de AB como una función del porcentaje de A reaccionado:

$$\frac{[AB]}{[A]_0} = \frac{S_p}{S_p - 1} \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) \left(\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{-(1 - 1/\sqrt{S_p})} - 1 \right)$$

$$x_{AB} = \frac{S_p}{S_p - 1} (1 - x_A) \left((1 - x_A)^{-(1 - 1/\sqrt{S_p})} - 1 \right) \quad (2.18)$$

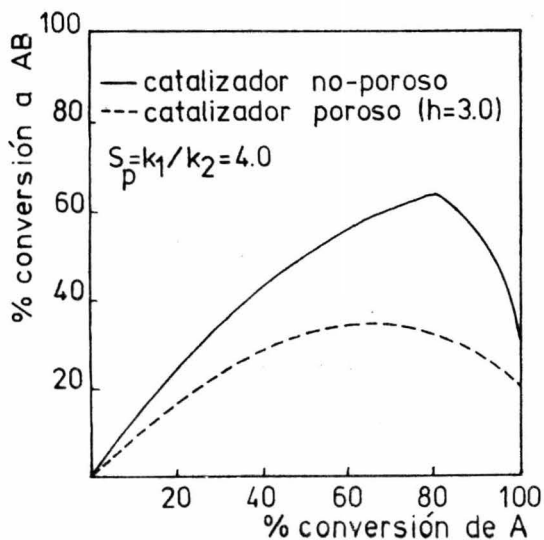


Fig. 2.2. Efecto del tamaño de poro en la selectividad hacia el éter etílico del etilenglicol (considerando únicamente la transferencia de masa).

En la Fig. (2.2), curva inferior, se graficó x_{AB} vs. x_t para catalizadores porosos, observándose que la conversión máxima hacia AB es solamente del 35% para una conversión total del 75%.

De la Fig. (2.2) se desprende que la resistencia a la difusión interna es un factor determinante en la selectividad hacia el compuesto intermedio. En un catalizador poroso las concentraciones de óxido de etileno y alcohol etílico dentro de la partícula son diferentes a las concentraciones en el seno del fluido. Los reactivos A y B se difunden dentro de la estructura porosa y reaccionan para dar AB, la molécula de AB formada dentro del poro debiera tener muchas colisiones con las paredes del poro antes de alcanzar la boca de este y entrar en la corriente del fluido. Por lo tanto, mientras trata de escapar de la estructura porosa, el producto intermedio AB tiene una alta probabilidad de degenerar en el producto secundario AB_2 , probabilidad que aumenta a medida que disminuye el radio del poro. Se puede entonces esperar que catalizadores con poros pequeños den rendimientos más bajos en el intermedio AB que los ro-porosos.

II.3. Características de los catalizadores que permitan la eventual modificación del proceso actual de preparación del cellosolve.

El mecanismo mediante el cual se efectúa la formación del eter etílico del etilenglicol en fase homogénea, sugiere que en fase heterogénea la molécula de óxido de etileno sea adsorbida en el centro activo del catalizador propiciando el rompimiento del enlace C-O y el ataque del alcohol etílico. En el caso de que el alcohol etílico sea el reactivo adsorbido en la superficie del catalizador, la deshidratación alcohólica (reacción reversible que se verá favorecida por la presencia de agua) será factible. Para evitar esto deberán emplearse catalizadores que presenten en su superficie centros activos con carácter ácido de Brønsted, ya que centros activos con carácter ácido de Lewis beneficiarían la adsorción del alcohol etílico y su deshidratación. Estas deshidrataciones ocurren a altas temperaturas, a 140°C la deshidratación hacia el eter etílico y a 180°C la deshidratación hacia etileno; utilizando ácido sulfúrico como catalizador.

Mediante el empleo de catalizadores sólidos con carácter ácido, se pretende aumentar la velocidad de reacción y favorecer la selectividad hacia la formación del eter etílico del etilenglicol. Para lograr esto se recomienda que los catalizadores tengan poros grandes. Este incremento en la selectividad, a partir de una alimentación estequiométrica de reactivos, se traduciría en una disminución de éteres superiores a la salida del reactor, lo cual

eventualmente daría lugar a una simplificación en los equipos de separación en el proceso actual de fabricación.

III

ASPECTO EXPERIMENTAL

Para realizar las pruebas de actividad y selectividad en algunos catalizadores sólidos con carácter ácido se construyó una instalación a escala laboratorio; en este capítulo se hace una descripción de la instalación empleada y de la forma en que esta fue operada. Se señalan, además, las características de los catalizadores usados y finalmente se muestra el desarrollo de las ecuaciones útiles para determinar la conversión y selectividad en el sistema, desarrollo que va acompañado de un ejemplo de cálculo.

III.1. Descripción de la instalación.

En la instalación que se construyó, los reactivos provienen de dos cilindros a presión, uno de nitrógeno (suministrado por AGA) y otro de óxido de etileno (suministrado por MATHESON, y cargado a su término por CIOESA). A la salida del cilindro de nitrógeno se tiene una válvula "check" y una válvula reguladora de la presión de salida del gas; tanto la presión en el cilindro como la de salida pueden ser leídas en dos manómetros colocados a los

extremos de la segunda válvula. Después de ésta, hay una tercera válvula con la que se regula el gasto de nitrógeno. Una línea de manguera de Taygon de 1/4" lleva el gas hasta un medidor de flujo, que consiste en un tubo de vidrio en U tipo manómetro acoplado a un tubo capilar (usándose como líquido de referencia aceite Meriam especial para manómetros con colorante); su calibración se realizó midiendo desplazamientos de burbuja por nitrógeno para diferencias de altura en el medidor en U, diferencias que corresponden a caídas de presión en el medidor en U. La gráfica de calibración de este medidor aparece en el apéndice A. A la salida del manómetro, una línea de manguera de Taygon de 1/4" lleva el nitrógeno a un saturador que se encuentra inmerso en un baño de agua a temperatura constante donde el gas es burboteado en alcohol etílico anhidro (Merck, reactivo analítico). La temperatura del baño es de 58°C, temperatura a la cual la presión de vapor del alcohol etílico es de 293 mmHg; aplicando la ley de Raoult dada por la ecuación:

$$y_{oh} = \frac{P_{oh}^0}{P_t} \quad (3.1)$$

donde y_{oh} es la fracción mole de alcohol y P_t es la presión total del sistema (586 mmHg en este caso). Sustituyendo se tiene:

$$y_{oh} = \frac{293 \text{ mmHg}}{586 \text{ mmHg}} = 0.5$$

La parte superior del saturador y la línea de nitrógeno saturado, línea de tubo de vidrio de 1/4", son calentadas a una temperatura superior a la del baño ($T = 80^\circ\text{C}$) mediante una resistencia eléctrica con el fin de evitar la condensación de alcohol. Este calentamiento se extiende hasta la entrada del reactor y comprende la unión con la línea de óxido de etileno, línea de manguera de Taygon de 1/4". Este reactivo proviene de un cilindro a presión, a la salida del cual hay dos válvulas en serie: una "check" y una reguladora del gasto de gas. Una línea de manguera a presión de 1/4" lleva el óxido de etileno hasta un medidor de flujo similar al descrito anteriormente. La calibración de este medidor se realizó con nitrógeno (siguiendo el método antes descrito) y las lecturas fueron corregidas por viscosidad. El método de corrección y la gráfica de calibración de este medidor aparecen en el apéndice A.

En la línea de entrada al reactor hay una toma de muestra, de donde se extrae con una jeringa un volumen del gas alimentado para su análisis. De ahí la corriente de reactivos pasa por un reactor tubular integral de acero

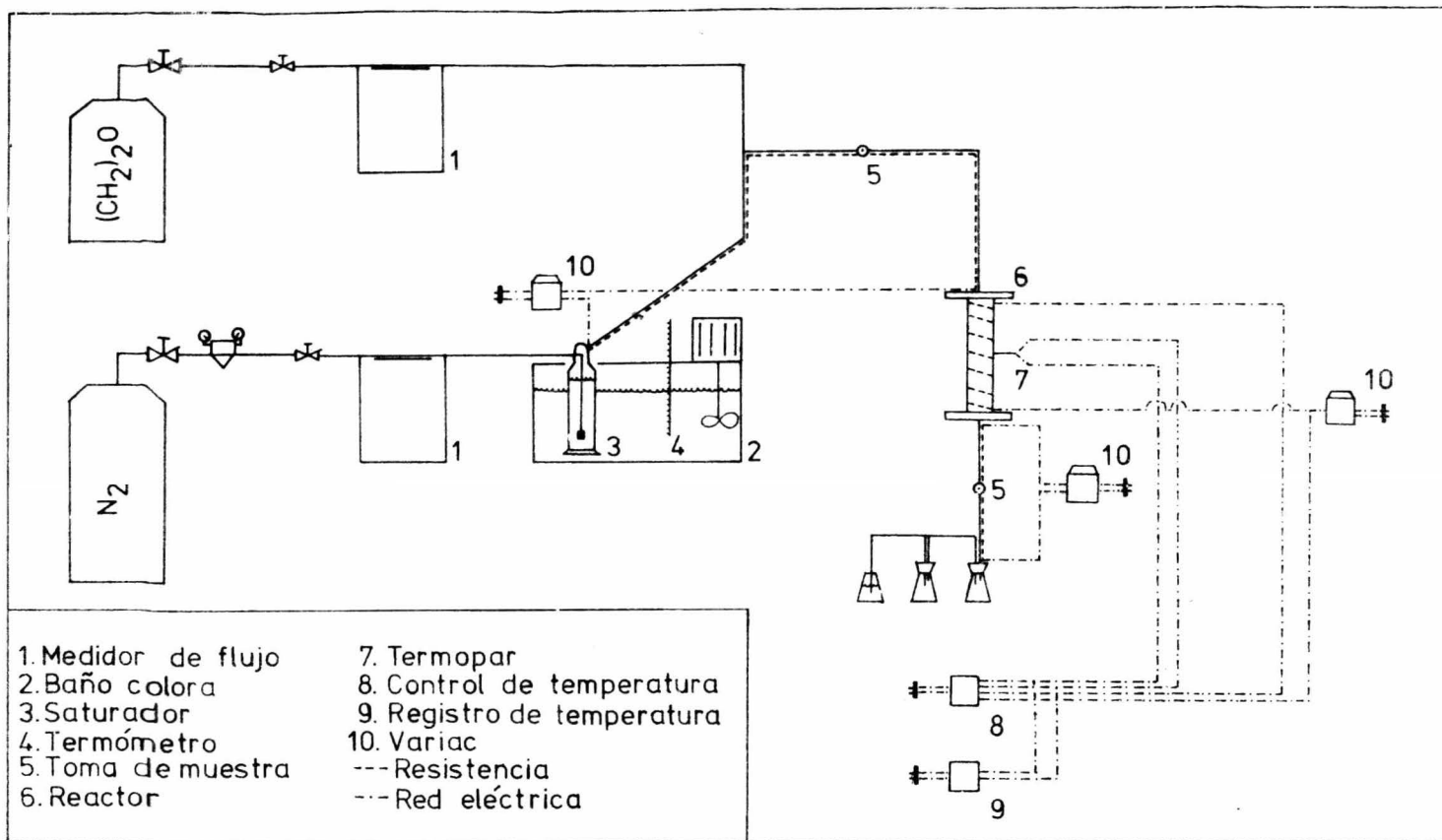


Fig.3.1. Diagrama de la instalación construida.

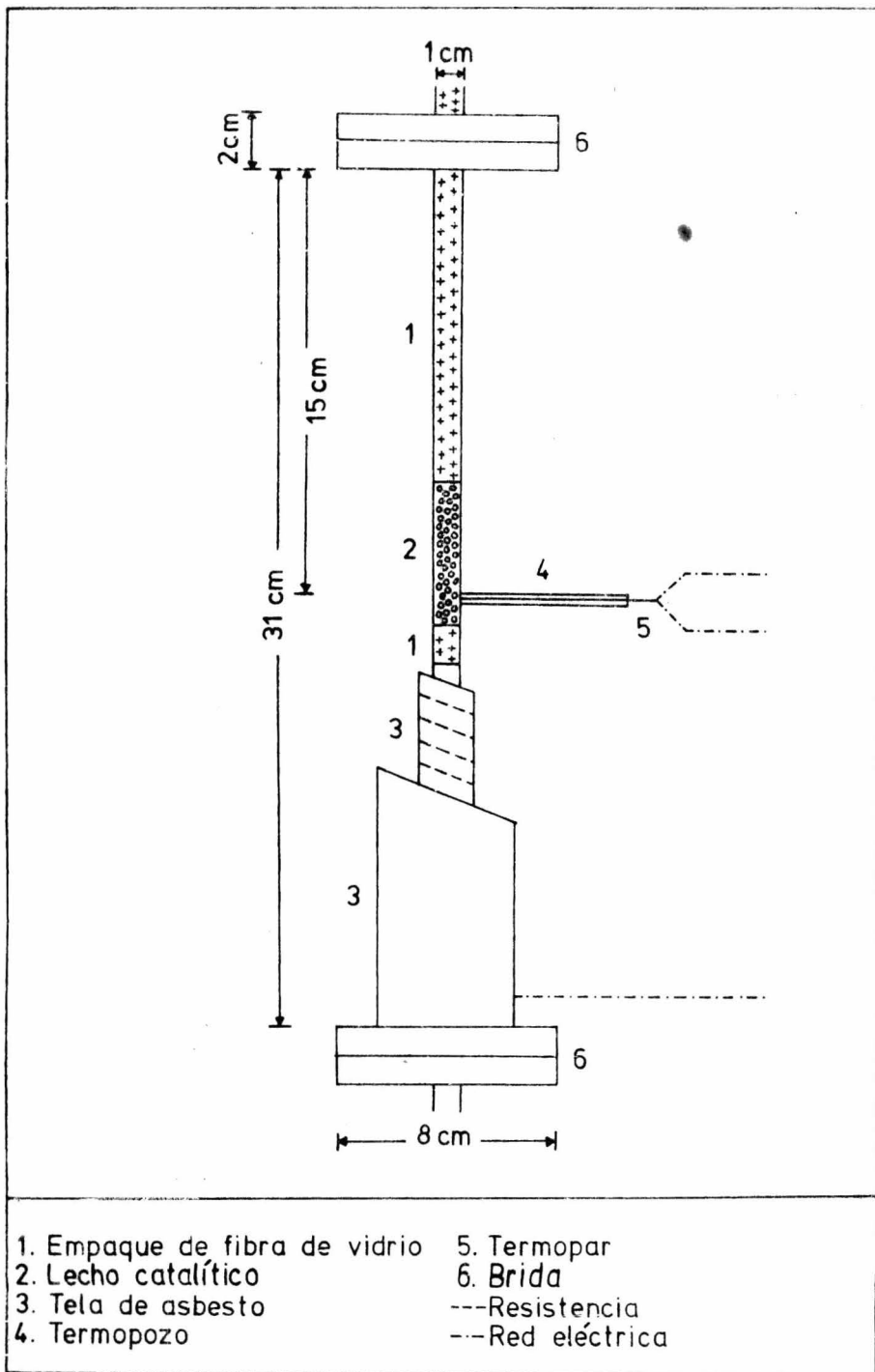


Fig.3.2. Diagrama del reactor empleado.

inoxidable que tiene un empaque de fibra de vidrio en su parte superior para una mejor distribución de los gases de entrada, después de este empaque se encuentra el lecho catalítico que es soportado por un segundo empaque de fibra de vidrio. El reactor es calentado empleando una resistencia eléctrica y la temperatura es medida con un termopar de fierro-constantan en contacto con el lecho catalítico. El control de esta temperatura se realizó mediante un controlador conectado al termopar, controlador que a su vez está conectado a un registrador donde la temperatura del lecho es registrada.

La línea de salida del reactor es también calentada con una resistencia eléctrica a una temperatura de 80°C con el fin de que ninguno de los productos se condense y pueda ser extraído un volumen en estado gaseoso de estos, para lo cual está localizada en esta línea una toma de muestra. La línea desemboca en una serie de tres matraces; en el primero de ellos son recogidos por condensación a temperatura ambiente parte de los compuestos de salida (Éteres superiores principalmente), en el último matraz los gases de salida son barbotados en agua donde el óxido de etileno es absorbido, evitando así su salida a la atmósfera, el matraz intermedio es utilizado como trampa de agua previendo un sifoneo que pudiese alcanzar parte del reactor. Esta descripción se complementa con la Fig. (3.1) en la que se muestra un diagrama completo de la instalación y la Fig. (3.2) en la que se presenta un diagrama del reactor empleado.

III.2. Método de análisis.

Para el análisis de los gases de alimentación y salida se utilizó un cromatógrafo de gases GOW-MAC serie 550 con detector de conductividad térmica, usándose nitrógeno como gas de arrastre. Las muestras fueron alimentadas en estado gaseoso y para evitar posibles condensaciones entre la toma de muestra y la inyección, la jeringa fué calentada en su parte superior mediante una resistencia eléctrica. Las condiciones de operación del cromatógrafo se presentan en la tabla (3.1).

La columna empleada fué Carbowax PEG 20M chromosorb-P de $4' \times 1/4''$ y temperatura máxima de 225°C . Los tiempos de retención de los compuestos analizados en este estudio, bajo las condiciones señaladas en la tabla (3.1) se muestran en la tabla (3.2).

La deshidratación del alcohol fué detectada por la aparición de agua, debido a que con las condiciones de operación del cromatógrafo el tiempo de retención del eter etílico es el mismo que el del óxido de etileno y por lo

tanto su pico es enmascarado por el de este último.

Temperatura inyector	146°C
Temperatura detector	156°C
Temperatura columna	150°C
Velocidad del gas de arrastre	42.8 ml/min
Corriente en el puente	150 M.A.
Velocidad de la carta	0.5 in/min
Atenuación	64
Volumen inyectado	2.0 ml

Tabla 3.1. Condiciones de operación del cromatógrafo.

Compuesto	Tiempo de retención
Oxido de etileno	34" 7/10
Alcohol etílico	44" 3/10
Agua	1' 20" 5/10
Cellosolve	1' 57" 5/10

Tabla 3.2. Tiempos de retención de los compuestos analizados.

El cálculo de la composición de las muestras inyectadas al cromatógrafo se realizó integrando los picos por triangulación y corrigiendo el área medida con los factores de respuesta reportados en la literatura (21), estos factores se indican en la tabla (3.3). En la Fig. (3.3) se muestra un cromatograma de reactivos y productos de reacción, cromatograma que fue obtenido al trabajar con Alúmina Kaiser KA-201 ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $W/F = 600$ gr cat/grmole-hr).

Compuesto	Factor de respuesta
Oxido de etileno	0.758
Alcohol etílico	0.640
Cellosolve	0.840

Tabla 3.3. Factores de respuesta de los compuestos analizados.

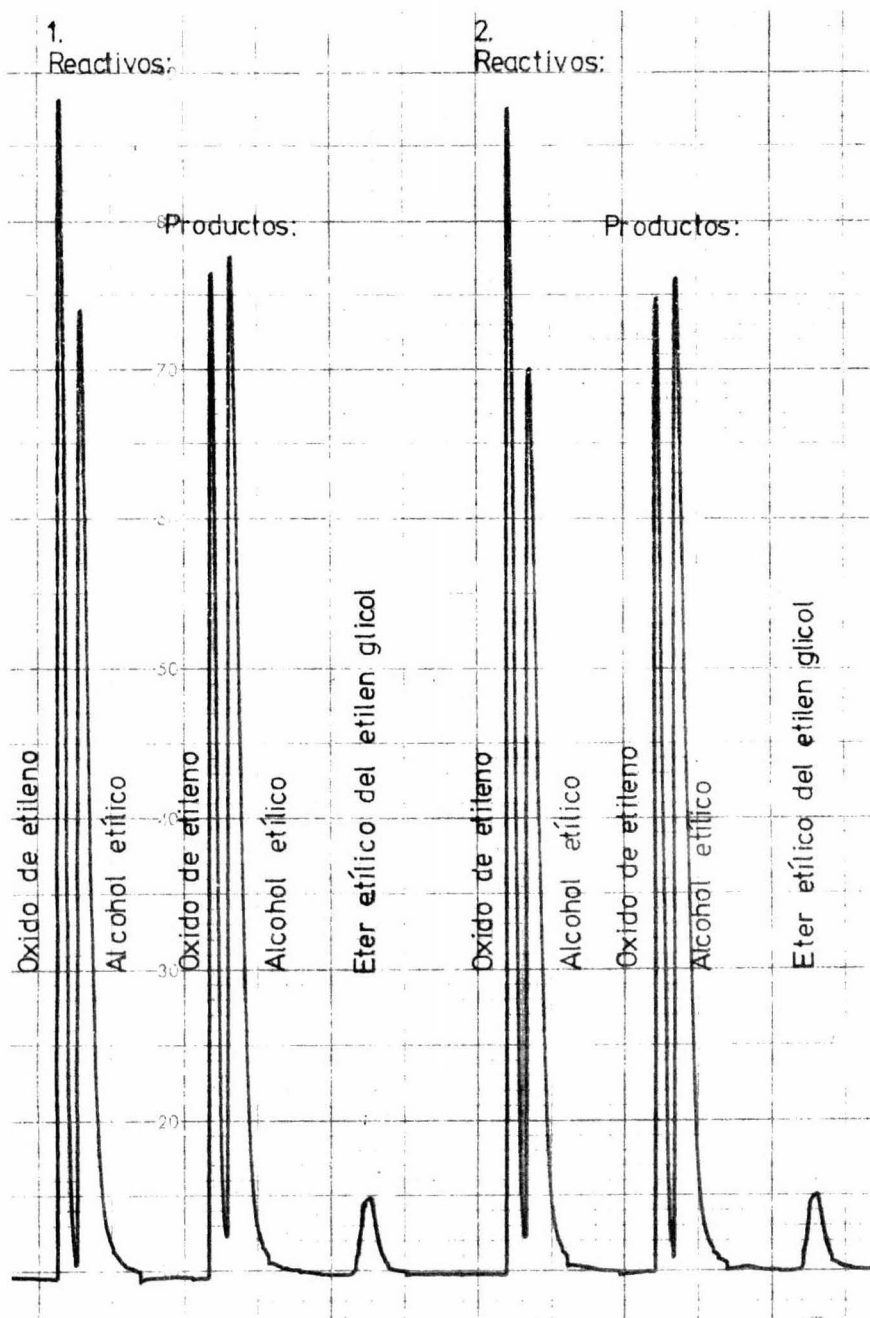


Fig. 3.3. Cromatograma obtenido al trabajar con Alúmina Kaiser KA-201 ($T=80^{\circ}\text{C}$, $W/F=600$ gr/grmole-hr).

III.3. Características de los catalizadores sólidos empleados. Tratamiento de la tierra de diatomeas.

El área superficial y el radio de poro más probable de los catalizadores usados fueron determinados por el método clásico de BET en un aparato de vidrio mediante la adsorción de nitrógeno. Estas propiedades se señalan en la tabla (3.4).

Catalizador	S_g (m^2/gr)	\bar{a}_o (Å)
Alúmina Kaiser KA-201	325	10
Amberlyst-15	45	180
Amberlite R-120	27	250
Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel)	7	1145

Tabla 3.4. Características de los catalizadores empleados.

Los tratamientos ácido y básico de la tierra de diatomeas, consistieron en los siguientes pasos:

- i) Calcinación durante 2 hr a 400 °C.
- ii) Dilución de dos partes de sílice en tres partes de una solución de H_2SO_4 (si el tratamiento es ácido) o de NaOH (si el tratamiento es básico). La concentración del H_2SO_4 y del NaOH en la solución es del 35% en peso.
- iii) Activación química mediante calentamiento con agitación de la solución a sequedad a 90-95 °C.
- iv) Lavado con agua destilada hasta eliminación de sulfatos o hidroxidos, lo cual fue comprobado mediante la determinación del pH de las aguas de lavado.
- v) Tratamiento térmico a 400 °C durante 6 horas.

III.4. Condiciones de operación.

Con cada catalizador se trabajó en un intervalo de W/F de 150 a 760 gr cat/grmole-hr. Los valores de W/F se determinaron suponiendo comportamiento ideal del gas y corrigiendo por presión y temperatura, es decir:

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{gr de catalizador}}{(\text{ml/min óxido de etileno}) (1 \text{ grmole}/22 \text{ 400 ml}) (586 \text{ mmHg}/760 \text{ mmHg})}$$

(3.2)

(273 °K/293 °K) (60 min/1 hr)

Las corridas se realizaron en un intervalo de temperatura de 60 a 160 °C. Las primeras corridas se hicieron siempre a 80 °C y dependiendo de los resultados obtenidos este parametro era aumentado o disminuido, la temperatura máxima de trabajo en cada catalizador fue establecida por la presencia de la deshidratación del alcohol etílico.

A cada temperatura se obtuvieron datos de conversión total de óxido de etileno y conversión hacia cellosolve para cuatro valores diferentes de W/F; con estos cuatro puntos se construyeron gráficas de conversión contra W/F. La determinación de cada punto se hizo 30 minutos después de haber establecido las condiciones de temperatura y flujo con el fin de que el sistema alcanzase el régimen permanente. La reproducibilidad de las experiencias se limito a la repetición de dos de los cuatro puntos. El análisis de reactivos y productos se hizo por cromatografía de gases, tomándose de tres a seis muestras -dependiendo de la reproducibilidad- tanto a la entrada como a la salida del reactor para cada punto a determinar. Cuando se presentaron problemas de condensación en la línea de óxido de etileno, estos fueron eliminados calentando el cilindro mediante un baño de agua a 45 °C.

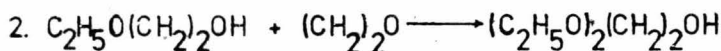
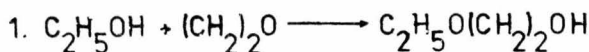
III.5. Balance de materia y establecimiento de ecuaciones para determinar la conversión y la selectividad en el sistema reaccionante óxido de etileno-alcohol etílico.

En vista de que los productos de la reacción forman una mezcla heterogénea gas-líquido, su análisis presenta serias dificultades. En efecto, el pretender cuantificar por cromatografía en fase gas dicha mezcla exigiría operar el cromatógrafo en condiciones severas en lo que a temperatura se refiere; es de señalarse que el punto de ebullición del eter etílico del dietilenglicol es ya de 219 °C. Esta dificultad ha conducido a que el análisis se limite a evaluar la composición en la mezcla gaseosa formada por óxido de etileno, alcohol etílico y cellosolve.

En base pues a que como resultado del análisis en estas condiciones se obtienen exclusivamente las fracciones mole de óxido de etileno, alcohol etílico y cellosolve, el balance de materia que se desarrolla considera únicamente las dos primeras reacciones. Esta simplificación se justifica siempre y cuando los valores de x_3 -la cantidad de óxido de etileno consumida en la tercera reacción- sean despreciables; por lo cual, es de subrayarse el hecho

que este método de cálculo da como resultados valores aproximados de conversión y selectividad.

Tomando en cuenta únicamente las dos primeras reacciones, la cadena de reacciones sucesivas entre el alcohol etílico y el óxido de etileno se reduce al esquema siguiente:



A continuación se establece el balance de materia para estas reacciones, balance que está expresado en términos del número de moles.

Condiciones a $t = 0$:

$$\begin{aligned} [N_{\text{ox}}] &= [N_{\text{ox}}]_0 & \text{(A)} \\ [N_{\text{oh}}] &= [N_{\text{oh}}]_0 \\ [N_{\text{eg}}] &= 0 \\ [N_{\text{dg}}] &= 0 \end{aligned}$$

Condiciones a $t = t$:

$$[N_{\text{ox}}] = [N_{\text{ox}}]_0 (1 - x_1 - x_2) \quad \text{(B)}$$

$$[N_{\text{oh}}] = [N_{\text{oh}}]_0 - [N_{\text{ox}}]_0 x_1 \quad \text{(C)}$$

$$[N_{\text{eg}}] = [N_{\text{ox}}]_0 (x_1 - x_2) \quad \text{(D)}$$

$$[N_{\text{dg}}] = [N_{\text{ox}}]_0 x_2$$

donde x_1 y x_2 son las conversiones en la primera y segunda reacción respectivamente y están definidas como:

$$x_1 = \frac{[N_{\text{oh}}]_0 - [N_{\text{oh}}]}{[N_{\text{ox}}]_0} \quad \text{(E)}$$

$$x_2 = \frac{[N_{\text{oh}}]_0 - [N_{\text{oh}}] - [N_{\text{eg}}]}{[N_{\text{ox}}]_0} \quad \text{(F)}$$

En este balance se desarrollan las ecuaciones útiles para determinar las conversiones y selectividades en este trabajo. Dividiendo el número de moles a $t = t$ de óxido de etileno, alcohol etílico y cellosolve; ecuaciones (B), (C) y (D) por el número de moles inicial de óxido de etileno; ecuación (A), se tiene:

$$\frac{[N_{\text{ox}}]}{[N_{\text{ox}}]_0} = 1 - x_1 - x_2 \quad \text{(3.3)}$$

$$\frac{[N_{oh}]}{[N_{ox}]_0} = \alpha - x_1 \quad (3.4)$$

$$\frac{[N_{eg}]}{[N_{ox}]_0} = x_{eg} = x_1 - x_2 \quad (3.5)$$

donde la relación de alimentación es: $\alpha = [N_{oh}]_0/[N_{ox}]_0$ (3.6)

Sumando las ecuaciones (3.3), (3.4) y (3.5) se obtiene una expresión para el número de moles total -considerando solamente óxido de etileno, alcohol etílico y cellosolve por ser estas las tres especies que se muestrean en fase gas a la salida del reactor- dividida por el número de moles inicial de óxido de etileno, dada por:

$$\frac{[N_t]}{[N_{ox}]_0} = 1 + \alpha - x_1 - 2x_2 \quad (3.7)$$

Dividiendo las ecuaciones (3.3) y (3.4) por la ecuación (3.7), se obtienen relaciones para las composiciones en volumen de los gases a analizar:

$$\frac{[N_{ox}]/[N_{ox}]_0}{[N_t]/[N_{ox}]_0} = y_{ox} = \frac{1 - x_1 - x_2}{1 + \alpha - x_1 - 2x_2} \quad (3.8)$$

$$\frac{[N_{oh}]/[N_{ox}]_0}{[N_t]/[N_{ox}]_0} = y_{oh} = \frac{\alpha - x_1}{1 + \alpha - x_1 - 2x_2} \quad (3.9)$$

La conversión total de óxido de etileno sera entonces:

$$x_t = \frac{[N_{ox}]_0 - [N_{ox}]}{[N_{ox}]_0} = x_1 + x_2 \quad (3.10)$$

La conversión hacia cellosolve está determinada por la ecuación (3.5) y la selectividad global -definida como la relación entre el número de moles de cellosolve producido y el número de moles de óxido de etileno consumido- puede ser expresada como:

$$S_{eg} = x_{eg} / x_t \quad (3.11)$$

III.6. Ejemplo de cálculo.

Se presenta como ejemplo numérico, la determinación de conversión y selectividad correspondientes al empleo de la Alúmina Kaiser KA-201, a W/F =

600 gr cat/grmole-hr y una temperatura de 80 °C.

1. Integración de los picos del cromatograma por triangulación (se anotan solamente las alturas promedio y no se indican las atenuaciones, por ser las mismas en este caso para todos los componentes).

a) Reactivos.

$$A_{ox} = \frac{(b_{ox})(h_{ox})}{2} = \frac{(0.27 \text{ cm})(20 \text{ cm})}{2} = 2.70 \text{ cm}^2$$

$$A_{oh} = 3.66 \text{ cm}^2$$

b) Productos.

$$A_{ox} = 2.18 \text{ cm}^2$$

$$A_{oh} = 3.70 \text{ cm}^2$$

$$A_{eg} = 0.44 \text{ cm}^2$$

2. Cálculo de áreas corregidas (mediante el factor de respuesta).

a) Reactivos.

$$AC_{ox} = (A_{ox})(f.r._{ox}) = (2.70 \text{ cm}^2)(.758) = 2.05 \text{ cm}^2$$

$$AC_{oh} = 2.34 \text{ cm}^2$$

$$\Sigma AC_r = 4.39 \text{ cm}^2$$

b) Productos.

$$AC_{ox} = 1.65 \text{ cm}^2$$

$$AC_{oh} = 2.37 \text{ cm}^2$$

$$AC_{eg} = 0.37 \text{ cm}^2$$

$$\Sigma AC_p = 4.39 \text{ cm}^2$$

3. Cálculo de la fracción en peso.

a) Reactivos.

$$w_{ox} = (AC_{ox}) / (\Sigma AC_r) = (2.05 \text{ cm}^2) / (4.39 \text{ cm}^2) = .47$$

$$w_{oh} = 0.53$$

b) Productos.

$$w_{ox} = 0.38$$

$$w_{oh} = 0.54$$

$$w_{eg} = 0.08$$

4. Cálculo del número de moles.

a) Reactivos.

$$N_{ox} = (w_{ox}) / (PM_{ox}) = (0.47) / (44) = 0.0107$$

$$N_{oh} = 0.0115$$

$$\Sigma N_r = 0.0228$$

b) Productos.

$$N_{ox} = 0.0086$$

$$N_{oh} = 0.0117$$

$$N_{eg} = 0.0009$$

$$\Sigma N_p = 0.0212$$

5. Cálculo de la fracción mole.

a) Reactivos.

$$(y_{ox})_0 = N_{ox} / \Sigma N_r = (0.0107) / (0.0228) = .482$$

$$(y_{oh})_0 = 0.518$$

b) Productos.

$$y_{ox} = 0.416$$

$$y_{oh} = 0.546$$

$$y_{eg} = 0.040$$

6. Cálculo de la relación de alimentación.

$$\alpha = N_{oh\ 0} / N_{ox\ 0} = (y_{oh})_0 / (y_{ox})_0 = (0.518) / (0.482) = 1.08$$

7. Cálculo de x_1 y x_2 (mediante las ecuaciones (3.8) y (3.9)).

$$\left. \begin{aligned} y_{ox} &= \frac{1 - x_1 - x_2}{1 - x_1 - 2x_2 + \alpha} \\ y_{oh} &= \frac{\alpha - x_1}{1 - x_1 - 2x_2 + \alpha} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} (1 - y_{ox}) x_1 + (1 - 2y_{ox}) x_2 &= 1 - (1 + \alpha) y_{ox} \\ (1 - y_{oh}) x_1 + (-2y_{oh}) x_2 &= \alpha - (1 + \alpha) y_{oh} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 0.584 x_1 + 0.168 x_2 &= 0.135 \\ 0.456 x_1 - 1.088 x_2 &= -0.052 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} x_1 &= 0.19465 \\ x_2 &= 0.11965 \end{aligned}$$

8. Cálculo de la conversión total de óxido de etileno (mediante la ecuación (3.10)).

$$\begin{aligned} x_t &= x_1 + x_2 & x_t &= 0.19465 + 0.11965 \\ & & x_t &= 0.3143 \end{aligned}$$

9. Cálculo de la conversión hacia celosolve (mediante la ecuación (3.5)).

$$\begin{aligned} x_{eg} &= x_1 - x_2 & x_{eg} &= 0.19465 - 0.11965 \\ & & x_{eg} &= 0.075 \end{aligned}$$

10. Cálculo de la selectividad hacia celosolve (mediante la ecuación (3.11)).

$$\begin{aligned} S_{eg} &= (x_{eg}) / (x_t) & S_{eg} &= (0.075) / (0.3143) \\ & & S_{eg} &= 0.2386 \end{aligned}$$

Para facilitar estos cálculos se realizó un programa de computación cu yo listado aparece en el apéndice B.

IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al operar la instalación descrita anteriormente; se analizan estos resultados en relación a los alcanzados en la experiencia homogénea para la misma relación de alimentación, Fig. (1.1) y los obtenidos en las corridas realizadas en ausencia de catalizador a diferentes temperaturas, Fig. (4.14). Se comentan también, las condiciones de deshidratación del alcohol para cada catalizador.

IV.1. Alúmina Kaiser KA-201.

Tamaño pastilla (mm)	W Masa catalizador (gr)	F Gasto óxido etileno (ml/min)	W/F (gr cat/grmole-hr)
d = 1.00-0.841	15.4	25	150
		20	275
		15	400
		10	500

Tabla 4.1. Condiciones de trabajo para la Alúmina Kaiser KA-201.

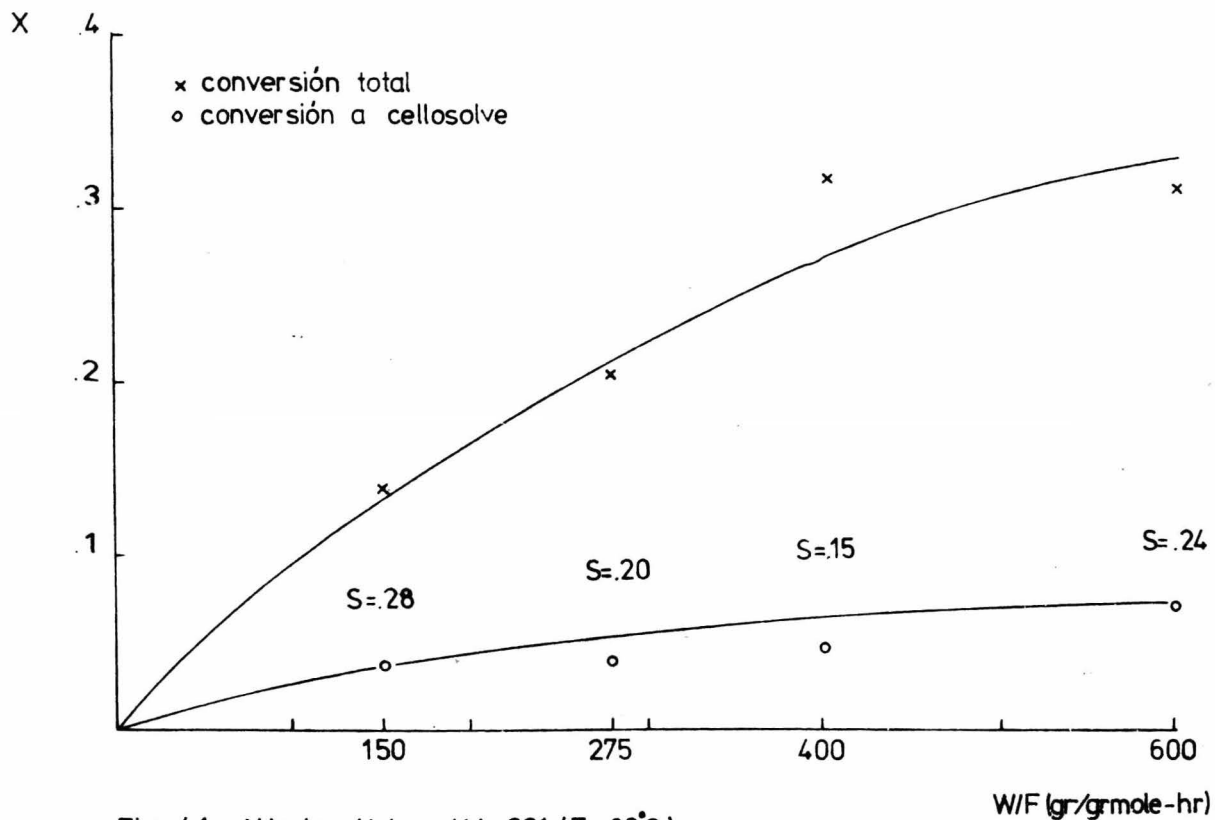


Fig. 4.1. Alúmina Kaiser KA-201 (T=80°C).

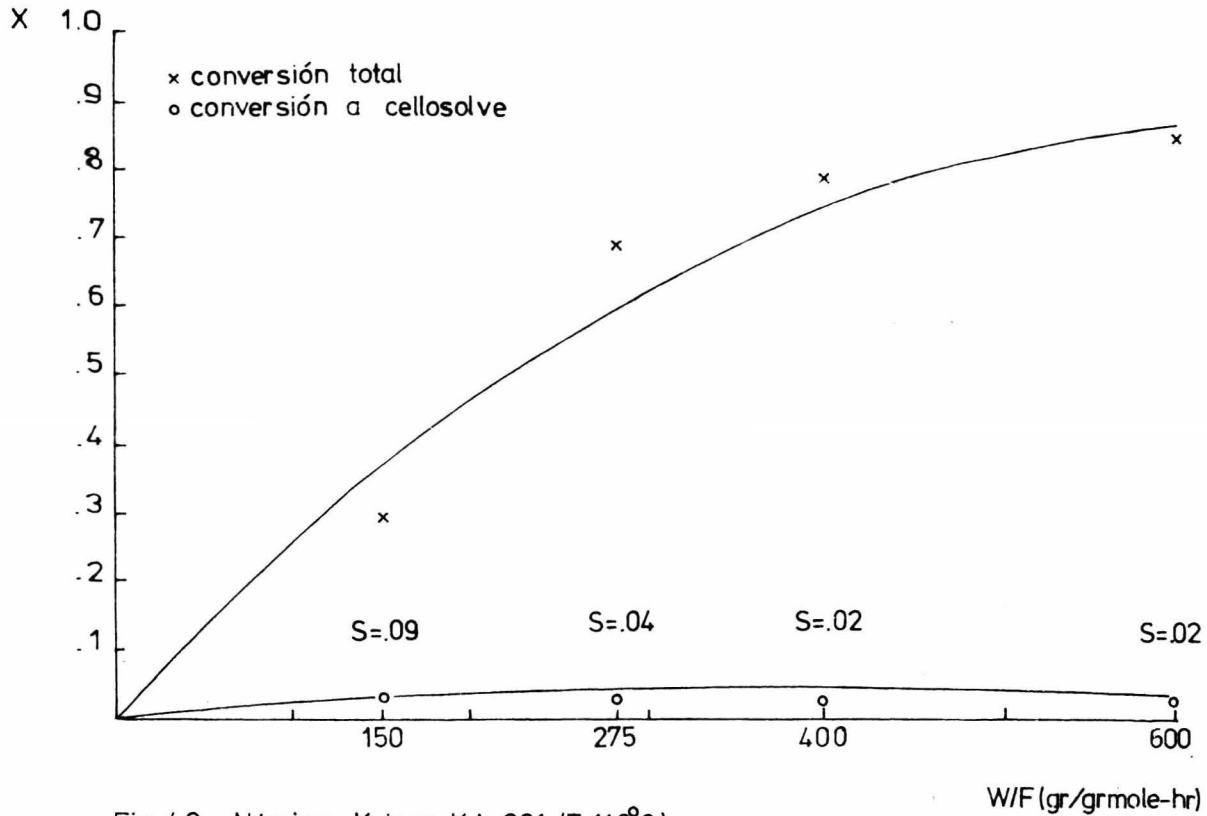


Fig.4.2. Alúmina Kaiser KA-201 (T=110°C).

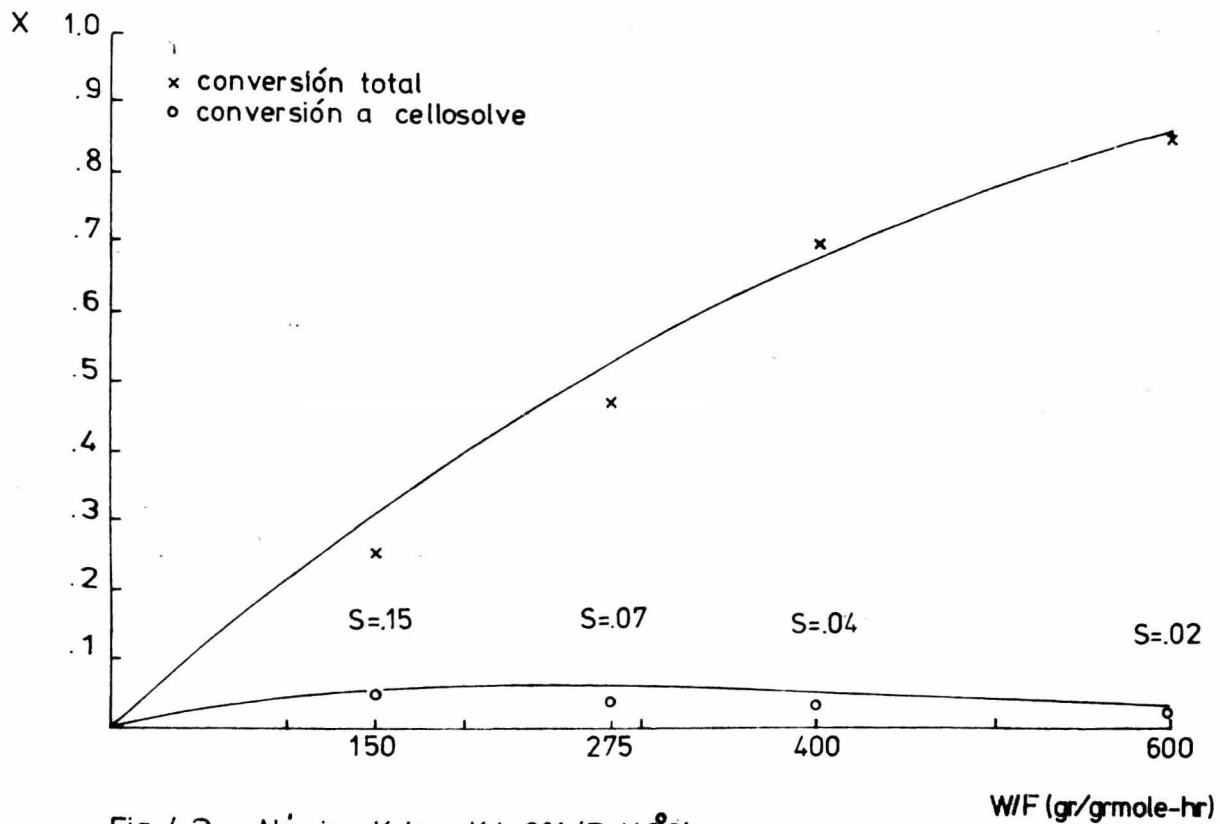


Fig. 4.3. Alúmina Kaiser KA-201 ($T=140^{\circ}\text{C}$).

Empleando este catalizador se alcanzó la mayor selectividad en todo el estudio ($S = 0.282$), definida como la relación entre la conversión hacia cellosolve y la conversión total de óxido de etileno. Esta selectividad se obtuvo a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $W/F = 150\text{ gr cat/ grmole-hr}$ y corresponde a una conversión total de 14.12% y una conversión hacia cellosolve de 3.98% , sin embargo, este valor es menor al logrado en la experiencia catalítica homogénea ($S = 0.36$) al trabajar con una relación estequiométrica de reactivos, según se observa en la Fig. (1.1).

Como se ve en la Fig. (4.1), gráfica a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la selectividad disminuye a medida que aumenta el W/F , lo que puede verse también en las Fig. (4.2) y (4.3), gráficas a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. En estas gráficas, las máximas selectividades alcanzadas fueron de 0.09 y 0.15 , correspondientes a un $W/F = 150\text{ grcat/grmole-hr}$, que fué el menor W/F de trabajo. La deshidratación alcohólica comenzó a partir de los $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 400\text{ gr cat/grmole-hr}$ y se fué pronunciando al aumentar W/F y T . Conforme se incrementaba la temperatura, la conversión total sufría un aumento y la selectividad hacia el éter etílico del etilenglicol disminuía. Comparando los resultados a $W/F = 600\text{ gr cat/grmole-hr}$ ($F = 10\text{ ml/min}$) a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ con los obtenidos en las corridas realizadas en ausencia de catalizador a esas mismas temperaturas, Fig. (4.14), se observa que este catalizador aumentó la velocidad de reacción, pero redujo la selectividad.

El condensado recibido en el primer matraz presentó un aspecto pastoso, lo que no ocurrió con los demás catalizadores empleados. Este hecho resalta la presencia de éteres de un alto peso molecular en la corriente de productos. La formación de estos éteres fué favorecida por la Alúmina Kaiser debido al menor tamaño de sus poros, lo cual se tradujo en una mayor resistencia a la difusión interna de los productos. Mediciones del área superficial de la Alúmina Kaiser después de la reacción mostraron una notable disminución en su valor; esto es debido a la oclusión de los poros del catalizador, originada por el asentamiento de éteres superiores. En el apéndice C, las tablas (C.1), (C.2) y (C.3) señalan los resultados obtenidos.

IV.2. Amberlyst-15.

Con este catalizador se realizaron corridas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, mostrando en ambas temperaturas una alta capacidad para deshidratar el alcohol etílico en todo el intervalo de W/F de trabajo. Las selectividades máximas alcanzadas fueron de 0.17 (a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) y 0.06 (a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) que corresponden a W/F de 212 y $519\text{ gr cat/grmole-hr}$, el valor a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ posiblemente sea erróneo y a un

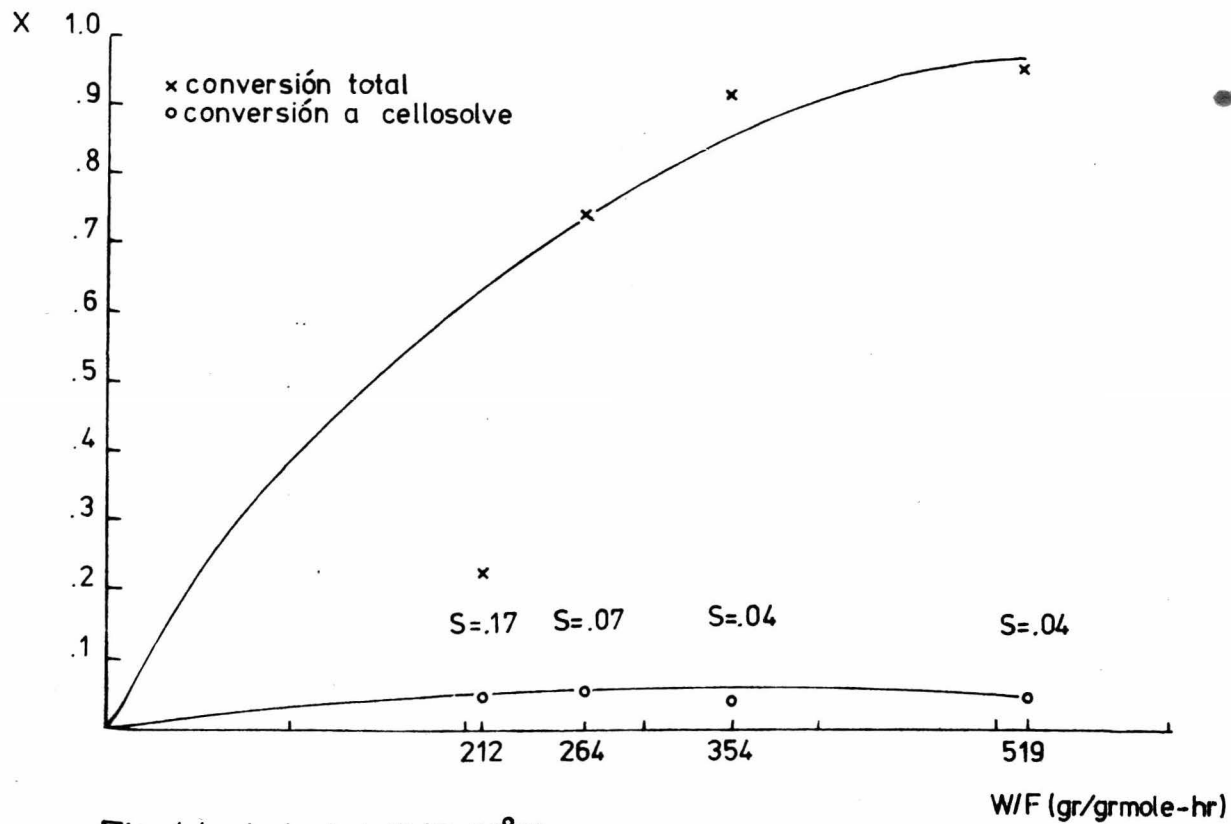


Fig. 4.4. Amberlyst-15 (T=60°C).

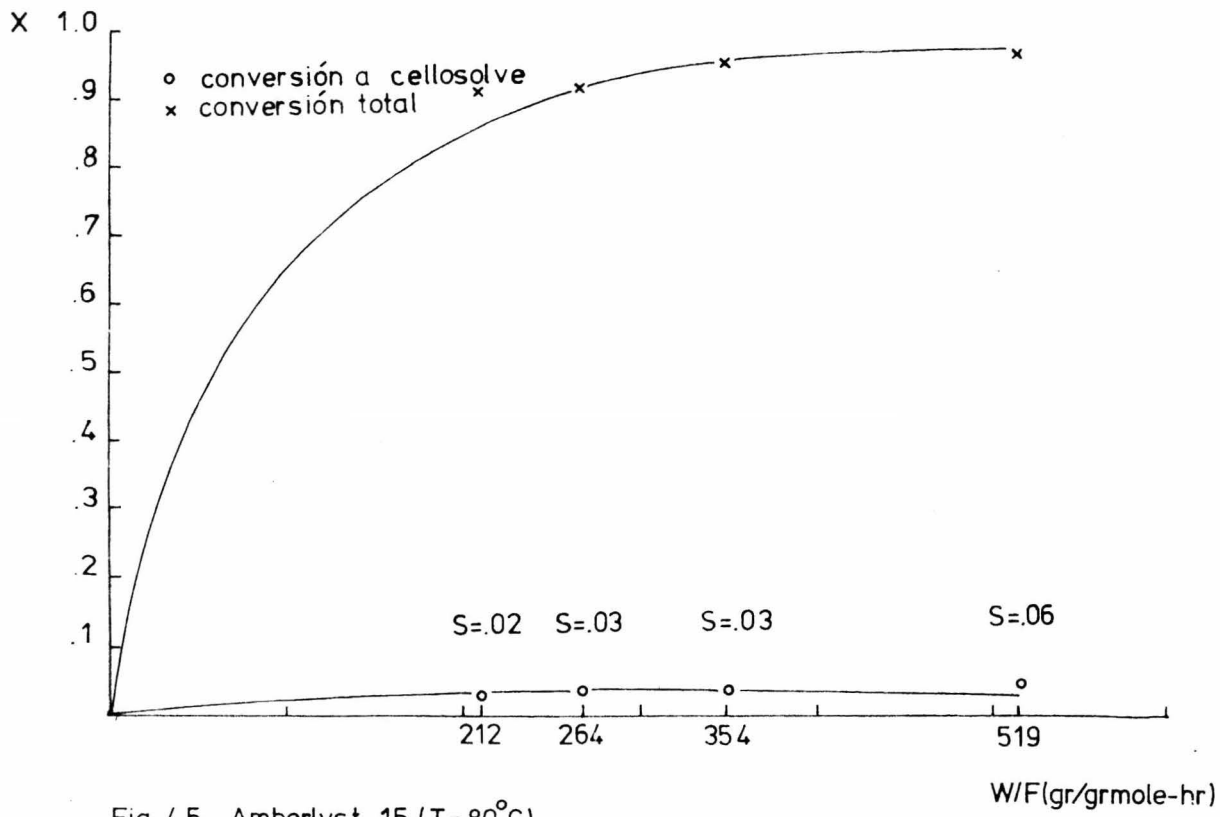


Fig. 4.5 . Amberlyst -15 (T=80°C).

$W/F = 212$ gr cat/grmole-hr se obtenga una selectividad mayor, sin embargo, la alta deshidratación a 80°C impidió realizar las determinaciones con mayor exactitud. En todo caso, las selectividades obtenidas son sensiblemente menores a las de la experiencia homogénea y a las de la Alúmina Kaiser.

Tamaño pastilla (mm)	W Masa catalizador (gr)	F Gasto óxido etileno (ml/min)	W/F (gr cat/grmole-hr)
$d = 0.841-0.297$	10.15	25	212
		20	26 ^A
		15	359
		10	519

Tabla 4.2. Condiciones de trabajo para la Amberlyst-15.

Comparando las Fig. (4.4) y (4.5), en donde las selectividades a $W/F = 519$ gr cat/grmole-hr ($F = 10$ ml/min) son 0.04 (a 60°C) y 0.06 (a 80°C) con los valores hallados en las corridas realizadas en ausencia de catalizador: 0.076 (a 100°C), Fig. 4.14), se observa que este catalizador disminuyó la selectividad en el sistema. Así mismo puede verse que el uso de la resina Amberlyst-15 aumentó la velocidad de reacción apreciablemente. En el apéndice C, las tablas (C.4) y (C.5) indican los resultados logrados.

IV.3. Amberlite R-120.

Tamaño pastilla (mm)	W Masa catalizador (gr)	F Gasto óxido etileno (ml/min)	W/F (gr cat/grmole-hr)
$d = 0.841-0.297$	14.6	20	380
		17.5	435
		15	505
		10	760

Tabla 4.3. Condiciones de trabajo para la Amberlite R-120.

Empleando esta resina se realizaron corridas a 80°C y 120°C . A partir de $W/F = 505$ gr cat/grmole-hr a $T = 120^\circ\text{C}$ el alcohol comenzó a deshidratarse. Las selectividades máximas alcanzadas fueron de 0.11 (a 80°C) y 0.07 (a 120°C), ambas obtenidas en el menor W/F de trabajo: 380 gr cat/grmole-hr. A medida que el W/F se incrementa, la selectividad disminuye, esto se puede ver claramente en las Fig. (4.6) y (4.7); se aprecia que cuando la conversión total de óxido de etileno aumenta logarítmicamente con W/F , la conversión ha

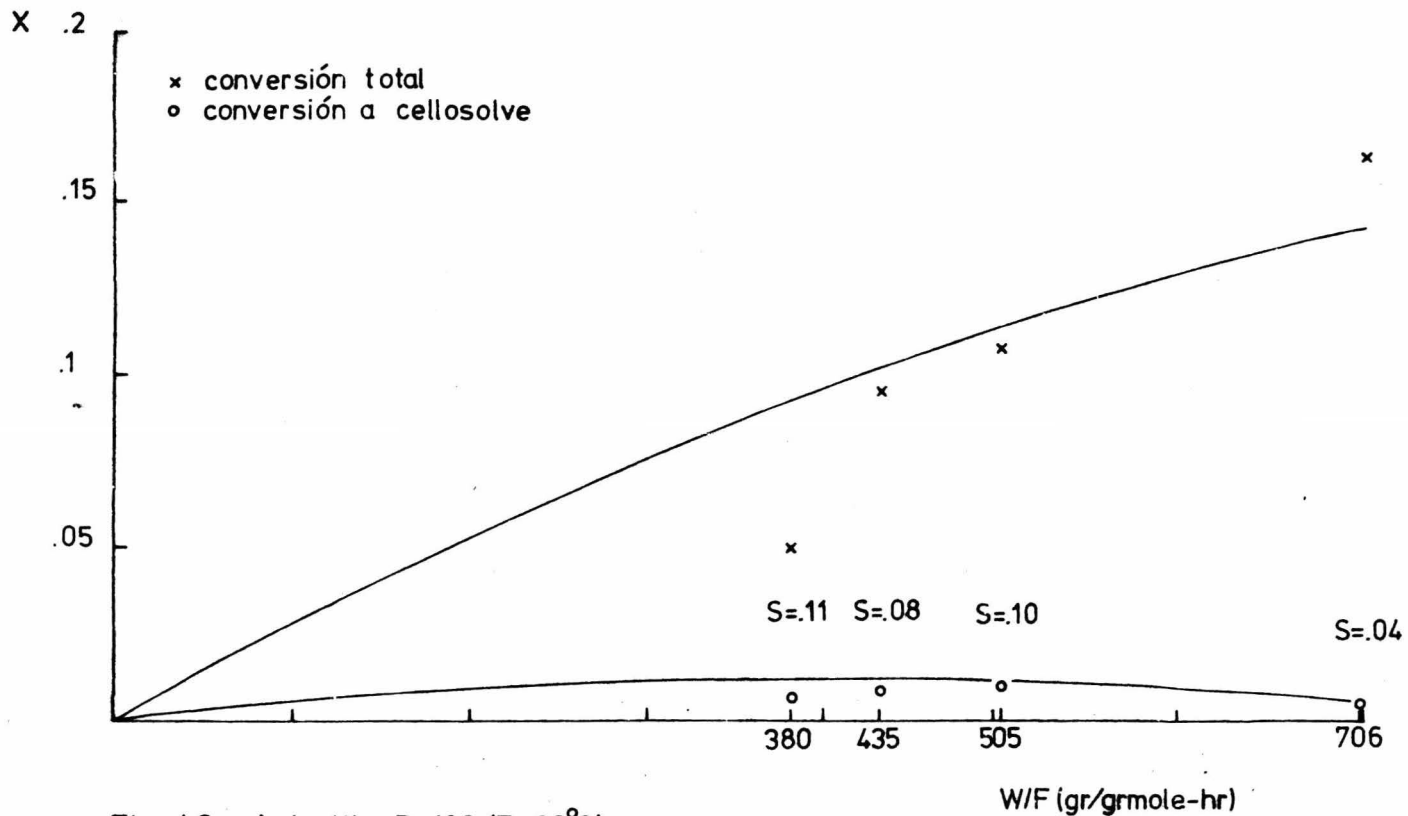


Fig. 4.6 . Amberlite R-120 (T=80°C).

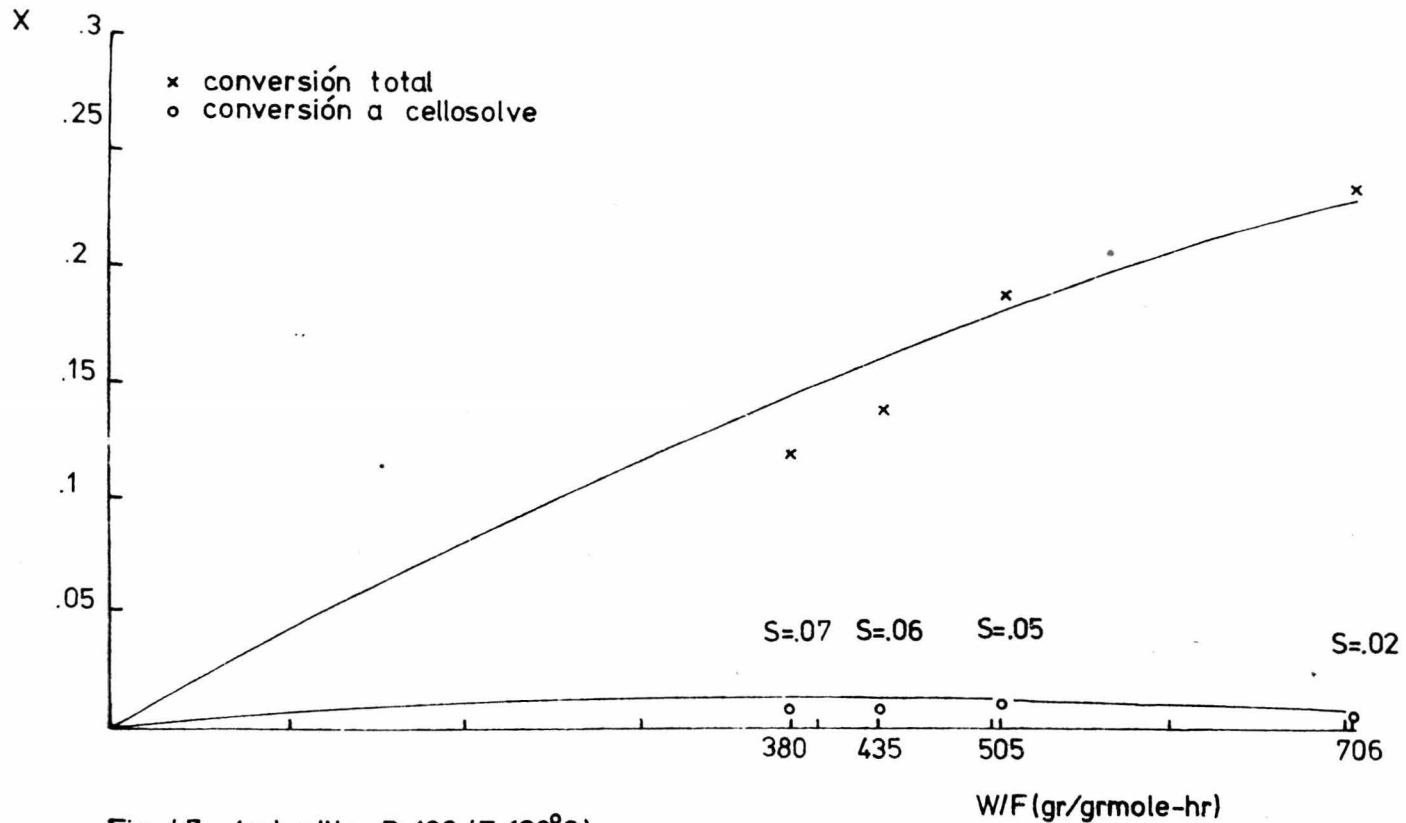


Fig. 4.7. Amberlite R-120 (T=120°C).

cia cellosolve permanece casi constante, alcanzando su valor máximo entre 435 y 505 gr cat/grmole-hr, valor después del cual la conversión disminuye. En este catalizador las selectividades logradas son también menores a las de la experiencia homogénea y a las de la Alúmina Kaiser.

Observando las Fig. (4.6) y (4.7), en las que las selectividades a $W/F = 760$ gr cat/grmole-hr ($F = 10$ ml/min) son de 0.04 (a 80°C) y 0.02 (a 120°C) y comparando estos resultados con los obtenidos en las corridas realizadas en ausencia de catalizador: 0.076 (a 100°C) y 0.0521 (a 140°C) se aprecia que este catalizador aumenta la velocidad de reacción, pero disminuye la selectividad del sistema. En el apéndice C, las tablas (C.6) y (C.7) muestran los resultados obtenidos.

IV.4. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel).

Con este catalizador se trabajó a 80°C , 120°C y 160°C , las gráficas a estas temperaturas aparecen en las Fig. (4.8), (4.9) y (4.10). En todo el intervalo de temperatura no se registró deshidratación del alcohol etílico. Las selectividades máximas logradas fueron de 0.22 (a 80°C), punto que se sale del perfil de conversiones para dicha temperatura, 0.016 (a 120°C) y 0.016 (a 160°C) que corresponden a W/F de 176, 235 y 704 gr cat/grmole-hr respectivamente; en los dos primeros casos el W/F es el menor de trabajo, mientras que en el tercero el alto valor de la selectividad al W/F señalado se debe probablemente a un error en la determinación de este punto. El comportamiento general de las curvas es similar al descrito para los catalizadores anteriores. La sílice mostró igualmente ser más pobre en actividad y selectividad hacia cellosolve que la Alúmina Kaiser.

Tamaño pastilla (mm)	W Masa catalizador (gr)	F Gasto Oxido etileno (ml/min)	W/F (gr cat/grmole-hr)
d = 1.00-0.841	6.76	20	176
		15	235
		10	352
		7.5	470
		5	704

Tabla 4.4. Condiciones de trabajo para la Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel).

Comparando los valores logrados a $W/F = 352$ gr cat/grmole-hr ($F = 10$ ml/min): 0.05 (a 80°C), 0.011 (a 120°C) y 0.009 (a 160°C) con los encontrados en las corridas realizadas en ausencia de catalizador: 0.076 (a 100°C), 0.0521 (a 140°C) y 0.018 (a 160°C), Fig. (4.14), se puede concluir que

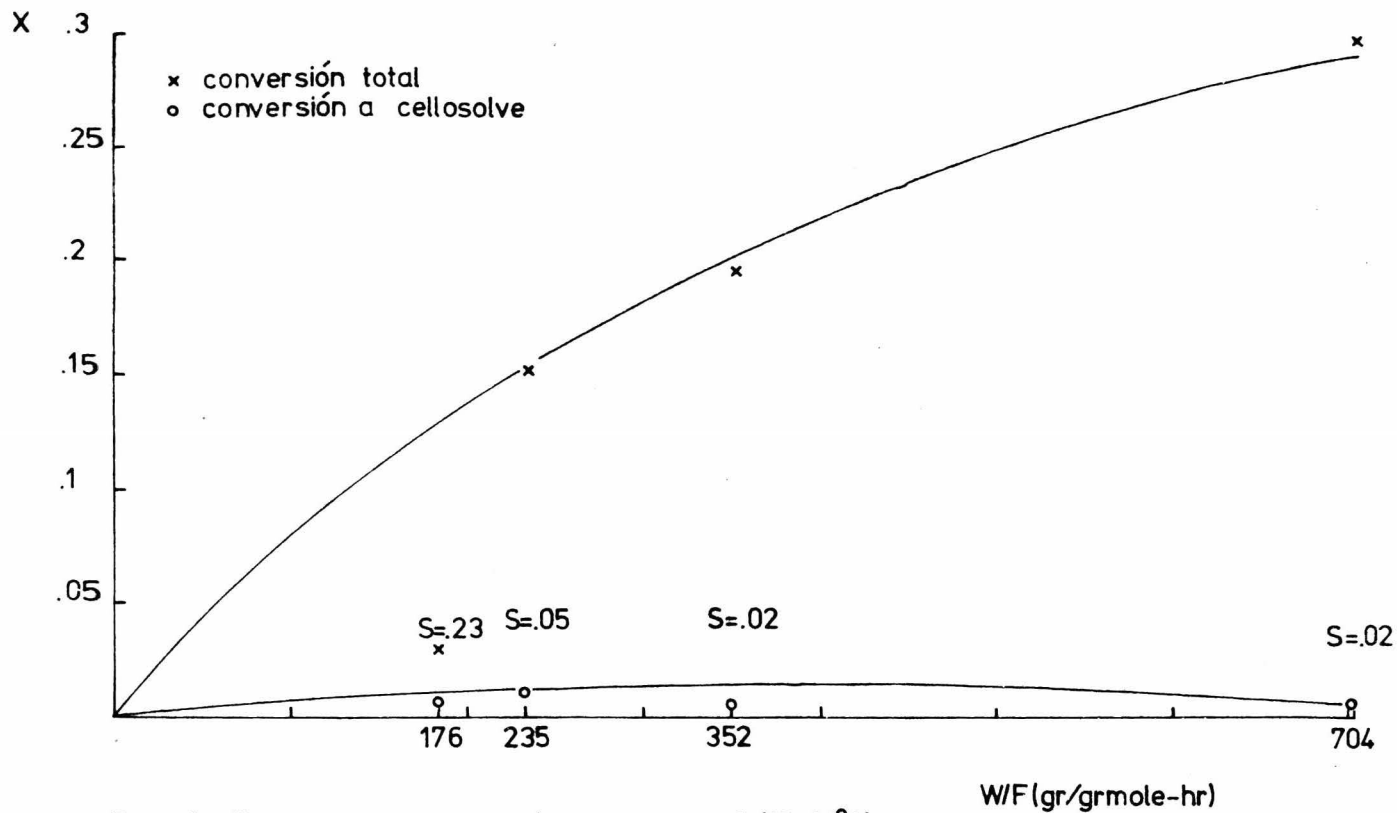


Fig.4.8. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T=80°C).

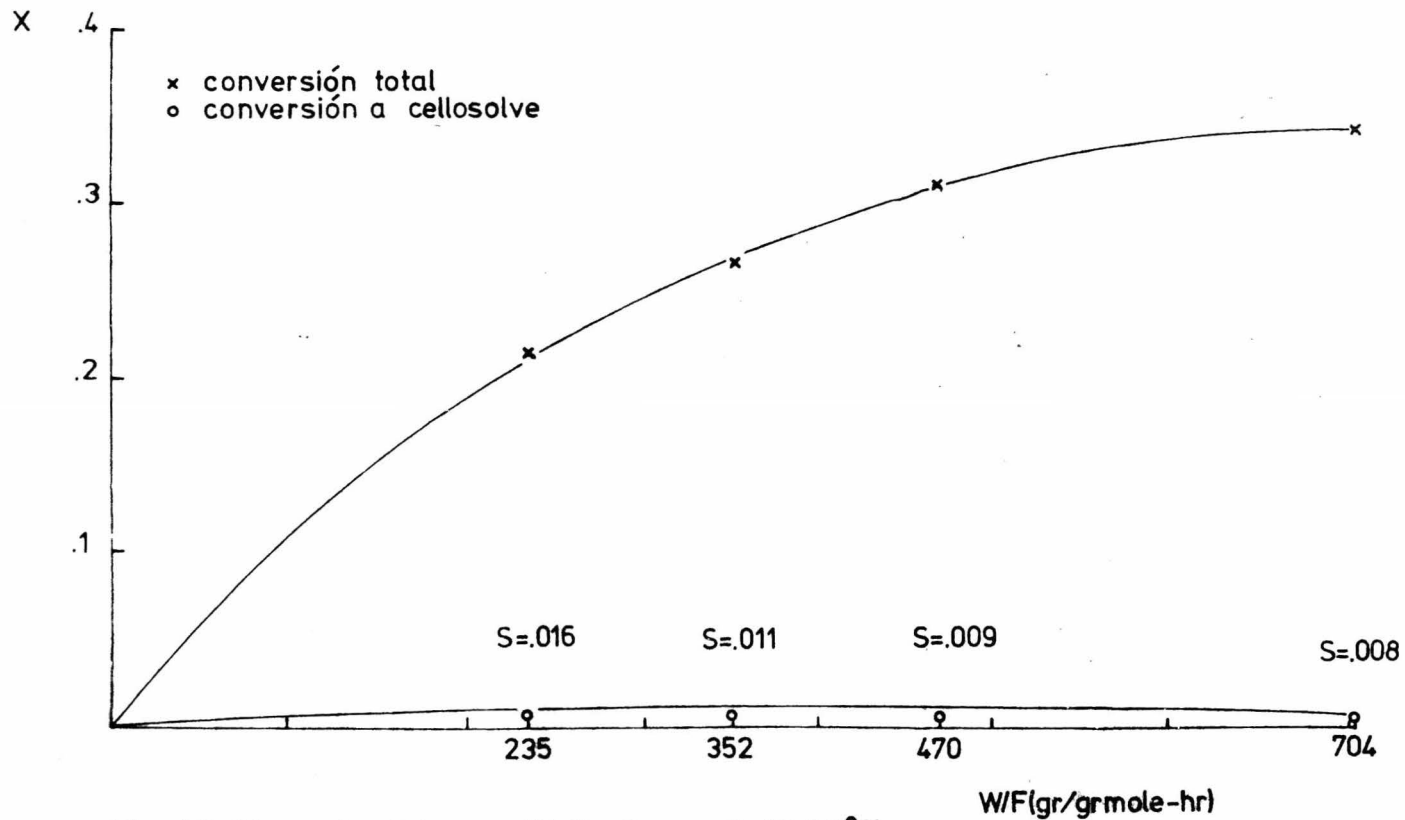


Fig. 4.9. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) ($T=120^{\circ}\text{C}$).

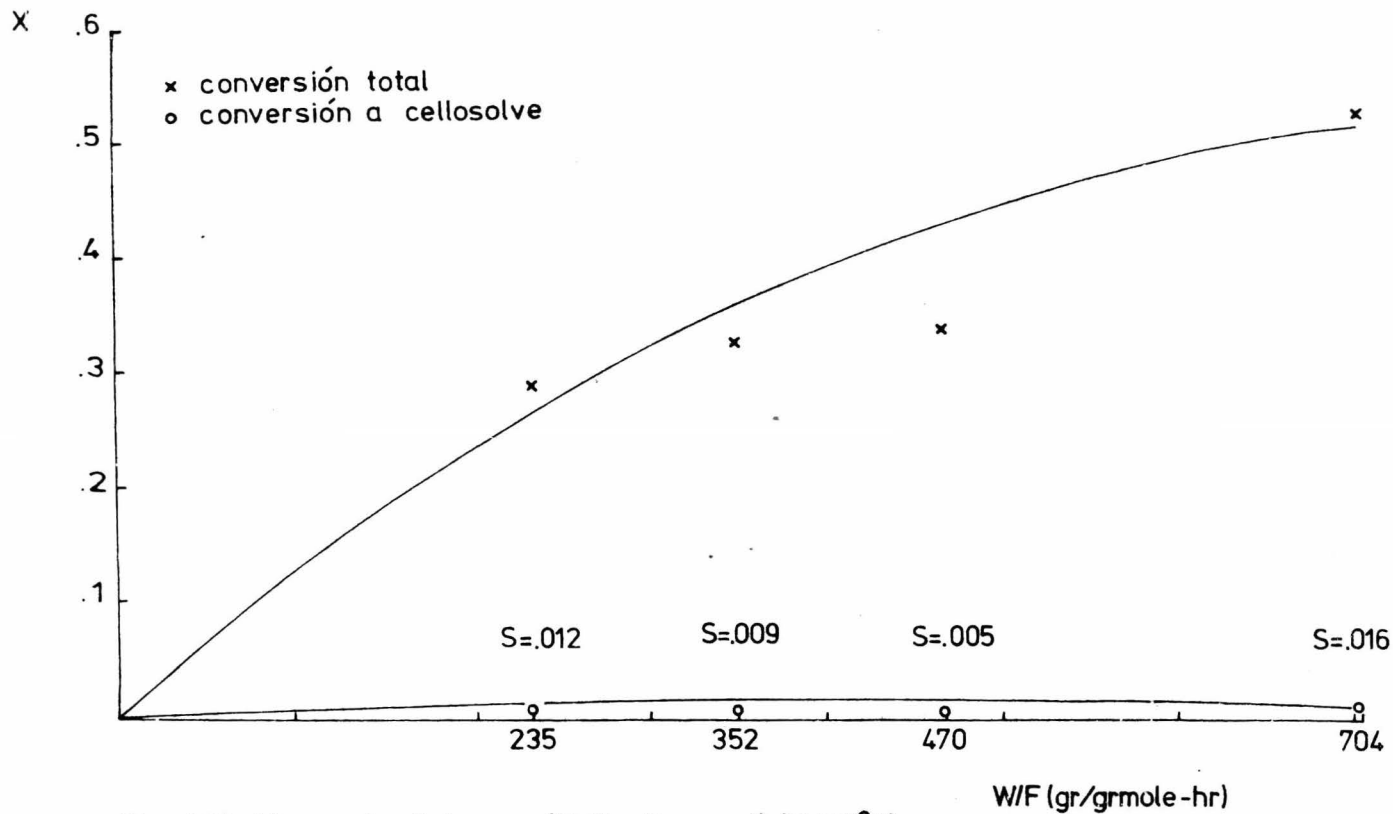


Fig. 4.10 .Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T=160°C).

la sílice, de igual forma que los catalizadores anteriores, llevó a un amento en la velocidad de reacción con un decremento en la selectividad global del sistema. En el apéndice C, las tablas (C.8), (C.9) y (C.10) muestran los resultados obtenidos.

IV.5. Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido.

Con la sílice tratada por vía ácida se trabajó a 80 °C y 120 °C: Fig. (4.11) y (4.12). En ambas experiencias no hubo deshidratación alcohólica. A 80 °C se obtuvo una selectividad máxima de 0.022 correspondiente a un W/F = 284 gr cat/grmole-hr, en esta determinación el valor de la conversión total está por debajo de la curva, lo que sugiere que a 189 gr cat/grmole-hr se debe obtener la selectividad máxima (S = 0.0189). A 120 °C se encontró una selectividad máxima de 0.0126 para W/F = 189 gr cat/grmole-hr. A medida que aumenta el W/F disminuye la selectividad, siguiendo las curvas el mismo perfil que en los demás catalizadores empleados.

Tamaño pastilla (mm)	W Masa catalizador (gr)	F Gasto óxido etileno (ml/min)	W/F (gr cat/grmole-hr)
d = 1.00-0.841	5.46	15	189
		10	284
		7.5	379
		5	568

Tabla 4.5. Condiciones de trabajo para la tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido.

En el tratamiento ácido se logró un aumento en la velocidad de reacción con respecto a la sílice sin tratar; este aumento se tradujo en una mayor conversión total del óxido de etileno, permaneciendo casi constante la conversión hacia cellosolve, de ahí las bajas selectividades determinadas. Estos resultados son visiblemente inferiores a los obtenidos en la experiencia con Alúmina Kaiser.

Comparando las selectividades a W/F = 284 gr cat/grmole-hr (F = 10 ml/min): 0.0222 (a 80 °C) y 0.0088 (a 120 °C), con las obtenidas en ausencia de catalizador: 0.076 (a 100 °C) y 0.0521 (a 140 °C), las primeras resultan notablemente inferiores. En el apéndice C, tablas (C.11) y (C.12) se muestran los resultados obtenidos.

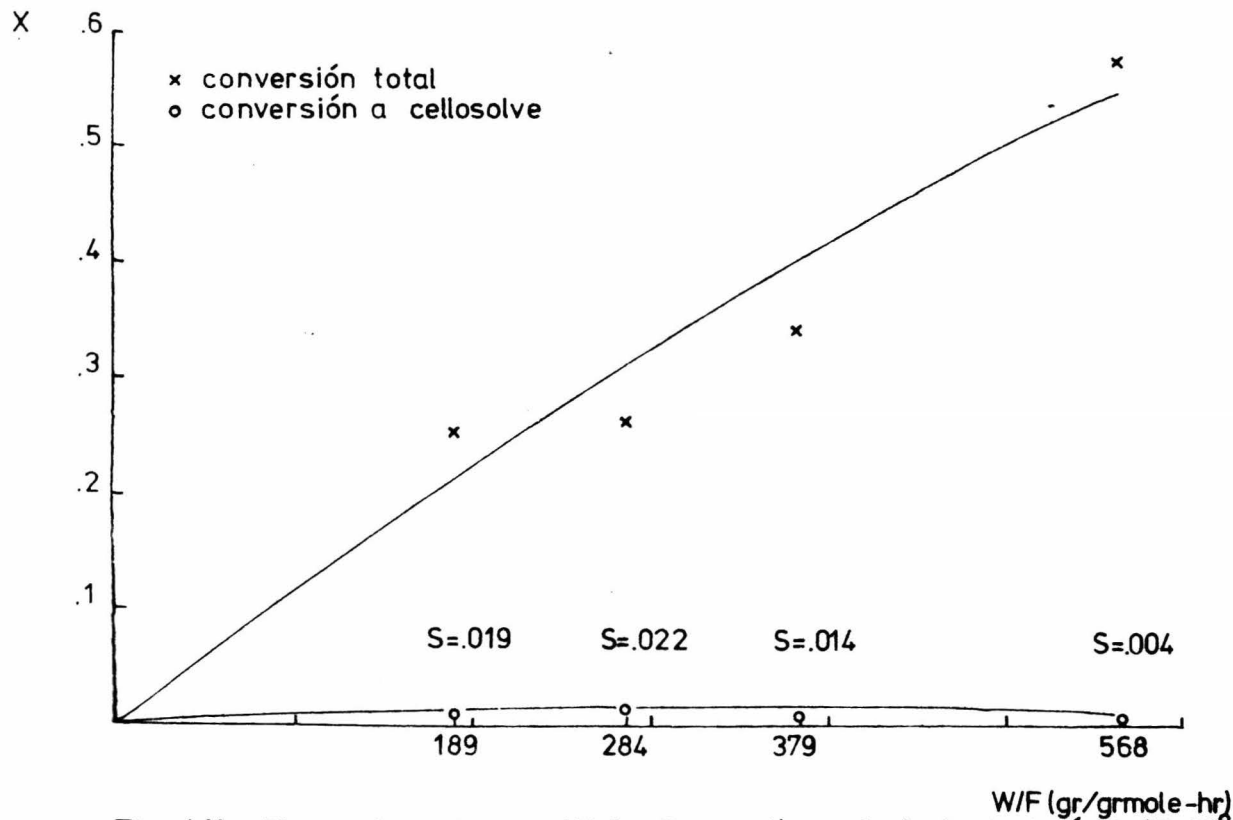


Fig. 4.11 . Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido (T=80°C).

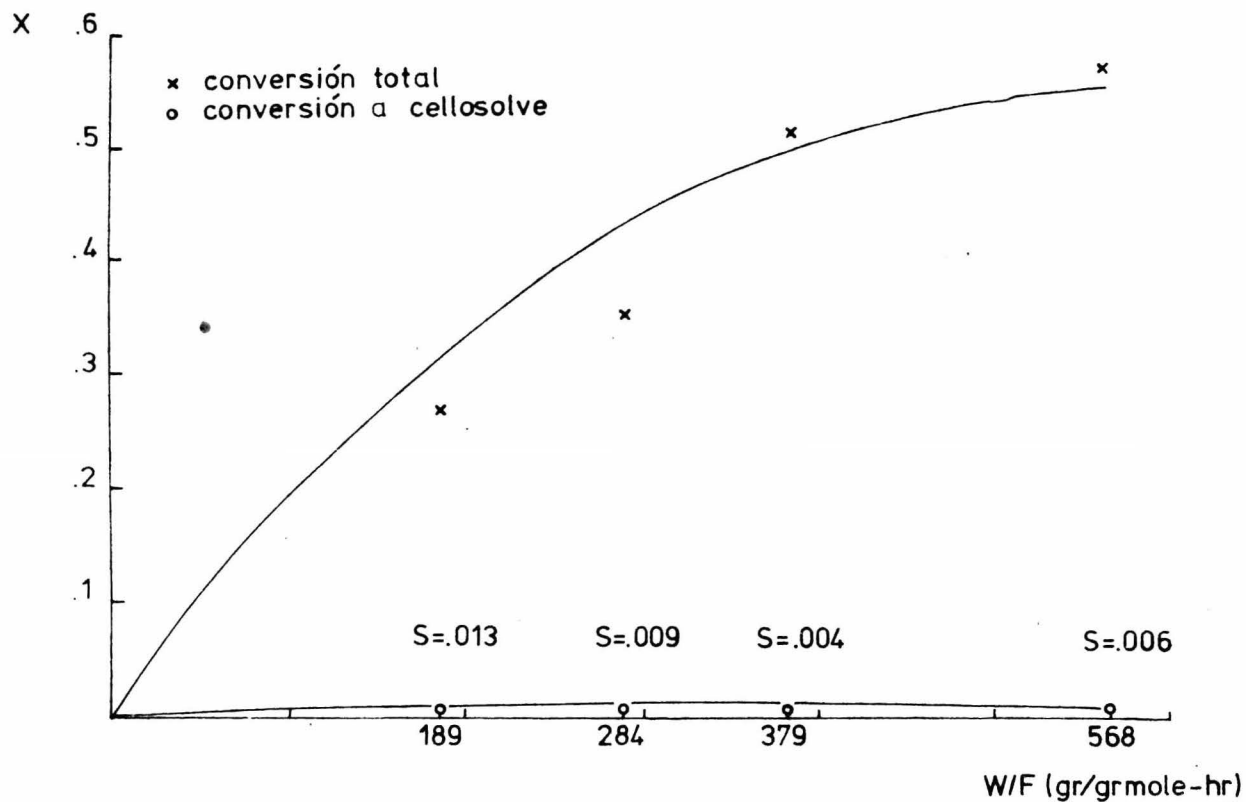


Fig. 4.12 . Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido ($T=120^{\circ}\text{C}$).

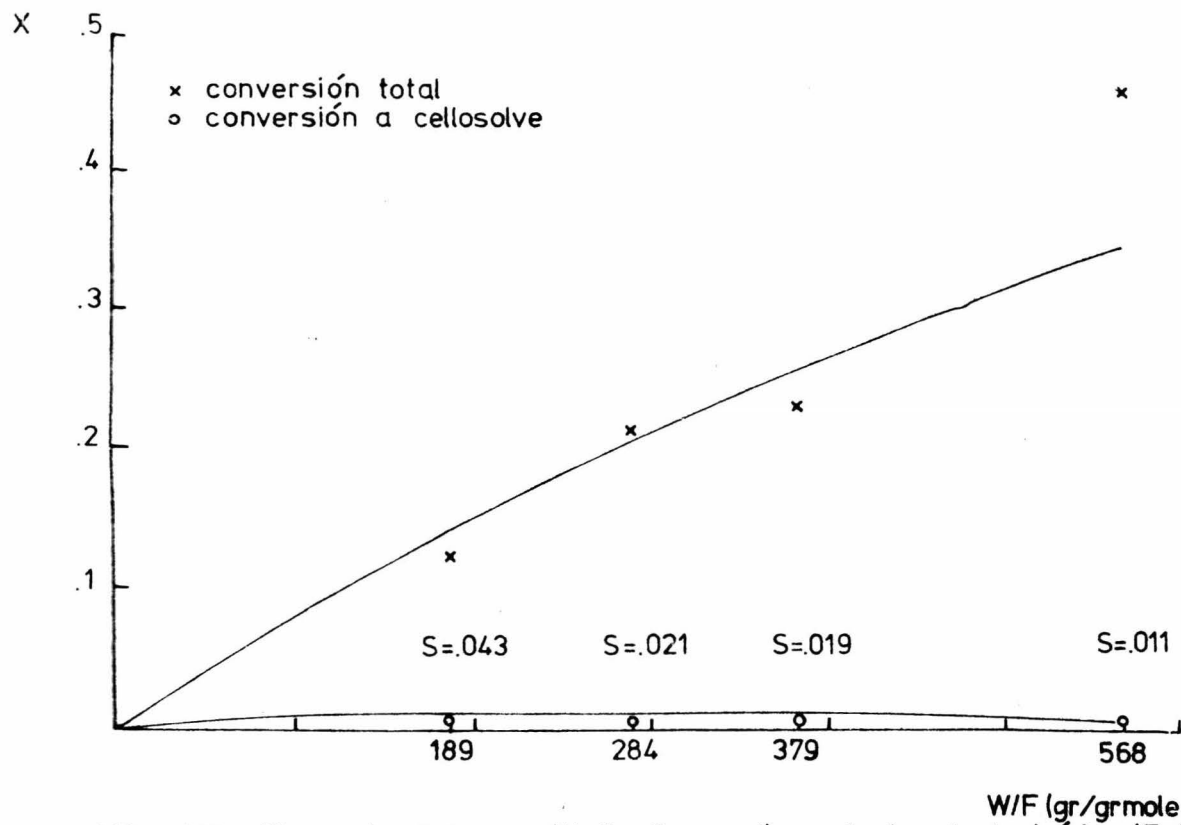


Fig. 4.13 . Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento b3sico (T=80°C).

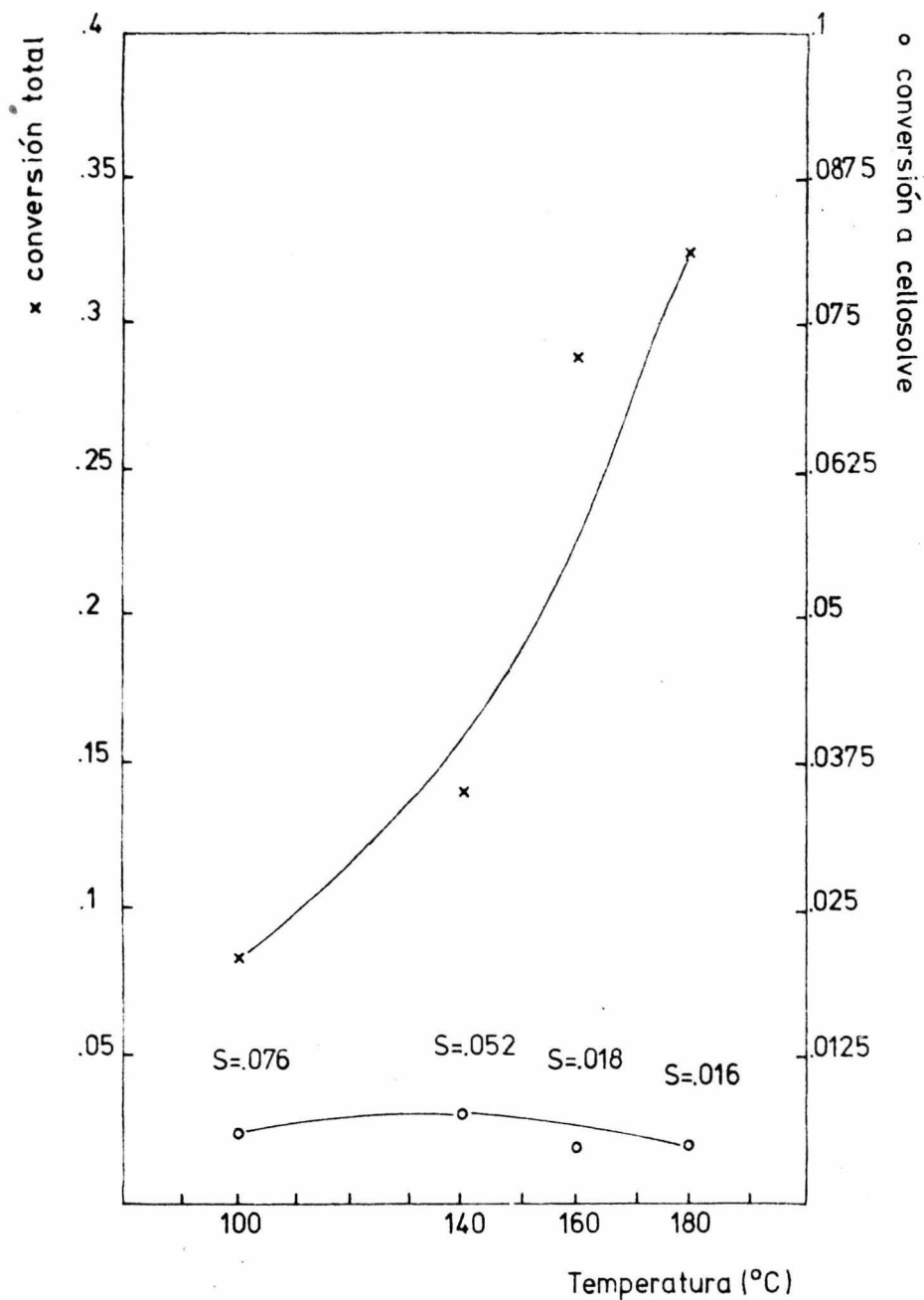


Fig. 4.14. Efecto de la temperatura en ausencia de catalizador ($F=10\text{ml/min}$).

CONCLUSIONES

Las conclusiones que pueden desprenderse de los resultados obtenidos son las siguientes:

Los catalizadores sólidos empleados aumentan la velocidad de reacción. Este aumento se manifiesta en una alta conversión del óxido de etileno comparada con la obtenida en ausencia de catalizador y con la obtenida en fase líquida. Por el contrario, la selectividad en ningún caso fue superior a la lograda durante la reacción en fase líquida en presencia de ácido sulfúrico. Al aumentar la temperatura este efecto es más marcado, alcanzándose valores cada vez menores.

Cabe señalar que los valores de la selectividad se muestran en relación inversa a los de W/F, a todas las temperaturas a las que se operó. Esto puede deberse a que desde el inicio de la reacción la velocidad de desaparición de óxido de etileno es superior a la velocidad de aparición del éter etílico del etilenglicol.

Los catalizadores con gran área superficial -estructura altamente poro

sa- favorecen la formación de Éteres de alto peso molecular debido a los problemas de difusión interna que presentan. Es preferible entonces, utilizar catalizadores de baja area superficial.

Los catalizadores sólidos sometidos a tratamiento ácido por el método descrito aumentan su actividad con respecto a los no-tratados, pero este aumento va acompañado por un decremento en la selectividad del sistema hacia el cellosolve.

Los catalizadores sometidos a tratamiento básico ven también aumentada su actividad con respecto al catalizador no-tratado, y esta actividad es menor a la obtenida con el catalizador con tratamiento ácido. Su selectividad, sin embargo, es mayor a la del caso ácido, pero inferior a la lograda mediante el catalizador no-tratado.

La reacción entre óxido de etileno y alcohol etílico en fase gas a una presión de 586 mm Hg, con alimentación estequiométrica de reactivos, debe realizarse a temperaturas menores a 100 °C, según se observa al comparar los resultados obtenidos en la experiencia heterogen-a con los logrados en ausencia de catalizador.

Como la Alúmina Kaiser KA-201 fué el catalizador que presento una mejor selectividad, se sugiere el empleo de una alúmina con poros más grandes, pero con características similares de acidez en sus centros activos. Especial atención se debe tener con el area y la estructura porosa de los catalizadores a usar.

Debido a las altas actividades mostradas por los catalizadores sólidos empleados en el proceso continuo de producción de cellosolve, un futuro estudio debiera contemplar la posibilidad de partir de una relación de alimentación en exceso de alcohol etílico, con el fin de aprovechar esta alta actividad en un proceso continuo.

APENDICES

APENDICE A. Calibración de los manómetros empleados.

El método seguido para corregir por viscosidad los gastos para el óxido de etileno fue el siguiente:

Suponiendo flujo laminar através del capilar y aplicando la ecuación de Poiseulle, la caída de presión en el capilar esta dada por:

$$\Delta P = \frac{32 \ell \mu Q}{g_c d^2 A_c} \quad (A.1)$$

donde: ΔP = Caída de presión através del capilar.

ℓ = Longitud del capilar.

d = Diametro del capilar.

A_c = Area transversal del capilar.

Q = Gasto volumétrico del fluido.

g_c = Consiante de dimensionamiento.

μ = Viscosidad del fluido.

Iguando las caídas de presión através del capilar para nitrógeno y óxido de etileno, se tiene que:

$$Q_{Ox} = Q_{N_2} \frac{\mu_{N_2}}{\mu_{Ox}} \quad (A.2)$$

Considerando comportamiento ideal de los gases la densidad volumétrica sera la misma para ambos y el flujo de óxido de etileno en unidades de ml/min sera:

$$F_{Ox} = F_{N_2} \frac{\mu_{N_2}}{\mu_{Ox}} \quad (A.3)$$

Sustituyendo los valores de viscosidades a 20 °C: $\mu_{Ox} = 93 \mu p$, $\mu_{N_2} = 177 \mu p$ en la ecuación (A.3):

$$F_{Ox} = F_{N_2} (1.9) \quad (A.4)$$

Con esta relación fueron corregidos los flujos para el óxido de etileno, construyendose la gráfica de calibración que aparece a continuación.

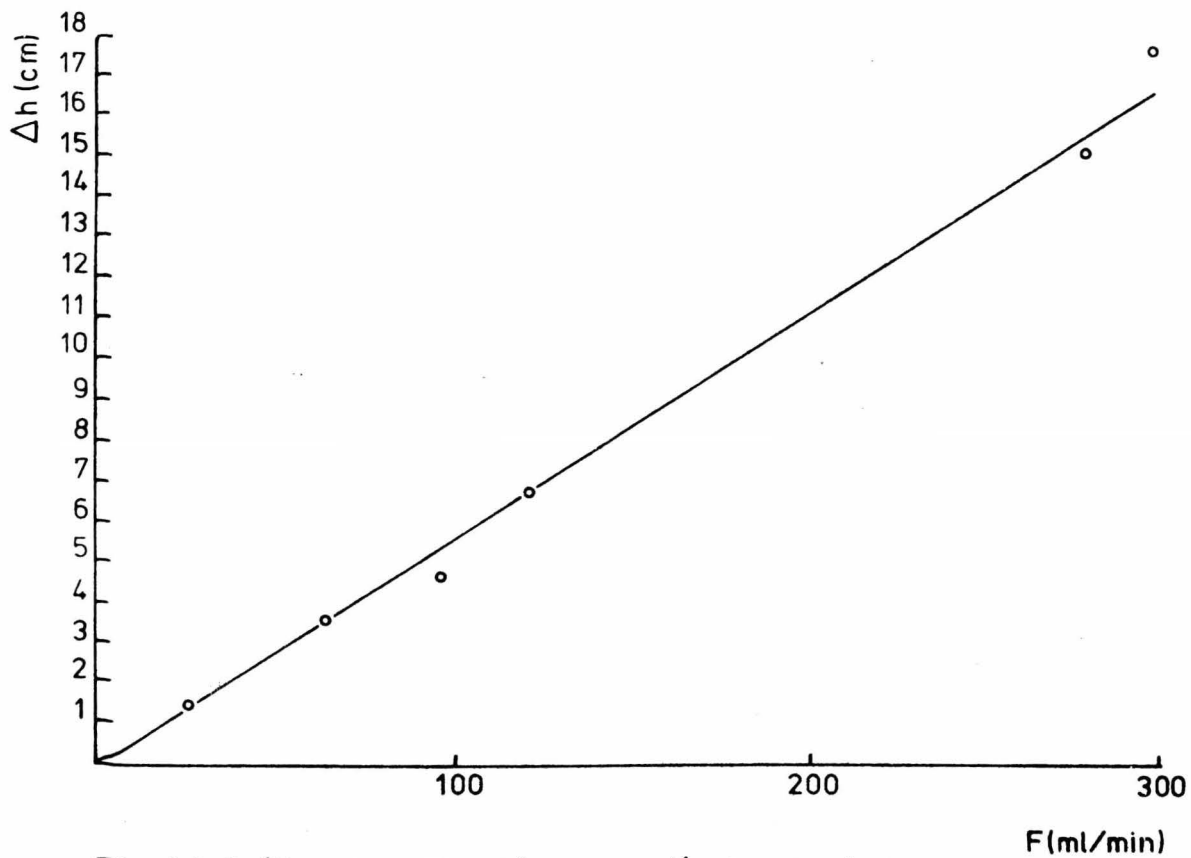


Fig. A.1 .Gráfica de calibración del manómetro de óxido de etileno.

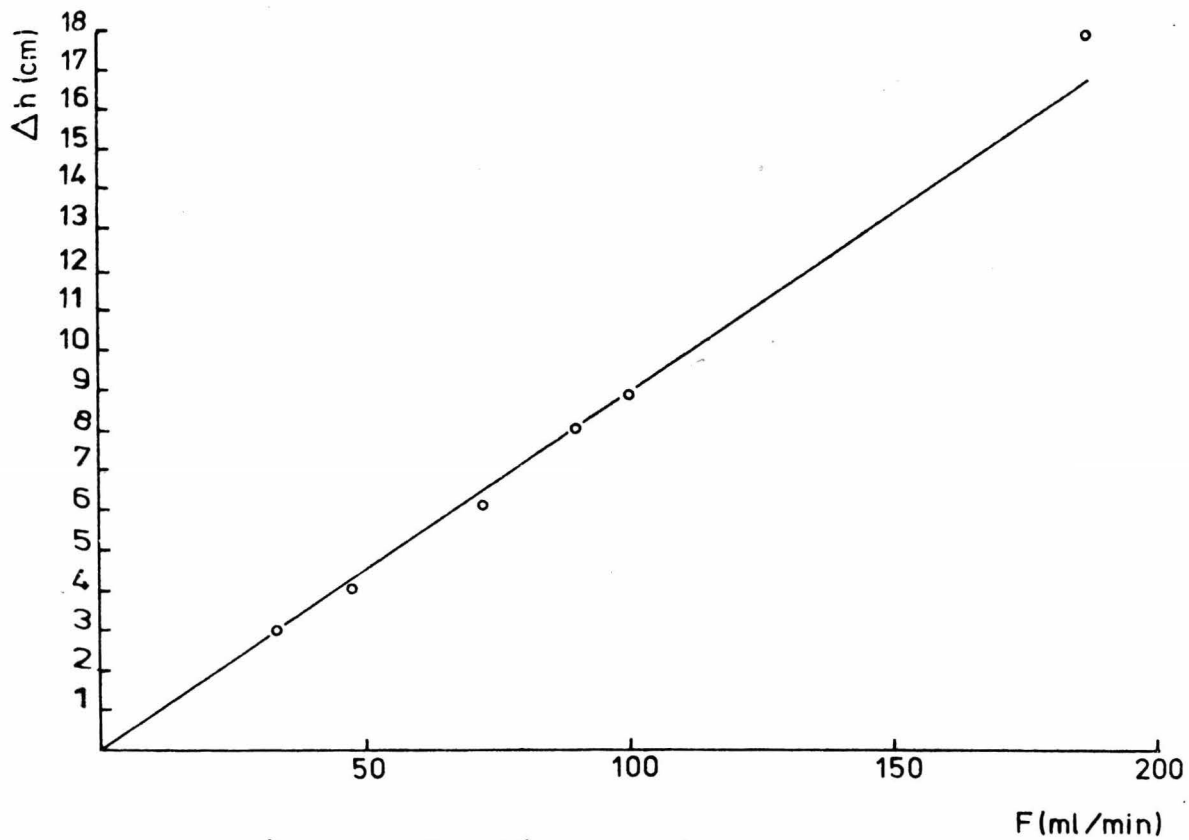


Fig. A.2. Gráfica de calibración del manómetro de nitrógeno.

C
C
C APENDICE B. Listado del programa de computación.

C -- NOMENCLATURA EMPLEADA

C A= AREA PROMEDIO

C PM= PESO MOLECULAR

C AM= AREA CORREGIDA

C FR= FACTOR DE RESPUESTA

C GM= NUMERO DE MOLES

C FM= FRACCION MOLE

C WF= W/F

C ALFA= RELACION DE ALIMENTACION

C X1= CONVERSION EN LA PRIMERA REACCION

C X2= CONVERSION EN LA SEGUNDA REACCION

C XTOT= CONVERSION TOTAL

C XEG= CONVERSION HACIA EL ETER ETILICO DEL ETILEN GLICOL

C XDG= CONVERSION HACIA EL ETER ETILICO DEL DIETILEN GLICOL

C SELE= SELECTIVIDAD HACIA EL ETER ETILICO DEL ETILEN GLICOL

C --EQUIVALENCIA DE LOS INDICES

C I=1; OXIDO DE ETILENO EN LA CORRIENTE DE ENTRADA

C I=2; ALCOHOL ETILICO EN LA CORRIENTE DE ENTRADA

C I=3; OXIDO DE ETILENO EN LA CORRIENTE DE SALIDA

C I=4; ALCOHOL ETILICO EN LA CORRIENTE DE SALIDA

C I=5; ETER ETILICO DEL ETILEN GLICOL EN LA CORRIENTE DE SALIDA

C --DIMENSIONAMIENTO

C DIMENSION A(4,5), PM(5), AM(5), FR(5), FP(5), GM(5), FM(5), WF(10)

C --LECTURA DE DATOS

C READ (5,1) (PM(I), I=1,5)

C 1 FORMAT (5F10.0)

C READ (5,2) (FR(I), I=1,5)

C 2 FORMAT (5F10.3)

C N=4

C READ (5,3) (WF(M), M=1,N)

C 3 FORMAT (4F10.2)

C READ (5,4) ((A(M,I), I=1,5), M=1,4)

C 4 FORMAT (8F10.2)

C --SELECCION DE W/F

C DO 13 M=1,N

C --CALCULO DE AREAS CORREGIDAS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

C DO 5 I=1,5

C AM(I)=A(M,I)*FR(I)

C 5 CONTINUE

C --CALCULO DE FRACCION EN PESO DE REACTIVOS

C DO 6 I=1,2

C PP(I)=AM(I)/(AM(I)+AM(2))

C --CALCULO DE NUMERO DE MOLES DE REACTIVOS

C GM(I)=FP(I)/PM(I)

C 6 CONTINUE


```

C  -- CALCULO DE FRACCION MOLE DE REACTIVOS
    FM(1)=GM(1)/(GM(1)+GM(2))
    FM(2)=GM(2)/(GM(1)+GM(2))
C
C  -- CALCULO DE LA RELACION DE ALIMENTACION
    ALFA=FM(2)/FM(1)
C
C  -- CALCULO DE FRACCION EN PESO DE PRODUCTOS
    SAP=0.
    DO 7 I=3,5
7  SAP=SAP+AM(I)
    DO 8 I=3,5
    FP(I)=AM(I)/SAP
C
C  -- CALCULO DE NUMERO DE MOLES DE PRODUCTOS
    GM(I)=FP(I)/PM(I)
    8 CONTINUE
C
C  -- CALCULO DE FRACCION MOLE DE PRODUCTOS
    SGM =0.
    DO 9 I=3,5
9  SGM=SGM+GM(I)
    DO 10 I=3,5
    FM(I)=GM(I)/SGM
10 CONTINUE
C
C  -- CALCULO DE X1 Y X2
    C1= 1.-FM(3)
    C2=1.-2.*FM(3)
    C3=1.-(1.+ALFA)*FM(3)
    C4=1.-FM(4)
    C5=(-2.)*FM(4)
    C6=ALFA*(1.+ALFA)*FM(4)
    DETSIS = (C1*C5)-(C2*C4)
    X1 = ((C3*C5)-(C2*C6))/DETSIS
    X2 = ((C1*C6)-(C3*C4))/DETSIS
C
C  -- CALCULO DE CONVERSION TOTAL
    XTOT=X1+X2
C
C  -- CALCULO DE CONVERSION AL ETER ETILICO DEL ETILEN GLICOL
    XEG=X1*X2
C
C  -- CALCULO DE CONVERSION AL ETER ETILICO DEL DIETILEN GLICOL
    XDG=X2
C
C  -- SELECTIVIDAD HACIA EL ETER ETILICO DEL ETILEN GLICOL
    SELE=XEG/XTOT
C
C  -- IMPRESION DE RESULTADOS
    WRITE (6,11)
11 FORMAT (//,8X,"W/F",5X,"CONV TOTAL",12X,"CONV CELLOSOLVE",10X,"CON
    IV CARBITOL",10X,"SELECTIVIDAD",)
    WRITE (6,12) WF(M),XTOT,XEG,XDG,SELE
12 FORMAT (1X,F10.2,4X,F10.6,13X,F10.6,14X,F10.6,10X,F10.6,/)
13 CONTINUE
    CALL EXIT
    END

```

APENDICE C. Resultados experimentales.

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
150	0.1412	0.0398	0.2820
275	0.2052	0.0410	0.1998
400	0.3228	0.0499	0.1547
600	0.3143	0.0750	0.2386

Tabla C.1. Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
150	0.3011	0.0282	0.0937
275	0.6891	0.0237	0.0397
400	0.7893	0.0127	0.0181
600	0.8474	0.0198	0.0233

Tabla C.2. Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
150	0.2694	0.0403	0.1496
275	0.4866	0.0359	0.0737
400	0.7029	0.0314	0.0447
600	0.8545	0.0139	0.0183

Tabla C. 3. Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
212	0.2273	0.0395	0.1736
264	0.7524	0.0490	0.0651
354	0.9266	0.0361	0.0390
519	0.9544	0.0398	0.0417

Tabla C.4. Resultados para Amberlyst-15 ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
272	0.9046	0.0180	0.0199
264	0.9140	0.0271	0.0297
354	0.9447	0.0249	0.0263
519	0.9638	0.0575	0.0597

Tabla C.5. Resultados para Amberlyst-15 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
380	0.0518	0.0059	0.1136
435	0.0945	0.0076	0.0805
505	0.1071	0.0109	0.0019
706	0.1664	0.0068	0.0408

Tabla C.6. Resultados para Amberlite R-120 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
380	0.1211	0.0085	0.0703
435	0.1402	0.0084	0.0598
505	0.1911	0.0099	0.0517
706	0.2361	0.0065	0.0247

Tabla C.7. Resultados para Amverlite R-120 ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
176	0.0287	0.0065	0.2250
235	0.1535	0.0084	0.0548
352	0.1934	0.0037	0.0191
704	0.2987	0.0051	0.0170

Tabla C.8. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
235	0.2169	0.0034	0.0155
352	0.2659	0.0029	0.0111
470	0.3139	0.0029	0.0093
704	0.3459	0.0026	0.0076

Tabla C.9. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) ($T = 120$ °C).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
235	0.2919	0.0035	0.0121
352	0.3360	0.0030	0.0089
470	0.3437	0.0017	0.0049
704	0.5320	0.0087	0.0164

Tabla C.10. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) ($T = 160$ °C).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
189	0.2572	0.0049	0.0189
284	0.2593	0.0058	0.0222
379	0.3476	0.0050	0.0143
568	0.5834	0.0021	0.0037

Tabla C.11. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido ($T = 80$ °C).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
189	0.2683	0.0034	0.0126
284	0.3524	0.0031	0.0088
379	0.5093	0.0022	0.0042
568	0.5737	0.0036	0.0063

Tabla C.12. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido ($T = 120$ °C).

W/F	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
189	0.1144	0.0049	0.0430
284	0.2105	0.0043	0.0206
379	0.2203	0.0041	0.0185
568	0.4413	0.0047	0.0107

Tabla C.13. Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento básico ($T = 80$ °C).

T	x_{ox}	x_{eg}	S_{eg}
100	0.0839	0.0062	0.0764
140	0.1410	0.0073	0.0521
160	0.2903	0.0053	0.0183
180	0.3255	0.0053	0.0164

Tabla C.14. Resultados en ausencia de catalizador ($F = 10$ ml/min).

APENDICE D. Importaciones del acetato del eter etílico del etilenglicol.⁽¹⁾

ANO	CANTIDAD IMPORTADA (KG)	COSTO TOTAL (\$)	% IMPORTADO A U.S.A.
66	448 414	2 341 507	96.8
67	701 651	3 184 466	79.4
68	923 775	3 939 195	71.6
69	810 450	3 427 457	82.5
70	1 032 402	4 379 235	83.8
71	1 018 853	4 198 566	90.5
72	947 939	3 876 954	93.1

Tabla D.1. Importaciones del acetato de cellosolve.

(1) Datos obtenidos en el departamento de estadística de la Secretaría de Industria y Comercio.

INDICE DE FIGURAS

<i>Fig.</i>		<i>Pag.</i>
1.1	<i>Comparación de los cromatogramas de desorción de etileno y buteno en alúmina.</i>	5
1.1	<i>Efecto de la relación de alimentación.</i>	8
1.2	<i>Efecto del tiempo de residencia.</i>	8
1.3	<i>Efecto de la temperatura.</i>	9
1.4	<i>Efecto de la cantidad de catalizador.</i>	9
1.5	<i>Diagrama de bloques del proceso no-catalítico de Ludwigshafen.</i>	13
1.6	<i>Diagrama de bloques del proceso catalítico homogéneo.</i>	14
2.1	<i>Modelo de poro que va a través de toda la partícula del catalizador.</i>	19
2.2	<i>Efecto del tamaño de poro en la selectividad hacia el éter etílico del etilenglicol.</i>	22
3.1	<i>Diagrama de la instalación construida.</i>	27

3.2	Diagrama del reactor empleado.	28
3.3	Cromatograma obtenido al trabajar con Alúmina Kaiser KA-201 (T = 80 °C, W/F = 600 gr/grmole-hr).	31
4.1	Alúmina Kaiser KA-201 (T = 80 °C).	39
4.2	Alúmina Kaiser KA-201 (T = 110 °C).	40
4.3	Alúmina Kaiser KA-201 (T = 140 °C).	41
4.4	Amberlyst-15 (T = 60 °C).	43
4.5	Amberlyst-15 (T = 80 °C).	44
4.6	Amberlite R-120 (T = 80 °C).	46
4.7	Amberlite R-120 (T = 120 °C).	47
4.8	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 80 °C).	49
4.9	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 120 °C).	50
4.10	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 160 °C).	51
4.11	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento áci <u>do</u> (T = 80 °C).	53
4.12	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento áci <u>do</u> (T = 120 °C).	54
4.13	Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento bá <u>sico</u> (T = 80 °C).	56
4.14	Efecto de la temperatura en ausencia de catalizador (F = 10 ml/min).	57
A.1	Gráfica de calibración del manómetro de óxido de etileno.	62
A.2	Gráfica de calibración del manómetro de nitrógeno.	63

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla</i>		<i>Pag.</i>
3.1	<i>Condiciones de operación del cromatógrafo.</i>	30
3.2	<i>Tiempos de retención de los compuestos analizados.</i>	30
3.3	<i>Factores de respuesta de los compuestos analizados.</i>	30
3.4	<i>Características de los catalizadores empleados.</i>	32
4.1	<i>Condiciones de trabajo para la Alúmina Kaiser KA-201.</i>	38
4.2	<i>Condiciones de trabajo para la Amberlyst-15.</i>	45
4.3	<i>Condiciones de trabajo para la Amberlite R-120.</i>	45
4.4	<i>Condiciones de trabajo para la Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel).</i>	48
4.5	<i>Condiciones de trabajo para la Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido.</i>	52
4.6	<i>Condiciones de trabajo para la Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento básico.</i>	55
C.1	<i>Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 (T = 80 °C).</i>	66

		74
C.2	Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 (T = 110 °C).	66
C.3	Resultados para Alúmina Kaiser KA-201 (T = 140 °C).	66
C.4	Resultados para Amberlyst-15 (T = 60 °C).	66
C.5	Resultados para Amberlyst-15 (T = 80 °C).	67
C.6	Resultados para Amberlite R-120 (T = 80 °C).	67
C.7	Resultados para Amberlite R-120 (T = 120 °C).	67
C.8	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 80 °C).	67
C.9	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 120 °C).	68
C.10	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) (T = 160 °C).	68
C.11	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido (T = 80 °C).	68
C.12	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento ácido (T = 120 °C).	68
C.13	Resultados para Tierra de diatomeas (Hyflo-Supercel) previo tratamiento básico (T = 80 °C).	69
C.14	Resultados en ausencia de catalizador (F = 10 ml/min).	69
D.1	Importaciones del acetato de cellosolve.	70

 NOMENCLATURA

Símbolo

A	Molécula de alcohol etílico.
A	Concentración efectiva de A.
A_0	Concentración inicial de A.
AB	Molécula del eter etílico del etilenglicol.
AB	Concentración efectiva de AB.
AB_2	Concentración efectiva de AB_2 .
AB_2	Molécula del eter etílico del dietilenglicol.
AB_{n+1}	Molécula del eter etílico del polietilenglicol (n+1).
AB_3	Molécula del eter etílico del trietilenglicol.
AB_n	Concentración efectiva de AB_n .
AB_n	Molécula del eter etílico del polietilenglicol (n).
A_z	Area promedio del compuesto z.
AC_z	Area corregida del compuesto z.
A_c	Area transversal del capilar.
B	Molécula de óxido de etileno.

B	Concentración efectiva de B.
B_0	Concentración inicial de B.
d	Diámetro del capilar.
D	Difusividad.
F	Flujo en unidades de gr mole/hr ó ml/min.
g_c	Constante de dimensionamiento.
h	Parametro adimensional que determina la fracción de superficie disponible.
k_i	Constante de velocidad de la reacción i.
K_i	Constante de repartición definida como: k_{i-1}/k_i .
l	Longitud del capilar.
2L	Longitud del poro.
n	Orden de reacción.
N_{z0}	Número de moles iniciales de z.
N_z	Número de moles finales de z.
N_t	Número de moles totales.
P_{oh}^0	Presión de vapor del alcohol etílico.
P_t	Presión total.
Q	Gasto volumétrico.
r	Radio del poro.
S_p	Selectividad puntual hacia AB.
S_{eg} (S)	Selectividad global hacia el eter etílico del etilenglicol.
t	Tiempo.
$v_A(e)$	Velocidad de flujo de A a la entrada del elemento de volumen.
$v_A(s)$	Velocidad de flujo de A a la salida del elemento de volumen.
w_z	Fracción en peso del compuesto z.
W	Cantidad de catalizador en gr.
x	Distancia de la boca del poro a un punto dentro del poro.
x_i	Conversión en la reacción i.
X_1	Moles formadas de AB_1 .
X_2	Moles formadas de AB_2 .
X_n	Moles formadas de AB_n .
x_{eg}	Conversión hacia el eter etílico del etilenglicol.
x_{ab}	Conversión hacia AB.
x_{ox}	Conversión hacia óxido de etileno.
α	Relación de alimentación.
μ	Viscosidad.
Δh	Diferencia de alturas en los manómetros.
ΔP	Caida de presión através del capilar.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Pines Herman-Haag Werner.- *Catalyst and Support I. Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity.*- *Journal American Chemical Society.*- Vol. 82, num. 3, pag. 2471-2483, Mayo 1960.
- (2) Cvetanović R.J.-Amenomiya Y.- *Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies.*- *Advances in catalysis.*- Vol. 17, 1967.- Academic Press.
- (3) Lucchesi P.J.-Carter J.L.-Yates P.J.C.- *Phys. Chem.*- 66, 1451, 1962.
- (4) Carter J.L.-Lucchesi P.J.-Yates P.J.C.- *Proc. 3rd Intem.- Congr. Catalysis.*- Amsterdam, 1964, Vol. 1, pag. 644.- North Holland Publ., Amsterdam, 1965.
- (5) Mills G.A.-Weller S.-Hinedin S.G.-Miliken T.H.- *Z. Elektrochem.*- 60, 823, 1956.
- (6) Maciver D.S.-Tobin H.H.-Barth R.T.- *Catalytic Aluminas I. Surface*

- chemistry of eta and gamma alumina.- *Journal of Catalysis*.- 2, pag. 485-497, 1963.
- (7) López Munguía Canales Agustín.- Preparación de un catalizador para la reacción de Claus: activación térmica de la alúmina.- Tesis de Licenciatura, 1974.
- (8) Kunin Robert.- *Catalysis with ion exchange resins*.- Amber-hi-lites.- Num. 127, Mayo 1972.
- (9) Zimakov P.-Churakov A..- Production of the monoethyl ether of ethylene glycol.- *Organic Chemistry Industry*.- U.S.S.R..- 1, 329-332, 1936.
- (10) Dolgopólov N.N.-Melnikov N.N.-Nametkin S.S..- Los productos de la reacción entre óxido de etileno y alcohol etílico.- *Journal of Applied Chemistry*.- U.S.S.R..- 20, 486-423, 1947.
- (11) Goldstein R.F.-Lowe A.J.-Volckman O.B..- Manufactura de éteres monoalquílicos del etilén glicol y del dietilén glicol.- B.I.O.S., tarjeta No. 22/(R), 3, 1(h),6.
- (12) Natta Giulio S.C.-Simonetta M..- Funzioni cinetiche e di ripartizione delle masse nelle catene di reazioni successive tra ossido di etilene ed alcoi.- *Rend. ist. lombardo sci.*- 78, 1, pag. 336-346.- 1945.
- (13) Natta Giulio S.C..- Leggi di ripartizione delle singole specie molecolari nei prodotti di una catena di reazioni successive.- *Rend. ist. lombardo sci.*- 78, 1, pag. 307-320.- 1945.
- (14) Wittwer M..- Production of alkylene derivatives from alkylene oxides.- *United States Patent Office*.- August, 1930.
- (15) Gibson W.-Payman J.B..- Manufacture of monoalkyl ethers of ethylene glycol.- *United States Patent Office*.- September 27, 1926.
- (16) Davidson J.G..- Process of making ethylene glycol monoalkyl ethers.- *United States Patent Office*.- December 31, 1924.
- (17) Wheeler A.- W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (eds).- *Advances in Catalysis*.- Vol. 3.- Academic Press, Inc., New York, 1951.
- (18) Smith J.M..- *Chemical Engineering Kinetics*.- International Student Edition, 2nd edition.- Mc Graw-Hill.

- (19) Morrison-Boyd.- *Organic Chemistry*.- Allyn and Bacon, 2nd edition.
- (20) Miller James M.-Harmon Richard S.- *Elementary Theory of Gas Chromatography with Bibliography and Experiments*.- Gow-Mac, Instrument Co., 1973.
- (21) Mc Nair H.M.-Bonelli E.J.- *Basic Gas Chromatography*.- Varian Aerograph, 1969.
- (22) Perry John H.- *Chemical Engineers Handbook*.- Fourth edition.- International student edition.- Mc Graw-Hill.
- (23) Mc Cracken D.D.- *Fortran IV*.- Limusa-Wiley.



QUIMICA