



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESEMPEÑO CATALÍTICO DE RESINAS DE  
INTERCAMBIO IÓNICO PARA LA PRODUCCIÓN DEL  
MALONATO DE DI-BUTILO**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

**DIEGO ARMANDO SANTIAGO RODRÍGUEZ**



MÉXICO, D. F.

2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado Asignado:

- Presidente:** Dr. Martín Guillermo Hernández Luna
- Secretario:** Dr. Jorge Alcáraz Cienfuegos
- Vocal:** Dr. Rogelio Cuevas García
- 1er Suplente:** Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
- 2do Suplente:** Dra. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva

Lugar donde se realizó la tesis:

**Laboratorio 223. Conjunto E. Departamento de Ingeniería  
Química. Facultad de Química. UNAM.**

---

Dr. Jorge Alcáraz Cienfuegos  
**Asesor del Tema**

---

Diego A. Santiago Rodríguez  
**Sustentante**

## **Agradecimientos**

A mi Mamá, quien es la persona que me ha apoyado en todo, eres tu quien se ha sacrificado para que yo en este momento este escribiendo y seguir luchando para conseguir uno de mis mas grandes sueños, mi carrera profesional. Gracias por haberme dado la vida y por tener el honor de ser tu quien me ha guiado en cada una de mis metas, gracias mamita, te quiero muchísimo. Esta Tesis va dedicada para ti y por ti.

A mi Papá, quien me ha enseñado el valor de trabajar y valorar todo el esfuerzo puesto por ti y mi mamá. Gracias por haberme formado como persona y por todos y cada uno de tus sabios consejos y también tus llamadas de atención en los momentos más oportunos cuando me equivoco o cuando necesito ayuda.

A mis hermanos, Mauricio y Ramiro, porque con su optimismo y sencillez me han enseñado que la vida se debe de disfrutar y vivirla al máximo, y ante todo una sonrisa de por medio a cualquier situación. Gracias por que más que ser mis hermanos siempre serán mis mejores amigos.

A mi hermana Gaby, porque fue ella quien desde niño me inculco el gusto por las matemáticas y sin esas enseñanzas no me hubiera encaminado hacia el área de la Ingeniería. Gracias a su esposo Alejandro quien en cada oportunidad me brinda algún consejo o sus conocimientos, gracias por tanta amabilidad. Y a mis sobrinos Alexa, Zayrita y Richi quienes son mi más grande adoración y bendición, son ustedes quienes hacen que la vida valga la pena todos los días, los amo muchísimo mis niños.

A mis amigos de la prepa, gracias por toda la amistad brindada y que en los problemas difíciles jamás me han abandonado, pero sobre todo por conservar esa amistad después de mucho tiempo (exactamente 7 años y los que faltan por compartir), al buen Tuby, Giovás, “el Compadre” y a “la Comadre”, Axa, Mine, Monse, Suna y Estrella.

A mis amigos de la Facultad, porque muchos momentos maravillosos de la carrera los pase con ustedes y por las tantas y tantas anécdotas que surgieron con Verito, Toñito, Javier “El Inge”, Arnoldo, Omar, Alfredo, Saúl, Fabys, Suna, Lucy, Gerars, Nury, Niltze, Any Pau, Edith, Marquito, Fanny, Roy, y quienes juntos conformamos el club de “*Los Inges Buena Onda*”. A mis amigos los QFB’s, Q’s y QA’s.

Gracias a mi mejor amigo de la Facultad, Salvador, “Chavita” eres una gran persona, siempre sincero y noble, por todo lo vivido y los consejos que siempre recibí de tu parte, espero que esta amistad nunca se pierda. Y a su inseparable compañera Andrea, porque con ustedes siempre me pude mostrar lo más pleno sin tener miedo a ser criticado, gracias por todo.

Gracias a mi amiguísima Sandy, porque después de haber concluido la prepa jamás pensé volver a verla, pero me equivoque y aun sigo compartiendo su gran amistad y las alegrías que nos ocurren, gracias por todo.

A mis amigos del Lab. 223 del conjunto E. Gracias especialmente a Gerardo, porque sus conocimientos me dieron algún consejo en los momentos más estresantes, gracias y espero que nunca cambies porque existen muy pocas personas como tú que posean inteligencia, nobleza y ante todo mucha humildad.

Y a una persona que aprendí mucho de ella y por lo compartido, gracias Irma.

Al Dr. Jorge Alcáraz porque más que mi asesor de Tesis se volvió un gran amigo, gracias Prof. por haber hecho que esta última etapa de la Facultad fuera maravillosa, gracias por su asesoría, por sus grandes consejos y por brindarme aquellos conocimientos que me faltaban para mi formación profesional. Hoy comprendo porque todos sus tesisas le llaman amigo, gracias Dr.

Al honorable jurado que aportó sus observaciones para la realización de esta tesis.

Y a todos mis profesores de la más maravillosa Facultad, la Facultad de Química.

A la máxima casa de estudios, UNAM. ¡México, Pumas, Universidad...!

*“El hombre nunca sabe de lo que es capaz  
hasta que lo intenta”*

Charles Dickens

# Índice

	Pág.
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo I. Antecedentes</b>	
1.1. Ésteres y sus métodos de producción	4
1.1.1. Esterificación directa o de Fisher	4
1.1.2. Esterificación por anhídridos	6
1.1.3. Esterificación por cloruro de ácido y alcohol	7
1.1.4. Esterificación por Olefinas	8
1.1.5. Reesterificación o Transesterificación	9
1.2. Malonatos de alquilo. Usos y Aplicaciones	11
1.3. Catalizadores para Esterificación	
1.3.1. Catalizadores de Uso Industrial	11
1.3.2. Catalizadores No Convencionales	12
1.4. Aspectos Termodinámicos de la Reacción de Esterificación	16
Bibliografía	18
<b>Capítulo II. Sección Experimental</b>	
2.1. Características de los reactivos	19
2.2. Características de las resinas de intercambio iónico	20
2.3. Equipo experimental para el estudio de la actividad catalítica	
2.3.1. Descripción del equipo experimental	20
2.3.2. Procedimiento experimental	22
2.4. Pruebas de Caracterización de los catalizadores	23
2.5. Método analítico para cuantificar reactivos y productos	25
2.6. Parámetros de estudio e intervalos de aplicación	28
2.7. Pruebas de Actividad	29
Bibliografía	30
<b>Capítulo III. Resultados y Discusión</b>	
3.1. Pruebas de Caracterización de resinas	31
3.1.1. Método Volumétrico para determinación de sitios ácidos	31
3.1.2. Quimisorción selectiva de amoníaco	32
3.1.3. Fisorción de Nitrógeno	33
3.1.4. Fuerza Ácida	37

## Índice

3.2.	Método analítico para cuantificar reactivos y productos	
3.2.1.	Método Volumétrico	38
3.2.2.	Índice del éster	39
3.2.3.	Espectroscopia IR	41
3.3.	Estudio del desempeño catalítico de las resinas de intercambio iónico	
3.3.1.	Selección del Catalizador	43
3.3.2.	Efecto de la Temperatura de Reacción	46
3.3.3.	Selección de Relación molar inicial de reactivos	49
3.3.4.	Carga de Catalizador	50
3.3.5.	Reutilización para la Resina A-35	53
3.4.	Balance de Materia	
3.4.1.	Calculado	55
3.4.2.	A partir del Índice del éster	59
	Bibliografía	60
<b>Capítulo IV. Simulación de Proceso. Recuperación del sistema Agua-Butanol</b>		
4.1.	Simulación de Proceso	65
	Bibliografía	67
<b>Conclusiones</b>		68



# Introducción

Los catalizadores se han empleado por la humanidad durante más de 2000 años. Las primeras aplicaciones de catalizadores sirvieron para la fabricación de vino, queso y pan. Se observó que en algunos casos, era necesario agregar pequeñas cantidades del lote anterior para fabricar el lote siguiente. Sin embargo, no fue sino hasta 1835 que Berzelius comenzó a correlacionar observaciones realizadas con anterioridad por sus colegas y sugirió que las pequeñas cantidades de origen externo afectaban en forma considerable el curso de las reacciones químicas. Esta fuerza misteriosa, que se atribuyó a una sustancia, se denominó fuerza catalítica. En 1894, Ostwald amplió la explicación de Berzelius indicando que los catalizadores son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones químicas sin consumirse en ellas mismas.

Los catalizadores químicos comerciales son sumamente importantes. Cerca de la tercera parte del producto nacional bruto de materiales en las Naciones Industrializadas involucra un proceso catalítico, en algún punto entre la materia prima y el producto terminado. Tienen un impacto importante en las actividades humanas, tanto en el desarrollo económico como en la preservación ambiental y en el progreso social. El desarrollo y uso de catalizadores es la parte principal de la constante búsqueda de nuevos métodos para aumentar el rendimiento de los productos y la selectividad de las reacciones químicas.

En las industrias farmacéuticas, de pinturas y cosméticos, por mencionar algunas, se requieren productos resultantes de la reacción de esterificación entre di-ácidos orgánicos y diversos alcoholes. Estos derivados son de gran utilidad en la industria, ya que permiten incrementar la estabilidad, la adherencia de dichos productos o la formación de intermediarios en la producción de medicamentos, favoreciendo la calidad y con ello la demanda de los mismos.

El principal interés de este proyecto es el establecimiento de las condiciones de proceso para la reacción de esterificación del ácido malónico con butanol. Sin embargo, para que se lleve a cabo esta reacción en condiciones idóneas, mayor eficiencia y en menores tiempos de operación, es necesaria la intervención de un catalizador. Con este propósito se recurre a una serie de catalizadores ácidos comerciales, resinas sulfónicas de intercambio iónico, que mejoren el desempeño de transformación de la materia prima hacia productos, es decir, que la esterificación del ácido malónico se vea favorecida a fin de obtener el malonato de di-butilo.

Como resultado de las pruebas de actividad de los diversos catalizadores, fue seleccionada la resina que favoreció la actividad catalítica, una gran conversión y la máxima selectividad, hacia el malonato de di-butilo. En etapa subsiguiente se estudiaron diferentes parámetros de operación con el objetivo de encontrar las condiciones más apropiadas que permitan producir la mayor cantidad del éster.

Cabe señalar que entre las ventajas importantes que ofrece el empleo de este tipo de catalizadores, con respecto al proceso de esterificación llevado con un catalizador convencional como, ácido sulfúrico, clorhídrico o p-toluen sulfónico, están el evitar la etapa de neutralización y posteriormente la separación y eliminación del catalizador líquido. La facilidad de separar el catalizador sólido del producto en un proceso líquido-sólido como el que se propone, conduce a la rápida disposición del producto al finalizar la reacción además la posibilidad de reuso si durante el proceso se tomaron las medidas necesarias para no alterar la estructura física de la resina.

# Objetivos

## Objetivo General

A través de este proyecto se estudia el desempeño que tiene un conjunto de catalizadores sólidos conformado por 4 resinas de intercambio iónico para la producción del malonato de di-butilo en un reactor semi-continuo y un sistema de reacción heterogéneo.

## Objetivos particulares

- Determinar cuál es el mejor catalizador de entre un grupo de 4 resinas de intercambio iónico, (de características diferentes, macroporosas, microporosas y no porosas), Las resinas a probar son el Amberlyst A-15, Amberlyst A-35, Amberlyst XN-1010 y Amberlyst A-131. Siendo los principales criterios de selección, conversión de ácido y máxima selectividad hacia el producto de interés.
- Estudio del efecto de los parámetros de operación: temperatura de reacción, carga de catalizador, relación molar de reactivos, sobre conversión, rendimiento y selectividad de la reacción.
- Realizar una reacción en un sistema homogéneo con las condiciones de operación establecidas, para contrastar los efectos de difusión de los reactivos en la resina de intercambio iónico seleccionada.
- Evaluar la estabilidad catalítica para determinar el número de veces que se puede reutilizar el catalizador seleccionado al encontrarse en operación.

## Antecedentes

### **1.1 Ésteres y sus métodos de producción**

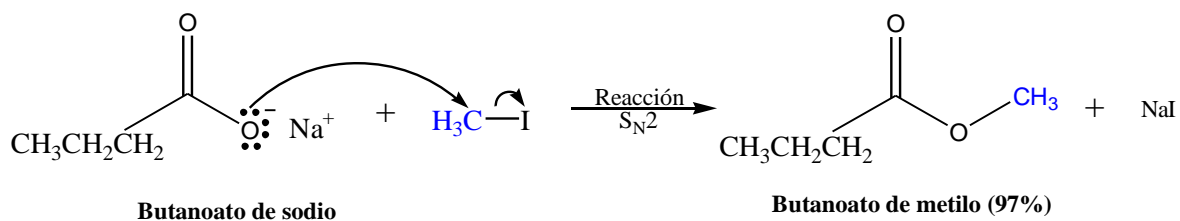
Los ésteres son compuestos con fórmula general  $R^1\text{-COO-R}^2$ , donde  $R^1$  y  $R^2$  representan el mismo o diferente grupo alifático, aromático o heterocíclico. Los ésteres se clasifican como derivados del ácido carboxílico; principalmente se preparan por la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol (esterificación). <sup>(1)</sup>

Los ésteres de bajo peso molecular son incoloros, líquidos altamente volátiles y que comúnmente tienen olores agradables. A medida que el peso molecular incrementa, la volatilidad disminuye y llega a tener una consistencia de cera, después sólida, y eventualmente son frágiles, a menudo se forman bonitos cristales. El punto de ebullición depende de la longitud de la cadena del grupo alquilo y eventualmente excede al del ácido carboxílico. Los ésteres de menor peso molecular son relativamente estables cuando se secan y pueden ser destilados sin descomponerlos.

Con excepción de los compuestos de bajo peso molecular formados por ácidos carboxílicos de cadena corta, los ésteres son insolubles en agua. Por el contrario, son fácilmente miscibles con muchos solventes orgánicos.

#### **1.1.1 Esterificación directa o de Fisher**

Quizá la reacción de los ácidos carboxílicos más útil es su conversión en ésteres. Existen muchos métodos para efectuar la transformación, incluyendo la reacción  $S_N2$  de un anión carboxilato con un haluro de alquilo primario.

Fig. 1.1 Ejemplo de Esterificación por reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$ 

Los ésteres también pueden sintetizarse por una reacción de sustitución nucleofílica en el grupo acilo catalizada por ácido de un ácido carboxílico con un alcohol, un proceso llamado **reacción de esterificación de Fischer**.

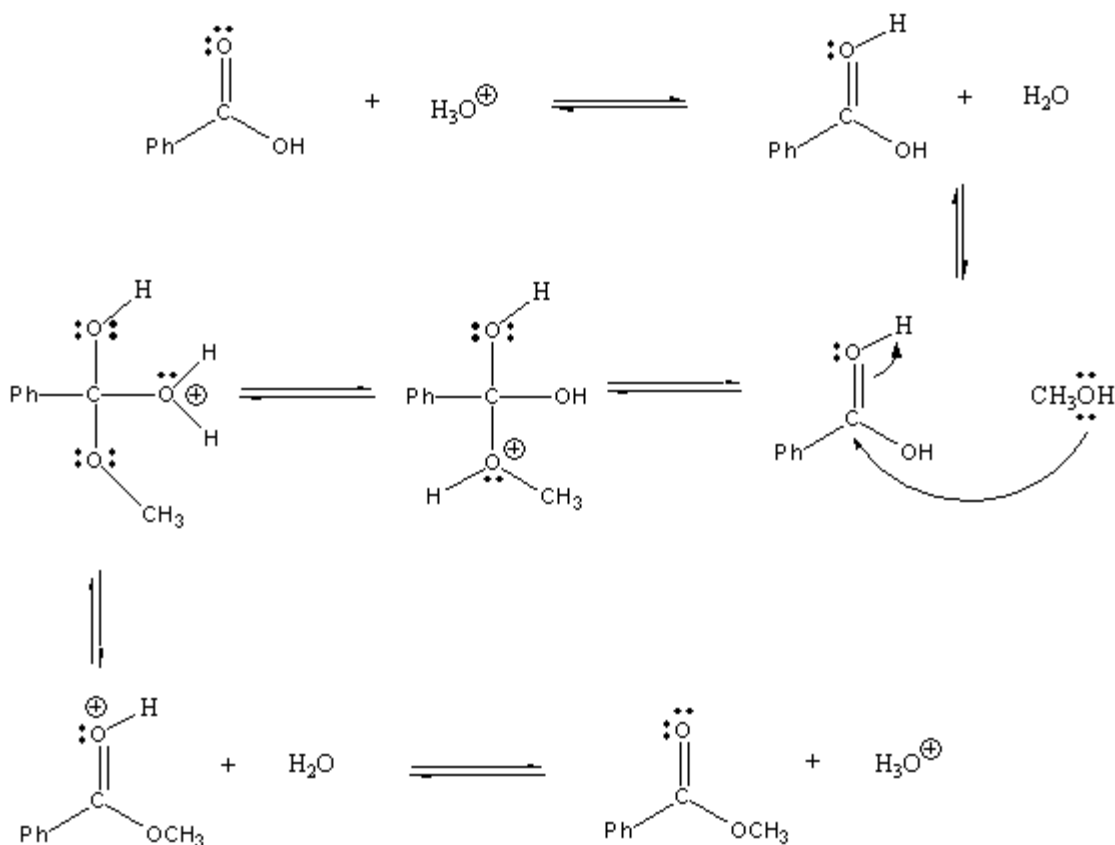


Fig. 1.2 Mecanismo de Esterificación de Fischer

En la Figura 1.2 se muestra el mecanismo de la reacción de esterificación de Fischer. Los ácidos carboxílicos no son lo suficientemente reactivos como para experimentar directamente la adición nucleofílica, pero su reactividad se incrementa en gran medida en presencia de un ácido fuerte como HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El ácido mineral protona el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, por lo que le da una carga positiva al ácido carboxílico y lo vuelve mucho más reactivo. La posterior pérdida de agua del intermediario tetraédrico genera el producto éster. <sup>(1)</sup>

### **1.1.2 Esterificación por Anhídridos**

Los derivados de ácido difieren mucho en sus reactividades hacia la sustitución nucleofílica de acilo. La reactividad de los derivados de ácido hacia el ataque nucleofílico depende de sus estructuras individuales y de la naturaleza del nucleófilo atacante. Esa reactividad se origina en parte a la basicidad de los grupos salientes. Las bases fuertes no son grupos salientes muy buenos, y la reactividad de los derivados disminuye a medida que el grupo saliente se hace más básico.

También, la estabilización por resonancia afecta a la reactividad de los derivados de ácido. En los ésteres se presenta una menor cantidad de estabilización por resonancia. <sup>(1)</sup>

En un cloruro de ácido hay muy poca estabilización por resonancia, y es muy reactivo. En general, se pueden lograr con facilidad reacciones que convierten los derivados más reactivos en los menos reactivos. <sup>(3)</sup>

Con frecuencia se utiliza el anhídrido acético para preparar ésteres acetato a partir de alcoholes. Por ejemplo, la aspirina (ácido acetilsalicílico) se prepara de forma comercial por la acetilación del ácido o-hidroxibenzoico (ácido salicílico) con anhídrido acético.

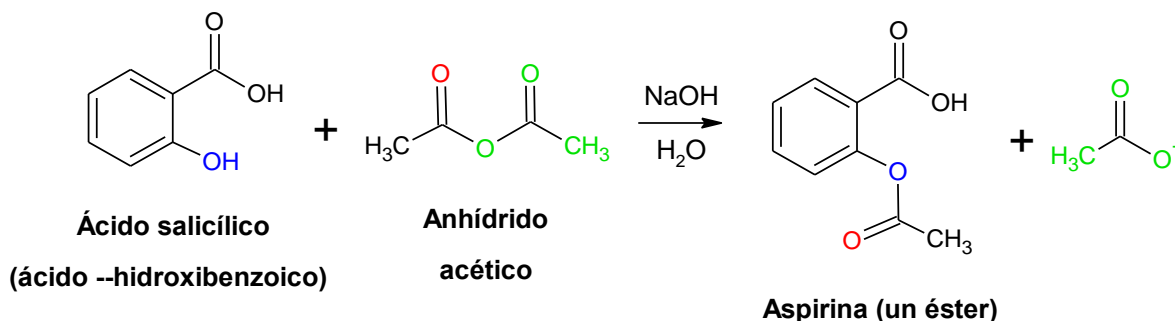


Fig. 1.3 Reacción para la obtención de Aspirina

### 1.1.3 Esterificación por Cloruro de Ácido y Alcohol

Los cloruros de ácido reaccionan con los alcoholes para producir ésteres en un proceso análogo a su reacción con agua para producir ácidos. De hecho, esta reacción probablemente es el método más común para la preparación de ésteres en el laboratorio. Como sucede con la hidrólisis, las reacciones de alcoholisis se realizan por lo general en presencia de piridina o de NaOH para reaccionen con el HCl formado. <sup>(1)</sup>

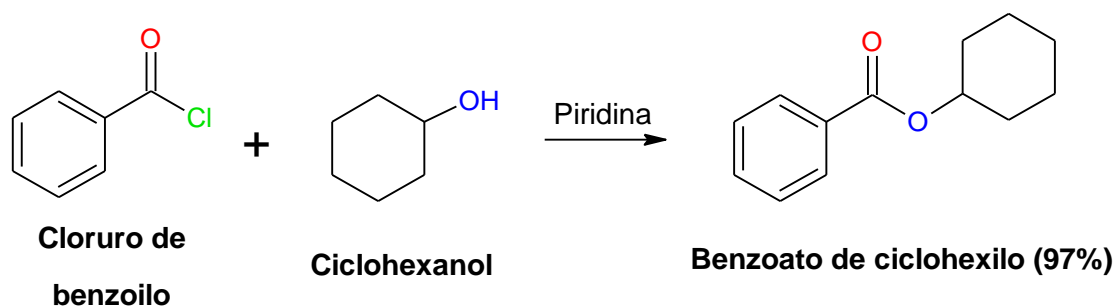


Fig. 1.4 Síntesis de Benzoato de ciclohexilo

El impedimento estérico afecta de manera considerable la reacción de un alcohol con un cloruro de ácido. Los grupos voluminosos, en cualquiera de los dos

reactivos, retardan considerablemente la reacción, debido al orden reactividad entre los alcoholes de primario > secundario > terciario. Como resultado de este orden, con frecuencia es posible esterificar selectivamente un alcohol no impedido en presencia de uno más impedido. Esto puede ser importante en las síntesis complejas cuando algunas veces es necesario distinguir entre los grupos funcionales similares. Por ejemplo,

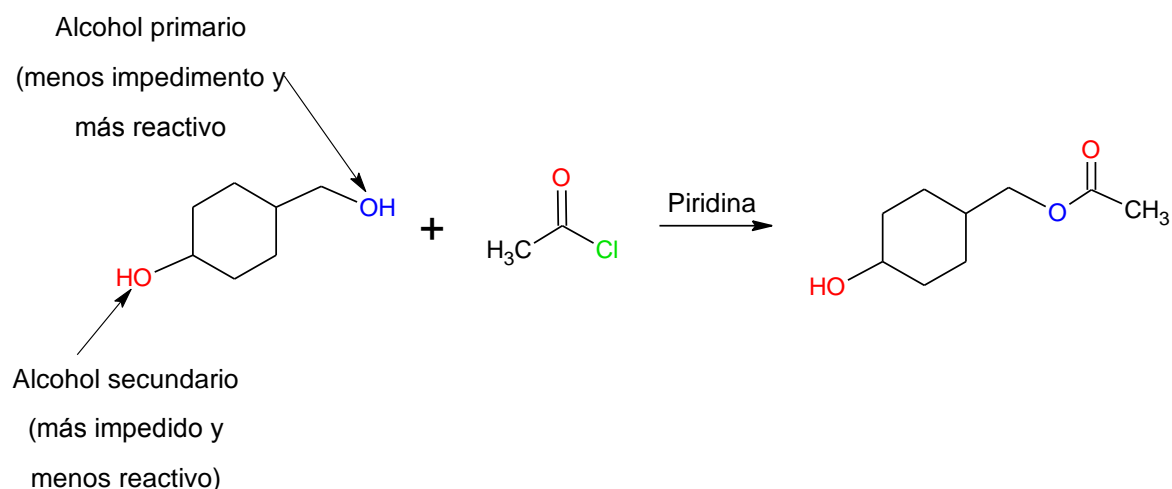


Fig. 1.5 Reactividad de los grupos hidroxilo

### 1.1.4 Esterificación por Olefinas

Como se sabe las olefinas pueden reaccionar con los ácidos alifáticos de bajo peso molecular para formar los ésteres correspondientes, estas reacciones presentan dos ventajas sobre los otros métodos de síntesis: la primera de ellas es la ausencia de alcoholes caros y la segunda es la eliminación del agua co-producta para promover la reacción. <sup>(6)</sup>



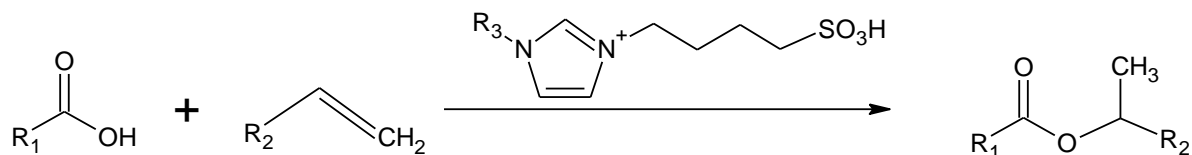


Fig. 1.6 Reacción de esterificación de un ácido alifático con olefina

### 1.1.5 Reesterificación o Transesterificación

Un alcohol actúa como reactivo nucleofílico en la esterificación de un ácido; en la hidrólisis de un éster, un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol. Si se tiene esto presente, no es de sorprender que un alcohol pueda desplazar a otro de un éster. Esta alcoholólisis (escisión mediante un alcohol de un éster) se denomina transesterificación. <sup>(2)</sup>

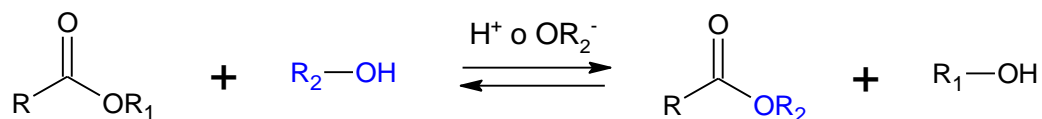


Fig. 1.7 Reacción de Transesterificación

La transesterificación es catalizada por ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$  seco) o bases (generalmente un ión alcóxido). Así, para la transesterificación ácida, tenemos:

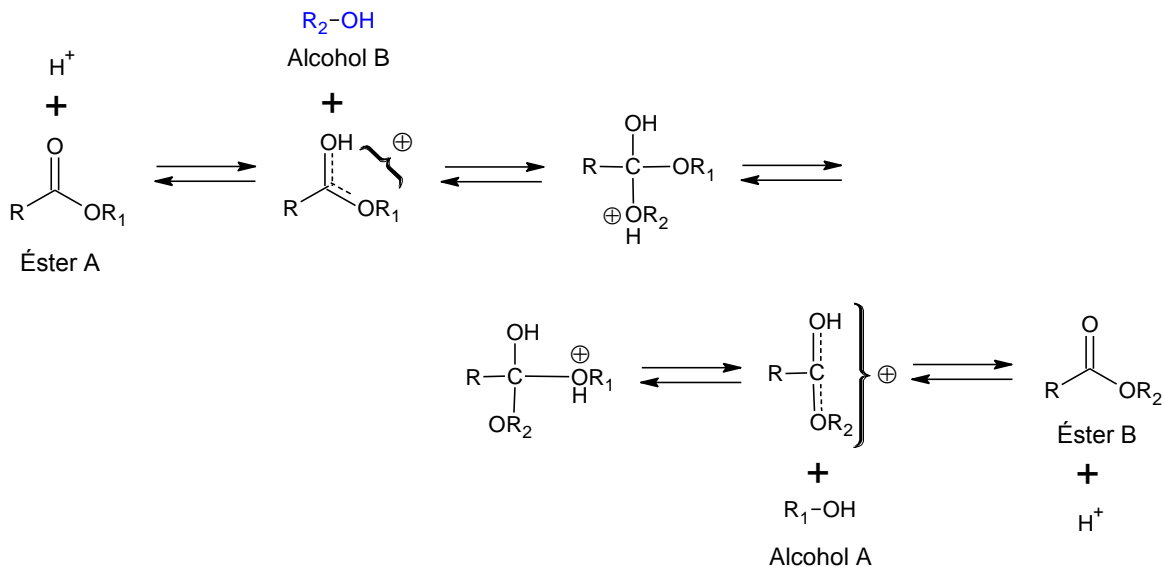


Fig. 1.8 Reacción de Transesterificación en medio ácido

Para la transesterificación catalizada por bases:

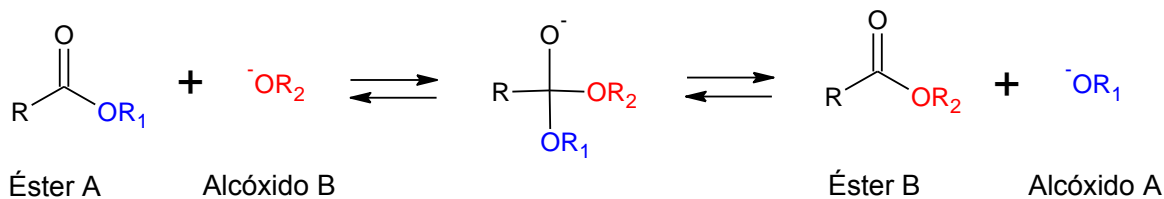


Fig. 1.9 Transesterificación en medio básico

La transesterificación es una reacción de equilibrio. Para desplazarlo hacia la derecha, es necesario utilizar un gran exceso del alcohol cuyo éster queremos, o bien eliminar uno de los productos de la mezcla reaccionante. Este último enfoque es preferible siempre que sea aplicable; de esta manera pueda llevarse la reacción hasta la conversión total.

## **1.2 Malonatos de alquilo. Usos y aplicaciones**

Las propiedades más sobresalientes de los malonatos de alquilo son la reactividad inusual del grupo metileno. El uso de los malonatos está destinado para fármacos, para la protección de cultivos, y fragancias. Una gran parte del incremento de la demanda en los últimos diez años esta representada por los nuevos herbicidas, en particular las sulfonil ureas (desarrolladas por Du Pont) y los posteriores herbicidas basados en ciclohexa-1,3-diona. <sup>(5)</sup>

Los ésteres sintéticos tienen gran importancia en muchas aplicaciones, por ejemplo se emplean en fibras, adhesivos, y artículos de plástico. Varios ésteres sintéticos han sido desarrollados para usos específicos, como son los solventes, solventes de extracción, plastificantes, lubricantes, aditivos para lubricantes, y lacas. Una variedad de ésteres volátiles son usados como materiales aromáticos en perfumes, cosméticos, y alimentos. <sup>(4)</sup>

Dependiendo de de las propiedades específicas de cada uno, se enlistan los usos más comunes: <sup>(7)</sup>

- Solventes: Debido a su naturaleza altamente lipofílica e hidrofóbica y su baja polaridad se usan ampliamente como solventes en pinturas, tintas, adhesivos.
- Plastificantes: Son compuestos que al agregarlos a polímeros que son rígidos, los hacen más suaves y flexibles y evitan que se vuelvan quebradizos.

## **1.3 Catalizadores para Esterificación**

### **1.3.1 Catalizadores de uso industrial**

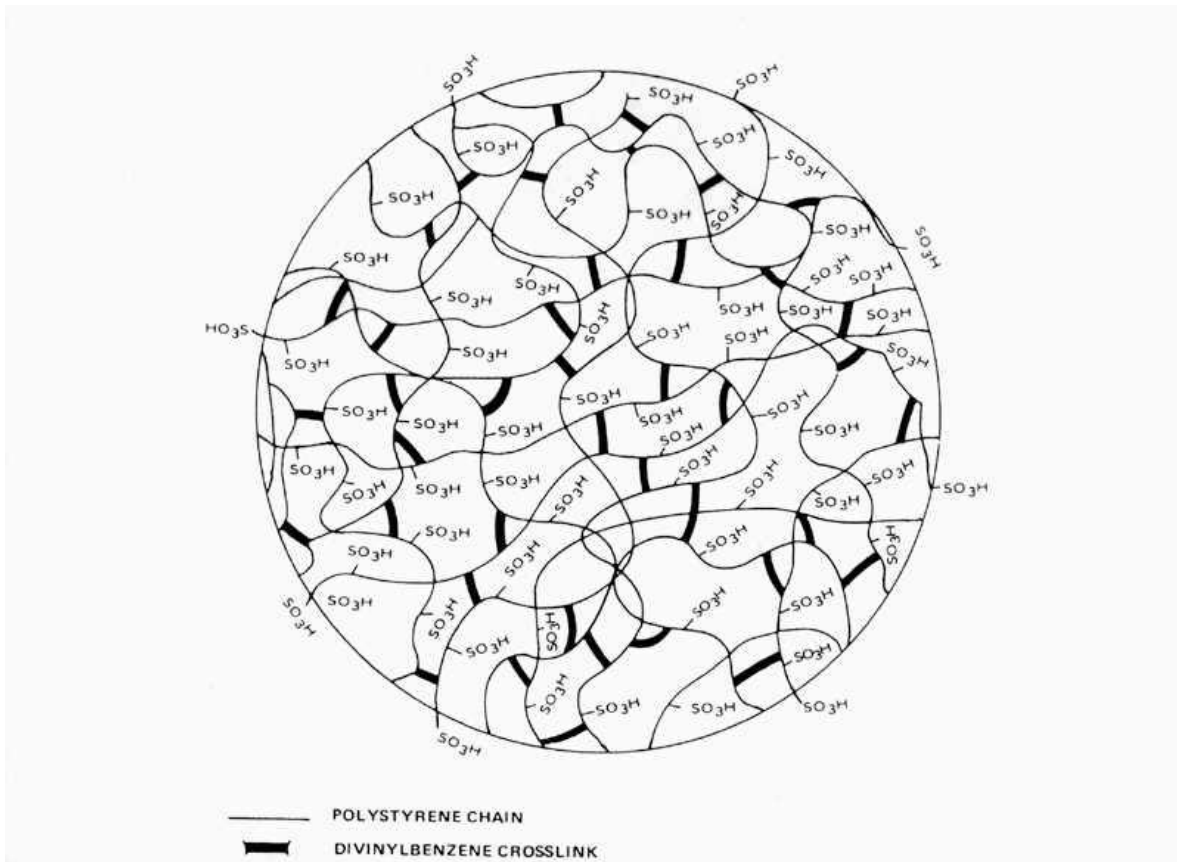
Industrialmente las reacciones de esterificación son comúnmente catalizadas usando ácidos minerales fuertes como lo son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido p-toluensulfónico. La actividad catalítica de los ácidos minerales es alta, sin

embargo tiene varias desventajas; dado que el ácido se disuelve en la mezcla de reacción no es fácil separarlos y para lograrlo se generan altos costos. Los ácidos minerales, por su naturaleza son altamente corrosivos; por lo que para usarlos se necesitan reactores especiales con aleaciones que resistan la corrosión, aumentando el gasto de construcción de la planta. Una de las grandes desventajas de los ácidos minerales es que propician reacciones secundarias por lo que la selectividad con respecto al producto deseado baja considerablemente y puede ocurrir contaminación de sulfatos en el éster final. <sup>(8)</sup>

Debido a las desventajas de usar los ácidos minerales en las reacciones de esterificación se buscan nuevos catalizadores con los que se disminuyan o se eliminen esas ventajas. El uso de catalizadores sólidos ofrece una buena alternativa ya que no son corrosivos con los equipos y debido a que se forma una mezcla heterogénea con los reactivos y productos se separan fácilmente de la mezcla de reacción mediante una filtración, pueden ser reutilizados y la ventaja más grande que tienen con respecto a los ácidos minerales es que no provocan tantas reacciones secundarias provocando un aumento en la selectividad del producto de interés. Ejemplos de catalizadores sólidos usados en las reacciones de esterificación son las resinas de intercambio iónico, zeolitas y superácidos como óxido de zirconio sulfatado, entre otros. <sup>(7)</sup>

### **1.3.1 Catalizadores No Convencionales**

Las resinas de intercambio iónico son estructuras poliméricas tridimensionales insolubles. Poseen grupos funcionales susceptibles de reemplazar sus iones por otros de la misma carga presentes en el entorno, Figura 1.10. Si el ión que se intercambia es el catión, entonces la resina es ácida; por el contrario, si se intercambia el anión la resina es básica. Existen también polímeros anfotéricos que poseen ambos grupos funcionales. <sup>(9)</sup>



**Fig. 1.10** Estructura de una resina de intercambio iónico

Las resinas poliméricas fuertemente ácidas típicamente están basadas en un copolímero de estireno con divinil benceno (DVB). El copolímero es sulfonado para después introducir la funcionalidad del ácido sulfónico, esto se puede apreciar en la Figura 1.11. <sup>(10)</sup>

Los sólidos intercambiadores de iones están integrados por dos partes esenciales: 1) la matriz polimérica, que estructura al sólido y 2) el grupo funcional, que aporta el ión intercambiable (contraión). Las propiedades del material derivan de la combinación de ambas características <sup>(9)</sup>. Para los fines del presente trabajo son de interés las resinas catiónicas con  $H^+$  como contraión.

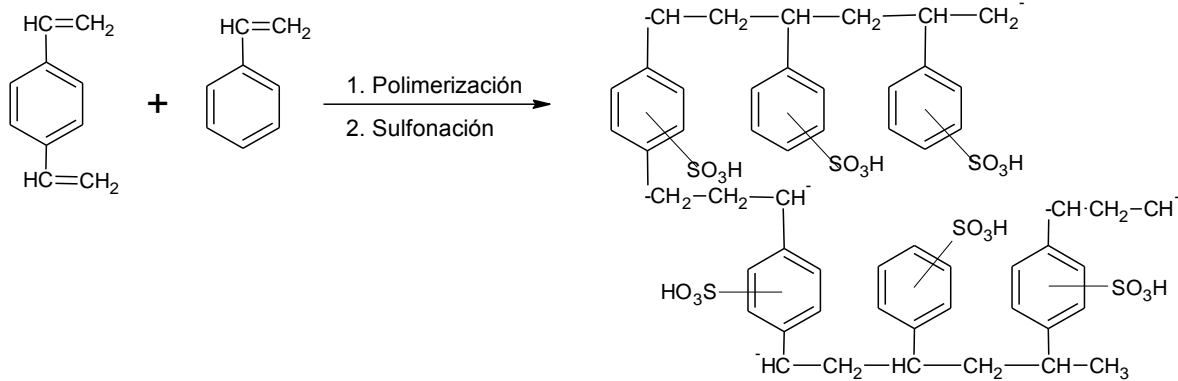


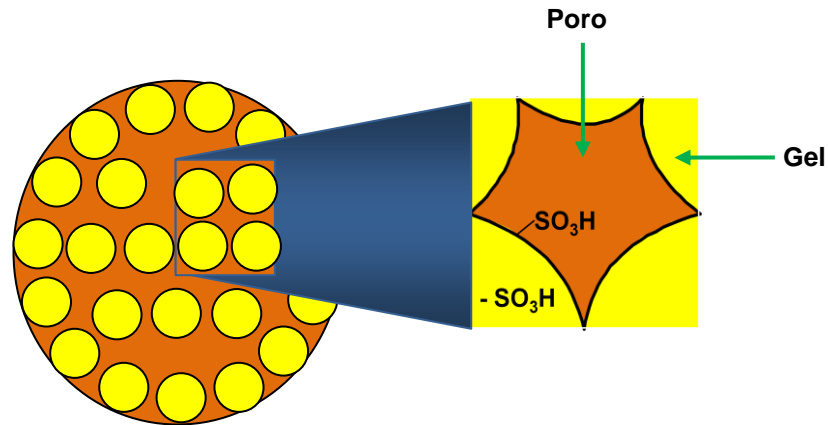
Fig. 1.11 Síntesis de una resina catalizador

La matriz polimérica resultante es insoluble en agua y solventes orgánicos. Si una polimerización por suspensión es utilizada, se forman las perlas esféricas con diferentes diámetros, de acuerdo con una distribución gaussiana. Los diámetros de las perlas normalmente tienden en el rango de 0.3 – 1.25 mm. La distribución de los tamaños de las perlas puede ser influenciada por los parámetros de polimerización.

Durante la reacción de copolimerización, una malla de microporos se forma, lo cual constituye la matriz de la resina. El tamaño de estos microporos es inversamente proporcional a la cantidad de agente reticular, cuanto mayor es la cantidad del agente reticular, menor es el tamaño de los microporos. Los polímeros solo con microporos, son polímeros que en su matriz tienen una apariencia translúcida y son conocidos como resinas gelulares.

Si los solventes tales como los isoalcanos están presentes durante la polimerización, los cuales disuelven los monómeros reactivos y precipitan los polímeros resultantes, se obtienen las perlas con una estructura abierta como esponja y una superficie interna libremente accesible. Ahora la matriz ya no es sino un conglomerado gelular de microesferas, interconectados por cavidades o macroporos como se ilustra en la Figura 1.12. Estas resinas son descritas como

macroporosas y tienen una apariencia opaca debido a la luz dispersada por los macroporos.



**Fig. 1.12** Estructura interna de la resina macroporosa

La diferencia más grande entre los catalizadores de gel (por ejemplo, Amberlyst 131) y macroreticular (por ejemplo, Amberlyst 15) está en sus características de porosidad. Las resinas macroporosas comúnmente tienen áreas superficiales por encima de los  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , con porosidad apreciable, y poros que son grandes comparados a las dimensiones moleculares.

Por el contrario, las resinas gel típicamente tienen áreas superficiales ( $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) muy bajas, y porosidad despreciable.

Las moléculas no polares no solvatan a los grupos ácido sulfónico tan efectivamente como los solventes polares, provocando que la resina y la estructura del poro se reduzcan en relación a la forma de hinchamiento en agua. La difusión de los reactivos en las resinas gelulares bajo estas condiciones llega a ser muy bajo. Por el contrario, las resinas macroporosas de estructuradas rígidamente, altamente entrecruzadas no se reducen apreciablemente y mantienen su gran área superficial, permitiendo una mejor difusión de materiales no hinchados a los sitios activos. <sup>(11)</sup>

Para los catalizadores poliméricos, el mecanismo de reacción generalmente es como se describe a continuación: los reactivos presentes que rodean la mezcla (dentro de los poros de un catalizador macroreticular) penetran en la fase gel polimérica dependiendo de su solubilidad (compatibilidad o capacidad de hinchamiento) y la rapidez de difusión en el gel. Una vez que los reactivos encuentran un sitio catalíticamente activo (por ejemplo, un grupo ácido sulfónico), ellos pueden reaccionar. El producto después necesita difundirse afuera de la fase gel, en los poros y el ambiente fluido circundante.

La actividad catalítica para un catalizador polimérico es función de las siguientes propiedades:

- Sitios intercambiables totales (meq/g o meq/mL)
- Morfología (Gel/Macroreticular)
- Área superficial
- Porosidad
- Capacidad de retención de humedad
- Hinchamiento (entrecruzamiento)
- Tipo de Matriz polimérica (Fenólica, Acrílica, Estirénica)

### ***1.5 Aspectos Termodinámicos de la Reacción de Esterificación***

Un ácido carboxílico se convierte directamente a un éster al calentarlo con un alcohol en presencia de un poco de ácido mineral, por lo general ácido sulfúrico concentrado o cloruro de hidrógeno seco. Esta reacción es reversible y alcanza el equilibrio cuando aún quedan cantidades apreciables de reactivos. <sup>(2)</sup>



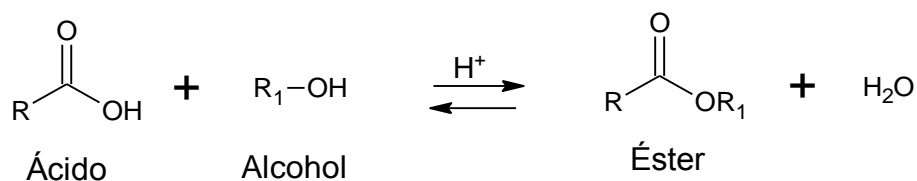


Fig. 1.13 Reacción general de esterificación

Esta reversibilidad es un inconveniente en la preparación directa de un éster a partir de un ácido; la preferencia por la vía del cloruro de ácido se debe a que ambos pasos, la preparación del cloruro y la del éster con este último, son esencialmente irreversibles y llegan a la terminación.

Sin embargo, la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso. Si el ácido o el alcohol son baratos y de fácil adquisición, se utilizan en exceso para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos y aumentar así el rendimiento en éster. A veces, el equilibrio se desplaza por eliminación de unos de los productos. <sup>(1)</sup>

En general, los ácidos dicarboxílicos muestran el mismo comportamiento que los monocarboxílicos. Es posible preparar compuestos en los que sólo uno de los grupos carboxílicos se convierte en un derivado. También se pueden preparar sustancias en las que los dos grupos carboxílicos se convierten en derivados distintos.

Como sucede con otros ácidos que contienen más de un hidrógeno ionizable ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , etc.), la ionización del segundo grupo carboxilo ocurre con menor facilidad que la del primero. Se requiere más energía que la del primero para separar un hidrógeno positivo del anión doblemente cargado, que del anión con una sola carga.

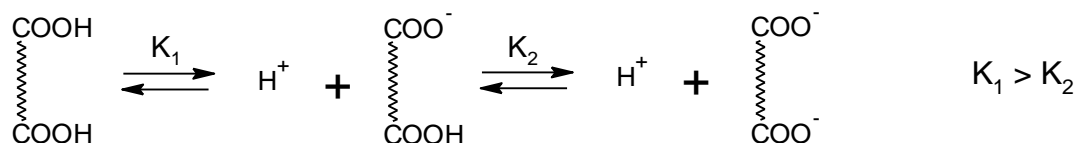


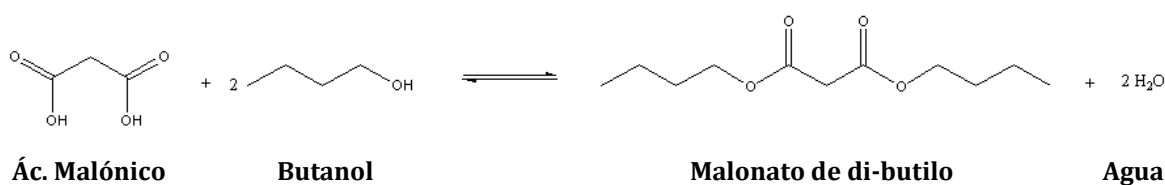
Fig. 1.14 Desprotonación de un di-ácido orgánico

**Bibliografía:**

1. Mcmurry Jhon, *Química Orgánica*, edit. Cengage Learning Editores, 7ta ed., México, 2008.
2. Morrison Thornton, *Química Orgánica*, edit. Addison-Wesley Iberoamericana, 5ta ed., México, 1990.
3. Wade, Jr., L. G., *Química Orgánica*, edit. Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., 2da ed., México, 1993, p. 1005-1007.
4. Ullman, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ta ed., ed. Advisory Board, USA, 1987, Vol. A9.
5. Ullman, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ta ed., ed. Advisory Board, USA, 1987, Vol. A16.
6. Gu Yanlong, Shi Feng, Deng Youquan, *Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 212 (2004) 71-75.
7. Martínez Zarza Raúl, *Desarrollo de un Proceso para obtener ésteres de alcohol isoamílico vía catálisis heterogénea*, Tesis (Licenciatura en Ingeniería Química), Facultad de Química, UNAM, 2009.
8. Harmer, M. Sun, Q. (2005) *Solid acid catalysis using ion-exchange resins*, Applied Catalysis A: General, 221, 45-62.
9. Montesano López Raúl, *Dimerización catalítica de isoamilenos*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química – Procesos), UNAM, Facultad de Química, México, 2009.
10. Vandersall Mark, *MTBE and TAME Catalysis*, <http://www.rhomandhaas.com>, Rhom and Haas Company, México, 2001.
11. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, edit. A. Wiley Company, 1997, France, p. 1987-1990.

## Sección Experimental

### 2.1 Características de los Reactivos



**Fig. 2.1** Reacción para la obtención de malonato de di-butilo

El ácido malónico que forma parte de la alimentación en el proceso, es un reactivo analítico con una pureza de 99% de la marca *Sigma-Aldrich*, con peso molecular de 104.06 g/mol y un punto de fusión de 135-137 °C. El número CAS es el 141-82-2. Es un ácido sólido higroscópico, incoloro e inodoro en forma de cristales muy finos de color blanco y que genera ardor o resequedad en la piel si se tiene contacto con él directamente. Su solubilidad (20-22 °C) es 139 g en 100 g de agua y 15 g en 100 g de piridina <sup>(1)</sup>. El ácido malónico es ligeramente soluble en alcohol o éter, y es insoluble en benceno.

El butanol es un reactivo analítico distribuido por *J. T. Baker*, posee un peso molecular de 74.124 g/mol y un punto de ebullición de 116-118 °C. Es un líquido incoloro de consistencia aceitosa con un olor más penetrante que el alcohol etílico.

## **2.2 Características de las resinas de intercambio iónico**

Las resinas de intercambio iónico son estructuras esféricas co-poliméricas de estireno/divinil benceno, y que particularmente en este estudio se hizo uso de resinas con grupos funcionales del tipo sulfónico.

Las resinas usadas (Amberlyst A-15, A-35, A-131 y XN-1010), para las pruebas experimentales son distribuidos por la compañía Rhom and Haas.

## **2.3 Equipo experimental para el estudio de la actividad catalítica**

### **2.3.1 Descripción del Equipo Experimental**

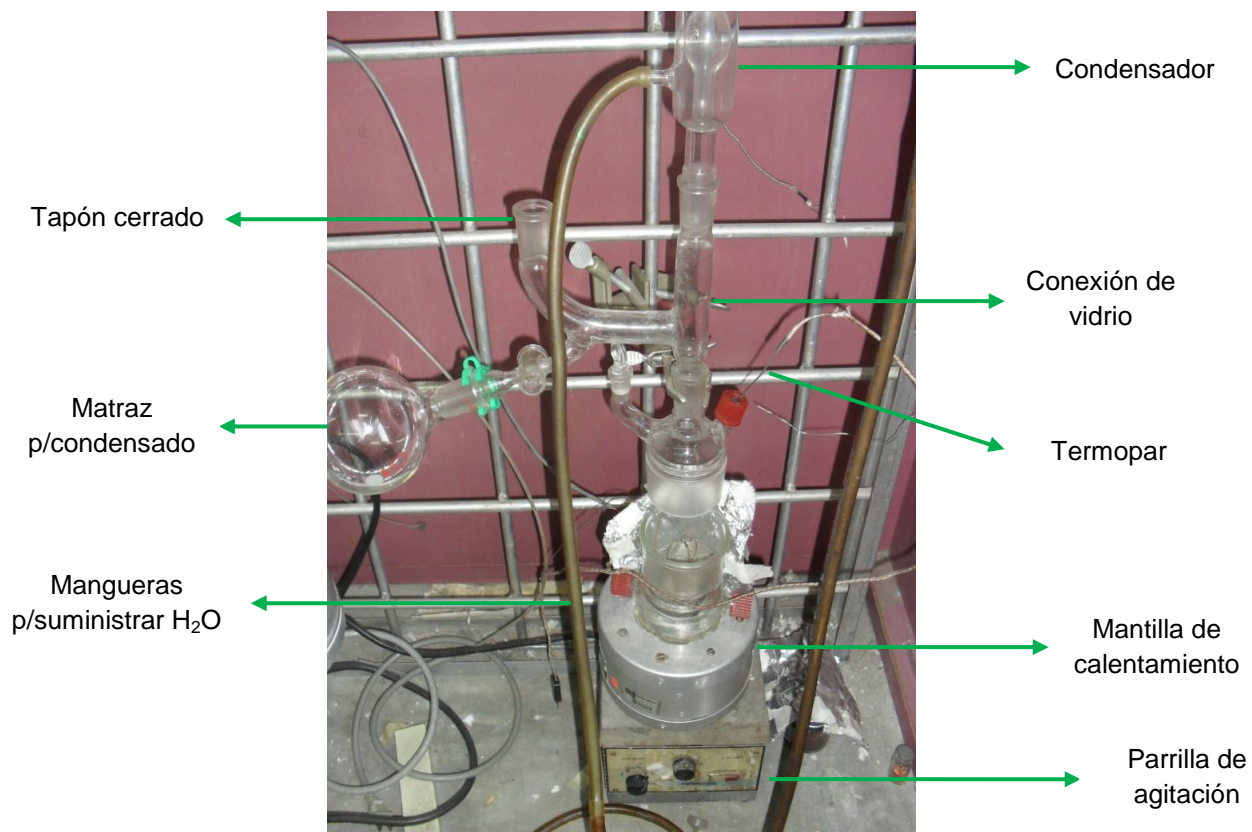
El proceso de esterificación del ácido malónico se llevó a cabo en un reactor semi continuo.

El reactor es un vaso de vidrio de 1 litro de capacidad que cuenta con una tapa de vidrio de 4 boquillas. La primera boquilla sostiene un termopar. La segunda boquilla soporta la aguja por donde se succiona las muestras de reacción y sostiene una canasta de acero mediante un filamento de acero inoxidable, en la canasta estaría contenida la resina. En la boquilla intermedia se colocó una conexión de vidrio que posee tres salidas; la primera está conectada a una columna de condensación; la segunda salida está controlada por una válvula para recolectar los vapores de la reacción (el agua y butanol condensados); la tercer salida se encuentra cerrada con un tapón de vidrio. La cuarta boquilla se cerró completamente.

La canasta de acero se sumergió en su totalidad con los reactivos. La canasta de acero fue manufacturada con una malla de acero de inoxidable de 0.42 mm (420 micras), las Figuras 2.2 y 2.3 ilustran el arreglo del equipo experimental.

El calentamiento se suministró a través de una mantilla eléctrica conectada a un termostato de la marca *Parr*. El condensador es de vidrio con una longitud de 45 cm, el agua para la condensación se dosificó con un sistema de bombeo

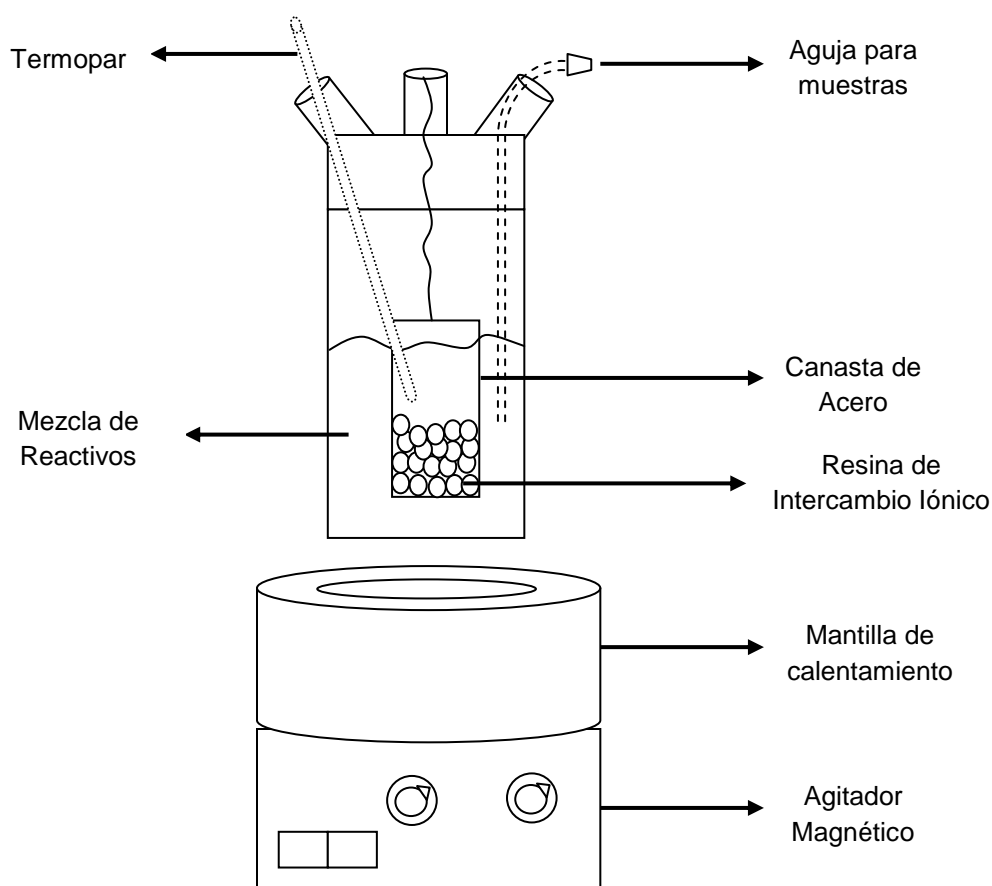
conformado por una bomba peristáltica y un controlador de flujo de la marca *MasterFlex Controller*. Por último la reacción estuvo en constante agitación con un agitador magnético de la marca *Thermolyne*.



**Fig. 2.2** Equipo Experimental

En la reacción de determinación del índice del éster se utilizó un matraz bola de 150 mL con una sola boquilla en donde se colocó una columna de condensación. El matraz se colocó en una parrilla de calentamiento y agitación de la marca *Ohaus*. El agua para la columna de condensación fue suministrada a través de una bomba peristáltica y un controlador de flujo de la marca *MasterFlex Controller*.

Además de los instrumentos usados para el equipo experimental, se utilizó material de vidrio de laboratorio en general para el análisis cuantitativo por volumetría.



**Fig. 2.3** Esquema del sistema experimental

### ***2.3.2 Procedimiento Experimental para estudio de actividad catalítica***

En una corrida típica se llevo a cabo el siguiente procedimiento:

1. Pesar cantidad de resina e introducirla en la canastilla.
2. Pesar los reactivos y cargarlos en el reactor.
3. La canastilla se soporta por la boquilla del reactor y se cierra instantáneamente. Se pesa todo el sistema.
4. El reactor se coloca en la mantilla eléctrica y se arma el equipo restante. Se ajusta el termorregulador a la temperatura deseada.
5. La toma de muestras inicia a partir de que la reacción ha llegado a la Temperatura indicada.

6. Al tiempo establecido se toma la respectiva muestra y se deposita en el frasco de vidrio. El frasco de vidrio se sumerge en un vaso que contenga hielo.
7. Al término de la reacción se enfría el reactor. Se pesa el sistema y se determina el balance de materia global.

#### **2.4 Pruebas de Caracterización de los catalizadores**

El alcance de la tesis engloba solo 5 resinas de intercambio iónico, 4 de ellos pertenecientes a la familia de Amberlyst como son el Amberlyst A-15 (A-15), Amberlyst A-35 (A-35), Amberlyst A-131 (A-131), Amberlyst XN-1010. Estas resinas conllevan a que el sistema de reacción sea heterogéneo.

Para contrastar los fenómenos difusionales en el caso de las resinas mencionadas, se realizó una reacción con un catalizador que incorporado con los reactivos formen una sola fase de tal manera que el sistema de reacción sea homogéneo. El catalizador seleccionado es el Ácido p-toluen sulfónico (APTS).

Previo a comenzar la reacción de producción del malonato de di-butilo, fue necesario evaluar las propiedades físicas y químicas de las resinas. El propósito es el de realizar un estudio sobre la naturaleza ácida de las resinas en la reacción y un breve bosquejo sobre los factores estructurales de las mismas.

#### ***Método Volumétrico para determinar la cantidad de sitios ácidos***

Se recurre a un método analítico volumétrico, que permita determinar los miliequivalentes por cada gramo de sólido (meq/g) con los que cuentan las resinas. El método analítico volumétrico consta del siguiente procedimiento:

1. Colocar en un soporte universal una bureta de 25 mL y llenarla con solución de HCl 0.1 N.

2. *Preparación del blanco.* Agregar 25 mL de NaOH 0.1 N en un matraz y 3 gotas de indicador (azul de bromotimol). Valorar la muestra con solución de HCl 0.1 N, registrar los mL gastados para neutralizar la muestra.  
*Nota:* el azul de bromotimol indica la neutralización de las soluciones cuando hay un vire de color amarillo a un color azul. (pH = 6.0-7.6)
3. *Preparación de la resina.* Pesar 0.25 g de la resina a valorar en un matraz y agregar 25 mL de NaOH 0.1 N, agitar la solución durante 30 min.
4. *Valoración de la resina.* Titular la muestra con solución HCl 0.1 N hasta la neutralización y registrar los mL gastados.
5. Repetir el procedimiento del paso 3 para la misma resina (al menos 3 veces) y promediar todos los resultados obtenidos.
6. Evaluar las resinas restantes con el mismo procedimiento.
7. Determinar cuántos sitios ácidos reaccionaron durante ese lapso de tiempo.

En la figura 2.4 se esquematiza el procedimiento experimental del método volumétrico.

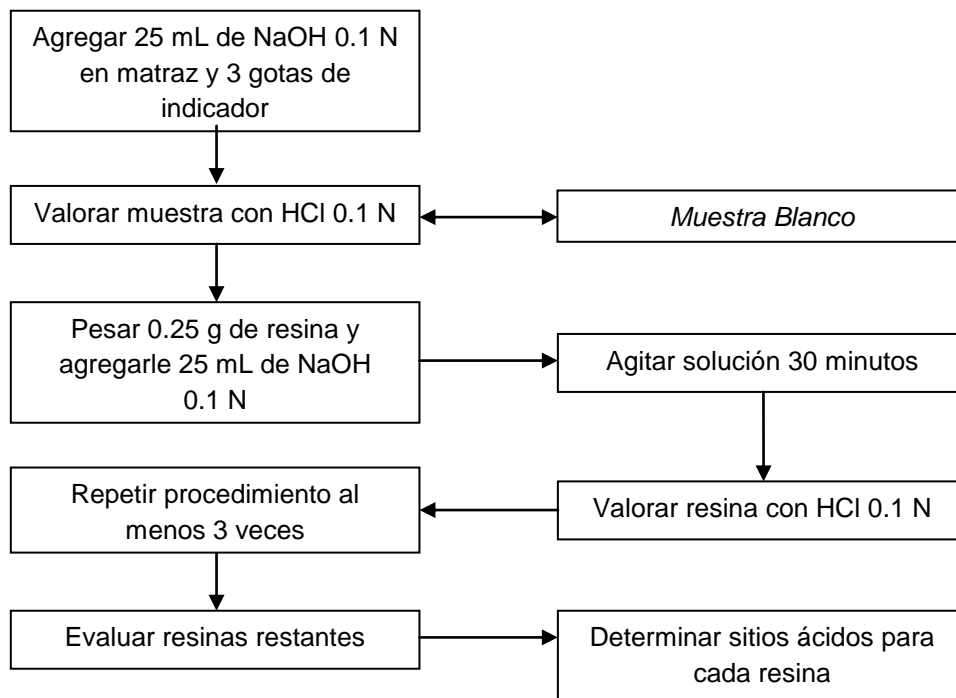


Fig. 2.4 Neutralización directa y titulación por retroceso



### ***Quimisorción selectiva de amoniaco***

A través del equipo Autosorb-1C de la compañía *Quantachrome* se realizó el análisis sobre la acidez total de las resinas con amoniaco de 99% de pureza. El equipo Autosorb-1C trabaja en conjunto con el programa de cómputo Autosorb 1. Para realizar el análisis, las resinas se deben someter a un pretratamiento con vacío ( $10^{-5}$  mmHg) por un lapso de tiempo de 24 horas. El método de análisis usado fue el de Bracketing o de doble isoterma.

### ***Fisorción de Nitrógeno***

Para conocer las propiedades texturales de las resinas que participarían en los análisis de la reacción, las resinas se sometieron a un análisis de adsorción con gas nitrógeno a una temperatura de 77.3 K en el equipo Autosorb 1-C para conocer el área superficial específica (BET), volumen específico de poro, tamaño de poro promedio y distribución de poro. De la misma manera se pretrataron las resinas a vacío ( $10^{-5}$  mmHg) a 180 °C por 24 horas.

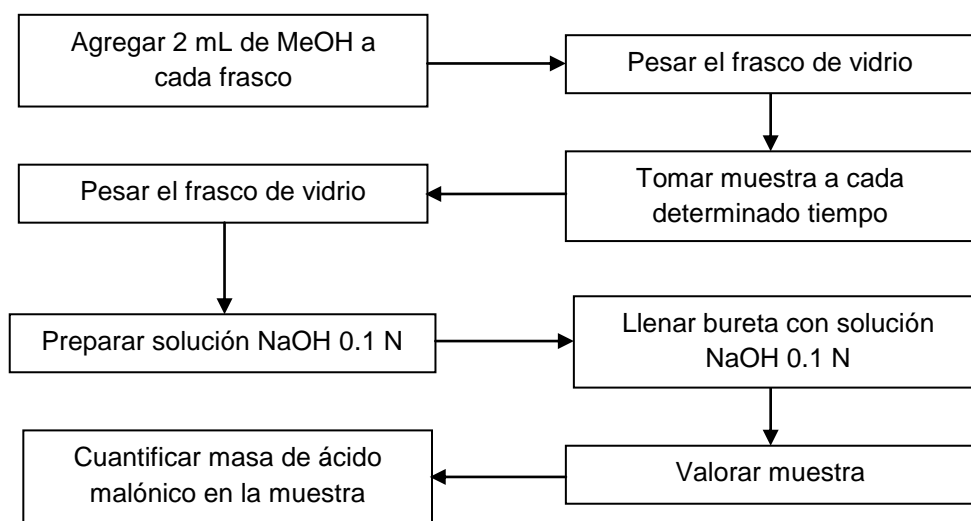
## ***2.5 Método analítico para cuantificar reactivos y productos***

### ***Método Volumétrico***

Se propuso un método sencillo y económico que permita cuantificar el avance de la reacción. El método usado es una técnica analítica de volumetría, tiene por objetivo evaluar el ácido malónico a través de muestras puntuales. El método consta de los siguientes pasos:

1. En pequeños frascos de vidrio, agregar 2 mL de metanol (MeOH) a cada frasco.
2. Pesar cada frasco con MeOH en la balanza analítica, registrar la masa.
3. Tomar la muestra correspondiente a cada tiempo y depositarla en el respectivo frasco.

4. Pesar nuevamente el frasco y registrar la masa final del frasco. Determinar la masa de la muestra.
5. Preparar una solución NaOH 0.1 N con MeOH.
6. Llenar una bureta de 25 mL con solución de NaOH 0.1 N.
7. Depositar la muestra del frasco de vidrio, agregar unas gotas de indicador de azul de bromotimol y valorarla hasta su neutralización. Registrar los mL de NaOH gastados.
8. Cuantificar la masa de ácido malónico contenida en la muestra



**Fig. 2.5** Esquema experimental de método volumétrico

### ***Espectroscopia IR***

Se enviaron algunas muestras del producto final a la *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química*. Se solicitó la prueba de Espectroscopia por Infrarrojo. Con ello se lograría confirmar si el producto obtenido solo es malonato de di-butilo o si existe alguna otra banda que pudiera corresponder a un grupo funcional ajeno al del producto de interés. Este análisis es una alternativa para conocer la pureza del producto y por tanto la selectividad de la reacción.

### ***Índice del éster***

El seguimiento de la experimentación por conducto del método volumétrico contempla solo resultados en base a la determinación del ácido malónico en la muestra. Para confirmar si este método es o no confiable en cuanto a los resultados obtenidos, se recurre a un método alternativo que corrobore los resultados por volumetría. El método es el índice del éster.

El índice o valor de éster es la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio, necesarios para saponificar los ésteres de 1 gramo de muestra. La diferencia entre el índice de saponificación y el índice de acidez, constituye el valor del éster <sup>(2)</sup>. La metodología es la siguiente:

1. Colocar 35 mL de etanol (EtOH) en un matraz y agregar 3 gotas de solución indicadora de fenolftaleína.
2. Valorar el EtOH con una solución de KOH 0.5 N hasta su neutralización. La neutralización del EtOH se observa a partir de que la solución se torna ligeramente tenue de un tono rosa muy claro.
3. En un matraz bola de base plana de 250 mL agregar 1.5 g del malonato de di-butilo.
4. *Índice de acidez.* Adicionar la solución de EtOH neutralizada al matraz bola y valorarla con KOH 0.5 N hasta neutralizarla. Registrar los mL gastados.
5. *Ésteres presentes.* A la solución neutralizada agregarle 35 mL de EtOH y depositar una barra magnética.
6. Colocar el matraz bola sobre la parrilla de calentamiento y agitación. Sobre la boquilla del matraz se ubicará una columna de vidrio, mantener a reflujo la solución de EtOH con la muestra.
7. Ajustar la parrilla a una temperatura de 115 °C con agitación constante durante 1 hora y media.
8. *Índice de Saponificación.* Al término de la reacción tomar 3 alícuotas de 2 mL cada una y valorarlas con HCl 0.5 N, respectivamente. De la misma manera se habrá de valorar la solución total del reactor. Determinar el índice del éster.

La figura 2.6 sintetiza el procedimiento experimental del índice del éster. La ventaja que presenta el método es cuantificar dos de las especies importantes de la reacción: el ácido malónico (índice de acidez) y el malonato de di-butilo (índice de saponificación) y como se mencionó, la diferencia entre los índices determina el índice del éster. Para fines más representativos, los resultados obtenidos no se expresaron en miligramos de KOH por cada gramo de muestra, se reportaron en términos de moles de ácido malónico así como de malonato de di-butilo.

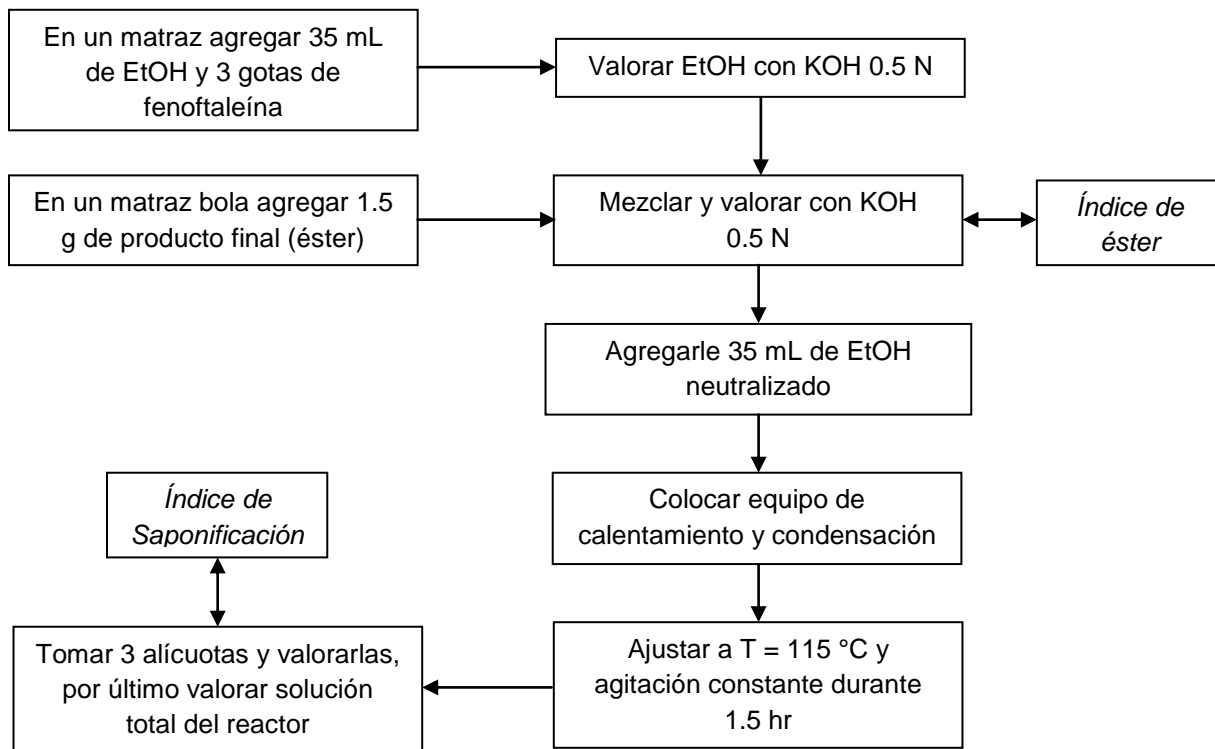


Fig. 2.6 Evaluación del Índice del éster

### 2.6 Parámetros de estudio e intervalos de aplicación

La reacción de producción del malonato de di-butilo se desarrolló bajo variables que pueden controlarse y así observar la contribución de cada parámetro de

operación. En la tabla 2.1 se muestra en resumen todos los parámetros de operación que contribuyen importantemente al desempeño catalítico de la resina.

**Tabla 2.1** Parámetros de Operación e Intervalos de Aplicación

<b>Parámetro</b>	<b>Intervalo de Aplicación</b>
Resina de Intercambio Iónico	Amberlyst A - 15 Amberlyst A - 35 Amberlyst A - 131 Amberlyst XN - 1010 Ácido p-toluen sulfónico
Temperatura (°C)	80 – 115
Relación molar de Reactivos (ALC/AC)	2.2 – 4.0
Concentración de sitios ácidos (meq H <sup>+</sup> )	14.4 – 61.3
Número de usos de la resina	1 – 4

### **2.7 Pruebas de Actividad**

Se estableció el orden que ha de tener el conjunto de actividades que abarca este proyecto de tesis con el propósito de observar por secciones y a detalle los parámetros de operación. Las actividades se enlistan en el orden como se estudiaron:

1. Selección del Catalizador
2. Efecto de la Temperatura
3. Efecto de la Relación molar de reactivos (ALC/AC)
4. Carga de Catalizador
5. Reutilización de la Resina

Por último, como una propuesta de recuperación de uno de los reactivos que intervienen en la producción del malonato de di-butilo, se realizó la simulación de separación del sistema agua-butanol.

**Bibliografía:**

1. Ullman, Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ta ed., ed. Advisory Board, USA, 1987, Vol. A16.
2. *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, 7ª ed., Tomo I, México, 2000.

# Capítulo III

## Resultados y Discusión

### **3.1 Pruebas de Caracterización de los Catalizadores**

Las pruebas que se realizaron fueron para analizar la estructura físico-química de las resinas y definir con detalle la función que desempeñan esas características en la actividad catalítica de las resinas A-15, A-35, A-131 y XN-1010.

#### **3.1.1 Método Volumétrico para determinación de sitios ácidos**

El método analítico volumétrico evaluó de forma sencilla y rápida la acidez total que poseen las resinas participantes. Es un método analítico práctico, económico y sencillo en el que solo es necesario material de vidrio general de laboratorio para llevar a cabo el análisis. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1.

La tabla 3.1 denota una comparación entre los resultados obtenidos por volumetría, por quimisorción y los reportados por el Fabricante. Se observó que los resultados teóricos así como los reportados en la *Tesis: Alquilación de Benceno con Olefinas Ligeras, 2001*<sup>(1)</sup>, no difieren en gran proporción con los datos experimentales, por lo que la evaluación por este método fue muy conveniente.

### 3.1.2 Quimisorción selectiva de amoniaco

Este análisis presenta un menor margen de error por encima del método por volumetría. Se elaboró una comparación entre ambos métodos de caracterización (método volumétrico y quimisorción), los resultados se presentan en la tabla 3.1 y en la figura 3.1.

**Tabla 3.1** Acidez Total de las Resinas de intercambio iónico

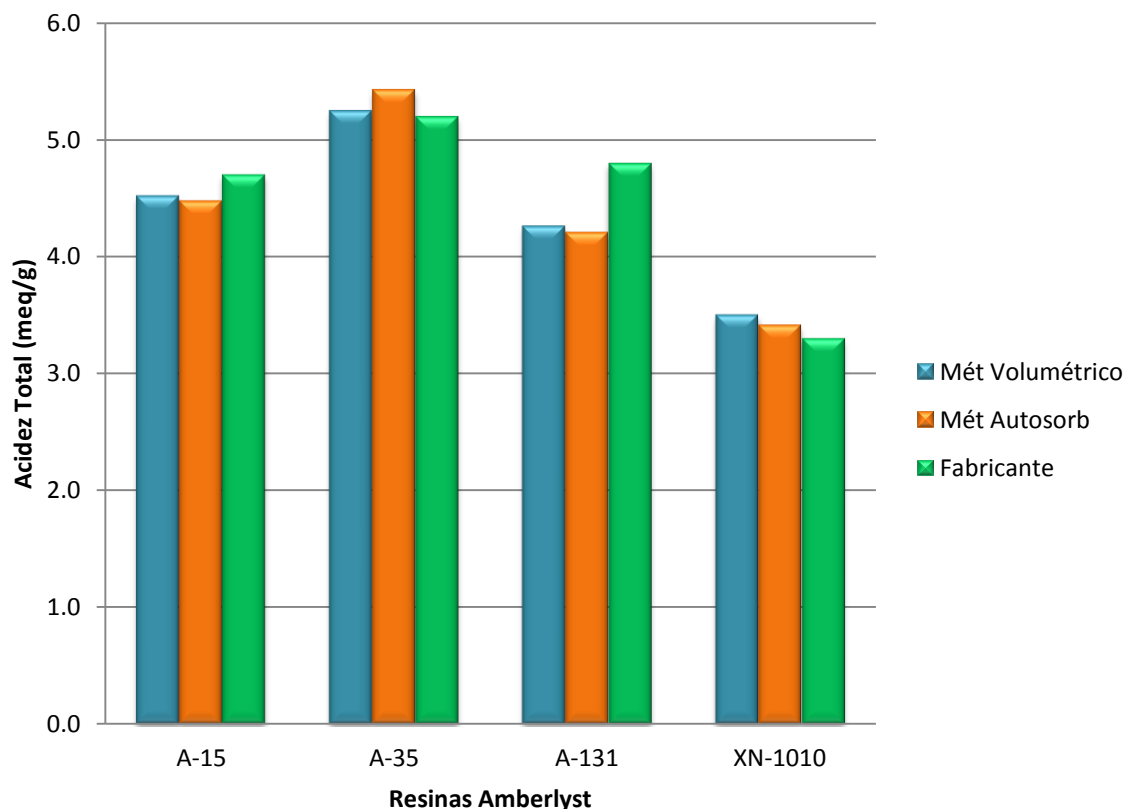
<b>Catalizador</b>	<b>meq/g de sitios ácidos (método volumétrico)</b>	<b>meq/g de sitios ácidos (Equipo Autosorb)</b>	<b>meq/g reportado Fabricante (2,3)</b>
A – 15	4.517	4.472	4.7
A – 35	5.244	5.422	5.2
A – 131	4.260	4.203	4.8
XN – 1010	3.500	3.412	3.3

Como se puede apreciar en la tabla 3.1 y gráficamente en la figura 3.1, la acidez total reportados en miliequivalentes por cada gramo de resina entre ambos métodos no muestran diferencias tan significativas ni valores tan lejanos a los teóricos, no se puede juzgar que método es el mejor uno respecto al otro pues todo dependerá de la necesidad y de un minucioso criterio para interpretar los resultados. Sin embargo, no es el único aspecto que se ha de considerar pues también depende de los costos y tiempo con el que se dispone para invertirlo en las pruebas, el método volumétrico es mucho más económico y rápido que lo que costaría un análisis por el equipo Autosorb que por estimación ha de ser de \$7,000.00 M.N. y que tiene una duración de 24 horas.

Una vez recabada la información sobre estas resinas, se puede destacar que poseen una capacidad de acidez muy distinta a pesar de pertenecer a la misma familia de catalizadores. Esta propiedad en la operación de algún proceso les



confiere una masa específica para una determinada acidez, es decir, que cuando se utilicen las resinas A-15 y A-35 se necesitarán menores cantidades de catalizador a diferencia de las resinas A-131 y XN-1010 en las que intervendrán con mayores cantidades para obtener una misma acidez.



**Fig. 3.1** Acidez Total por Método Analítico Volumétrico y Equipo Autosorb

### 3.1.3 Fisisorción de Nitrógeno

Este método permitió observar a detalle las propiedades físico-químicas de las resinas A-15, A-35, A-131 y XN-1010.

En base a los resultados presentados en la tabla 3.2, se observó que a pesar de pertenecer al mismo conjunto de catalizadores Amberlyst de naturaleza ácida y estar formadas por los mismos compuestos químicos, es muy distinta la

constitución estructural para cada una de las resinas, dicho fenómeno se puede correlacionar con el acomodo de las cadenas de divinil benceno/estireno cuando se lleva cabo el proceso de entrecruzamiento en la formación del catalizador. Vandersall <sup>(4)</sup> asegura que existen muchos parámetros que pueden ser controlados durante la síntesis de una resina polimérica. Entre estos están el grado de entrecruzamiento (porcentaje de DVB), y los solventes que son usados (generalmente los agentes forma-poros para la fabricación de resinas macrorreticulares), y el tipo de procesos de funcionalización. Los cambios en todos o en alguno de estos pueden afectar las propiedades químicas y físicas de la resina.

**Tabla 3.2** Análisis de Fisorción a 77.35 K para resinas de intercambio iónico

<b>Resina</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diámetro de poro promedio (Å)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>
A-15	45.95	295.3	0.3393
A-35	42.42	316.2	0.3353
A-131	1.581	No Aplica	2.515x10 <sup>-3</sup>
XN-1010	503.2	53.66	0.6750

Así mismo, se obtuvo la linealización de la Isoterma BET para cada una de las resinas, las figuras 3.2 y 3.3 representan gráficamente los resultados obtenidos.

En las figuras 3.2 y 3.3 se aprecian que las rectas BET de las resinas son inversamente proporcionales a las áreas superficiales. Si la resina posee un área superficial grande, entonces la pendiente disminuirá. Por el contrario si las resinas poseen una menor área superficial la pendiente aumentará. El orden (mayor a menor), que las resinas siguen es el siguiente: A-131 > A-35 > A-15 > XN-1010.

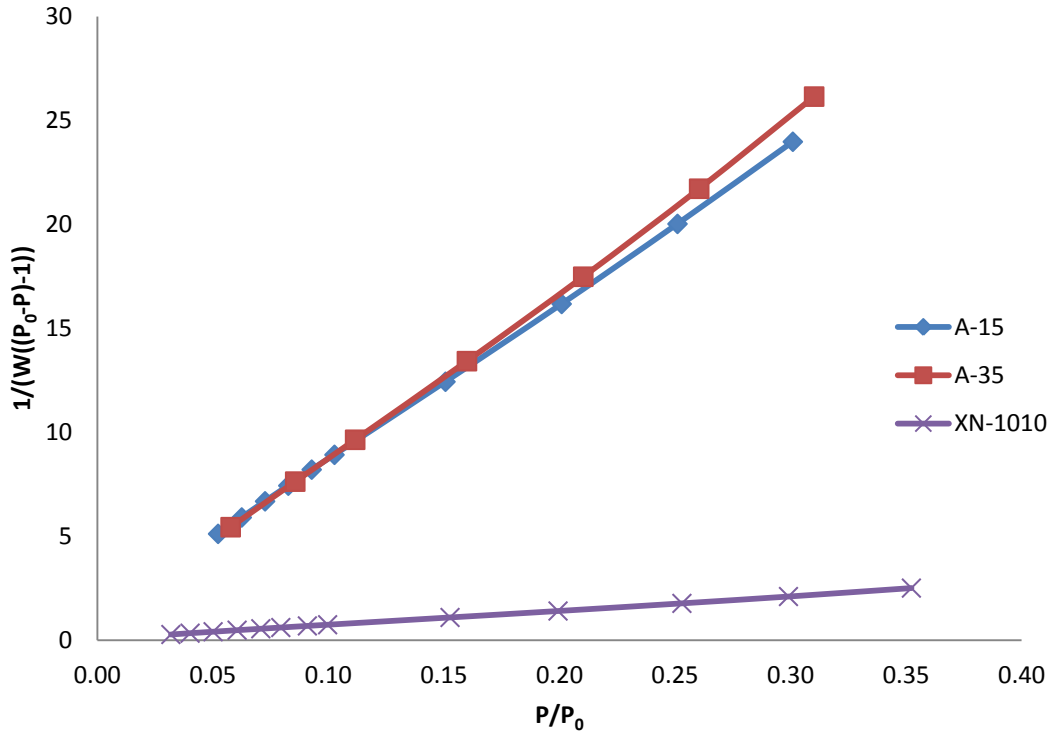


Fig. 3.2 Linealización-Isoterma de BET de las resinas A-15, A-35 Y XN-1010

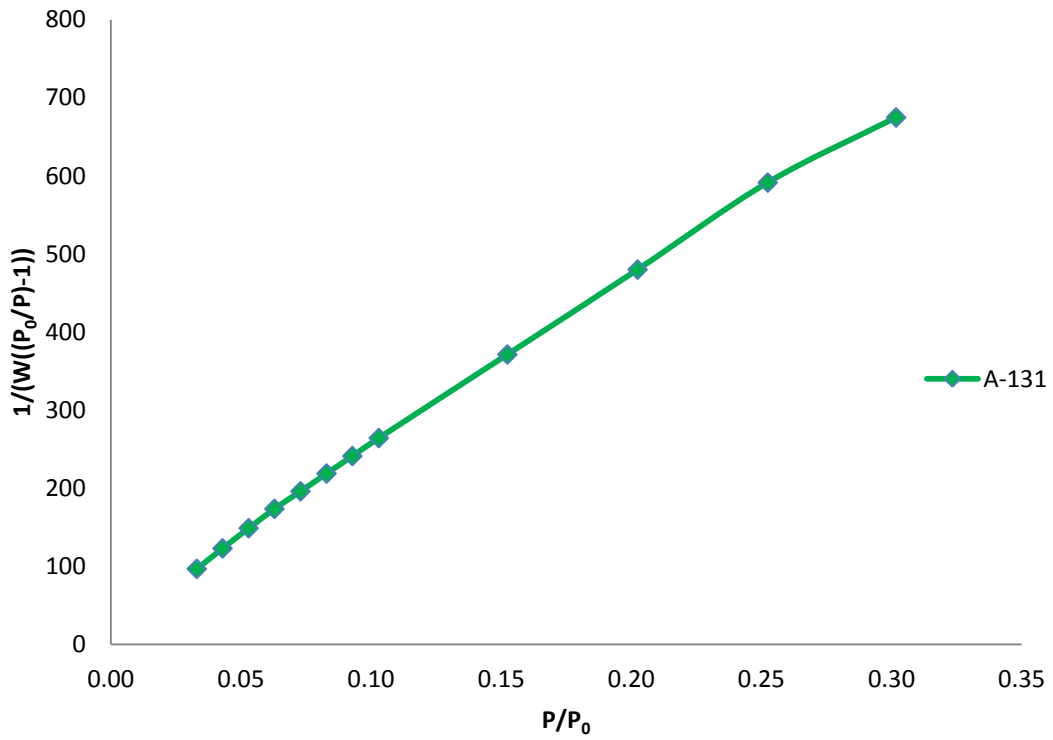


Fig. 3.3 Linealización-Isoterma de BET de la resina A-131

El último análisis que implica la Fisisorción de Nitrógeno es el Método DFT (Teoría de la Densidad Funcional), este método sirve para obtener la distribución de tamaños de poros en materiales. Con los datos correspondientes se generó la figura 3.4.

La distribución de tamaño de poro se usa para predecir la difusividad efectiva en un catalizador poroso, o, de la facilidad de acceso de las moléculas de reactante al interior del catalizador por difusión. Frecuentemente se toma como un arreglo de poros cilíndricos de diferente radio, orientados aleatoriamente. <sup>(5)</sup>

Debido a la estrecha relación entre la figura 3.4 y la tabla 3.2 se pudo concluir las características y la estructura morfológica de cada resina.

La resina A-15 y A-35, son resinas poliméricas ácidas que poseen buenas áreas superficiales. La figura 3.4 muestra que son resinas que están constituidas por macroporos por lo que en la tabla 3.2 se obtuvieron volúmenes y diámetros de poro de dimensiones medias, los sitios activos se encontrarán distribuidos a lo largo de esa área superficial siendo muy accesibles para las reacciones. Ambas resinas serán del tipo macroporosas.

En el caso de la resina A-131 se comprobó que es una resina no porosa. La tabla 3.2 muestra que tiene un área superficial muy baja y en la figura 3.4 se observó que no posee ningún poro. Los sitios ácidos de esta resina solo se encuentran en la superficie y por consiguiente en esta resina no se presentarán tantos problemas difusionales durante las reacciones en contraste con las dos primeras resinas.

Por último, la resina XN-1010 es un catalizador que posee un área superficial muy grande, lo que origina poros de menor tamaño. La figura 3.2 muestra que esta resina en su estructura interna posee dos tipos de poros como son: los microporos y los mesoporos. Este catalizador es una resina microreticular o de tipo gel.

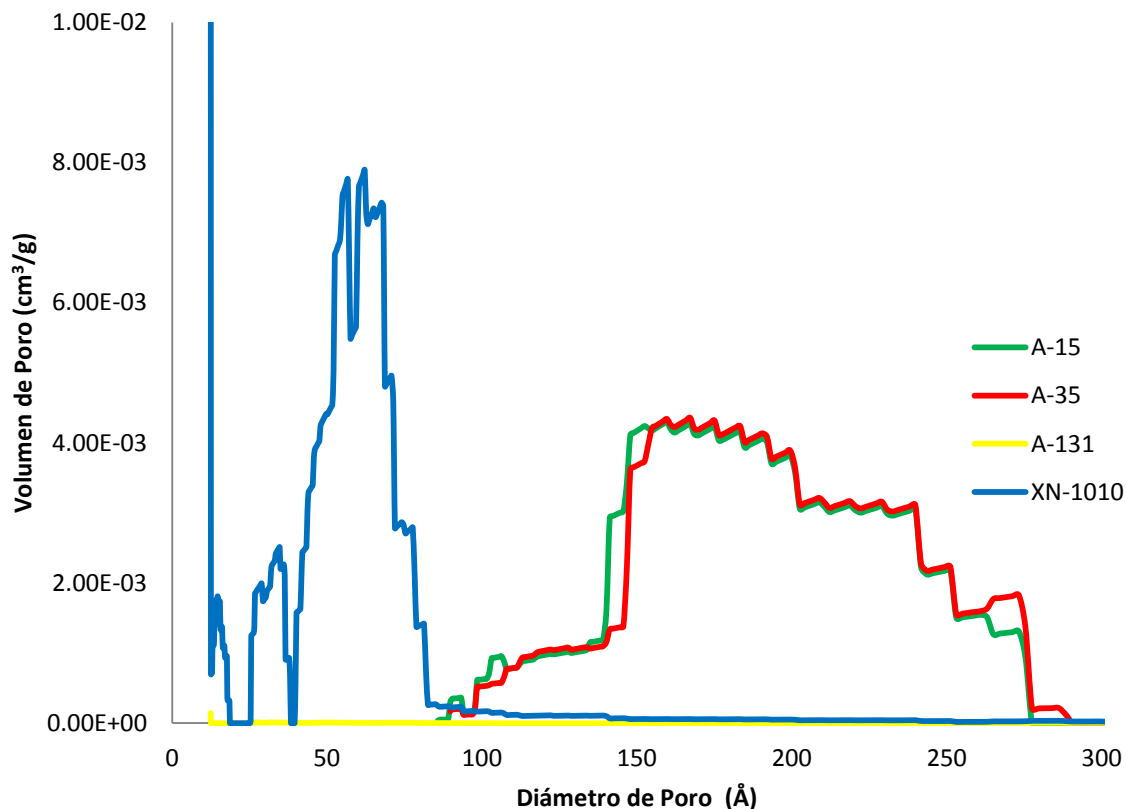


Fig. 3.4 Distribución de Poro por el método DFT

### 3.1.4 Fuerza Ácida

Un parámetro que no se evaluó experimentalmente, pero que es de gran importancia en la caracterización de acidez es la Fuerza Ácida. La fuerza ácida se define por los sitios ácidos que son más activos para interactuar con los reactivos <sup>(4)</sup>. Las fuerzas ácidas pueden ser medidas mediante la función de acidez de Hammett ( $H_0$ ). Para disoluciones acuosas diluidas,  $H_0$  se aproxima al pH; cuanto más débil es una base, más fuerte es la acidez del disolvente que se tiene que usar para protonar la base <sup>(6)</sup>. Los valores para las resinas A-15 y A-35 son  $H_0 = -2.20$  y  $H_0 = -2.65$ , respectivamente, esos valores si se comparan con la de un ácido mineral comercial corresponderían al ácido sulfúrico al 35% ( $H_0 = -2.16$ ) para la A-15 y ácido sulfúrico al 48% ( $H_0 = -2.66$ ) para la A-35. <sup>(7,4)</sup>

### 3.2 Método analítico para cuantificar reactivos y productos

#### 3.2.1 Método Volumétrico

Los resultados generados por este método son los que se optaron para el seguimiento de la reacción, aunque no es un método riguroso genera resultados aceptables y que se comprueban en la siguiente sección experimental. Un ejemplo del balance de materia obtenido mediante este método se muestra en la tabla 3.3. Los resultados son de una reacción a 110 °C y un 20% de exceso de alcohol, la evaluación de la reacción inicio una vez que se alcanzó la temperatura de 110 °C.

**Tabla 3.3** Alimentación de reactivos, Reacción a 110 °C y 20% de exceso

Alimentación	Masa (g)	Moles
Acido Malónico	61.49	0.5909
Butanol	106.49	1.4367
Total	167.98	2.0275

**Tabla 3.4** Balance de Materia expresados en moles

Tiempo (min)	Ác Mal. en el Reactor	BuOH sin reaccionar	Éster producido	H <sub>2</sub> O producidos	Moles Totales
0	0.3253	0.9054	0.2656	0.5313	2.0275
15	0.3115	0.8778	0.2794	0.5589	2.0275
30	0.2138	0.6824	0.3771	0.7542	2.0275
50	0.1273	0.5095	0.4636	0.9272	2.0275
100	0.0815	0.4178	0.5094	1.0188	2.0275
125	0.0711	0.3970	0.5198	1.0396	2.0275
150	0.0646	0.3840	0.5263	1.0526	2.0275
175	0.0626	0.3801	0.5283	1.0565	2.0275
200	0.0573	0.3694	0.5336	1.0672	2.0275

### 3.2.2 Índice del éster

El índice del éster verificó la precisión del método volumétrico y confirmó que la selectividad de las reacciones es tan cercana al 100%.

La primera reacción que se llevó a cabo para tener una prueba estándar fue con un reactivo analítico, arbitrariamente se trabajó con el metil benzoato por ser un reactivo con un solo grupo éster. Los parámetros de reacción son los siguientes:

**Tabla 3.5** Parámetros de Operación para Índice de éster con Reactivo Analítico

<b>Reactivo</b>	Metil 4-hidroxi benzoato, 99% puro
<b>Temperatura</b>	105 °C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Tiempo de Reacción</b>	1.5 hrs

Al valorar la muestra se analizó que el método del índice de éster cuantifica el 91.7% del total de muestra valorada. Para la pruebas con malonato de di-butilo se consideró un error de 8.3%.

La tabla 3.6 muestra las condiciones de operación de una prueba elegida aleatoriamente con malonato de di-butilo. La tabla 3.7 muestra una breve comparación entre los resultados por el método volumétrico y los resultados generados por el índice de éster.

**Tabla 3.6** Parámetros de Operación para Índice de éster con Lote de producción

<b>Identificación del Lote</b>	1ra. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 2.2
<b>Temperatura</b>	105 °C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Tiempo de Reacción</b>	1.5 hrs

Tabla 3.7 Comparación entre el método volumétrico y el método de índice de éster

Identificación del Lote	1ra. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 2.2		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.0557	0.0571	2.45
Butanol	0.2488	0.2309	7.19
Malonato de di-butilo	0.5769	0.5777	0.135
Agua	1.1539	1.1535	0.035

Como se percibió en el porcentaje de error, la concentración que tiene el error de cuantificación más grande es la del butanol. Esto debe a que es el único componente que no fue calculado como los otros componentes que se obtienen por la relación estequiométrica, y se obtuvo por diferencia del balance global.

Sin embargo, el interés de esta reacción (índice de éster); es evaluar la cantidad de ácido y los ésteres presentes en la solución final, al haber un menor porcentaje de error en las concentraciones del ácido malónico y el malonato de di-butilo con respecto a las concentraciones valoradas por volumetría, se concluyó que el método volumétrico es una prueba aceptable y confiable para el seguimiento de la reacción de esterificación del ácido malónico.

Al aplicar el índice de éster a un amplio número de lotes experimentales, se determinó que los resultados para el ácido malónico remanente y del malonato de di-butilo no difieren en gran porcentaje de los resultados cuantificados por el método volumétrico. Se aprobó como único método al de volumetría para la valoración de la reacción.

En la tabla 3.8 se muestran algunos ejemplos de los resultados obtenidos al aplicar el método del índice del éster a diversos lotes experimentales.



Tabla 3.8 Ejemplos de valoración de reactivos y productos por índice del éster

Identificación del Lote	3ra. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 3.0		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.0297	0.0289	2.7
Malonato de di-butilo	0.4635	0.4810	3.6

Identificación del Lote	1ra. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 2.0		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.1255	0.1264	0.7
Malonato de di-butilo	0.5551	0.5737	3.2

Identificación del Lote	2da. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 2.4		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.0573	0.0584	1.9
Malonato de di-butilo	0.5336	0.5356	0.4

Identificación del Lote	1ra. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 3.0		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.0401	0.0423	5.2
Malonato de di-butilo	0.5702	0.5863	2.7

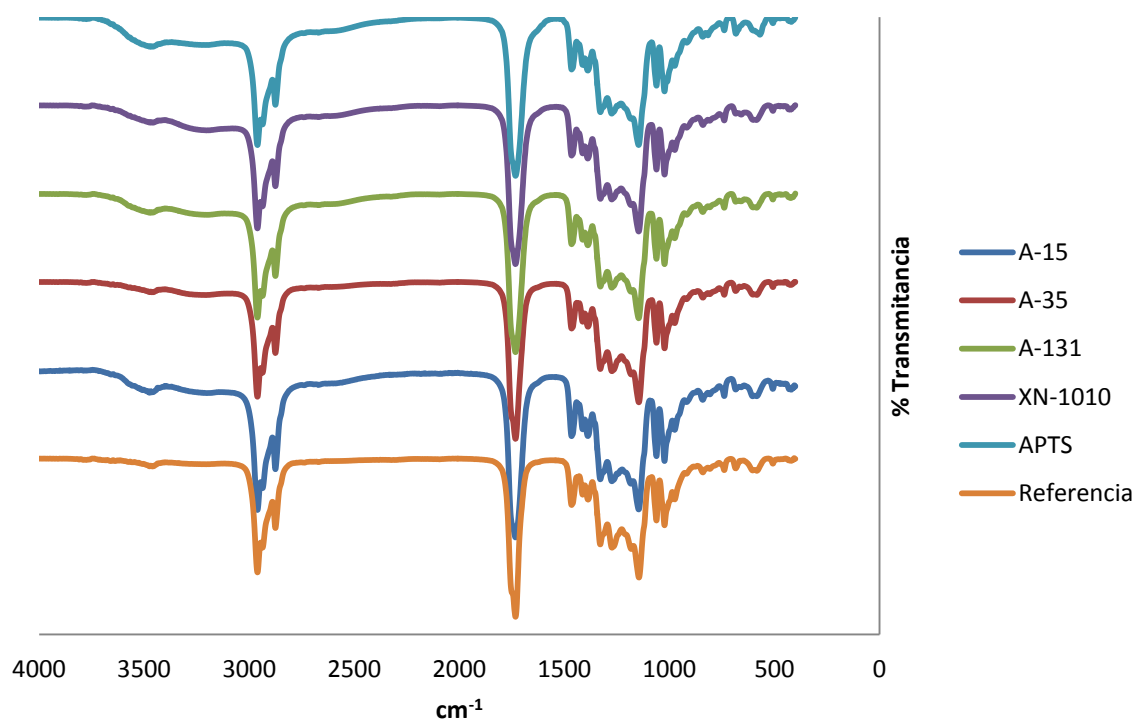
Identificación del Lote	2da. Rxn A-35, 110 °C, ALC/AC = 3.0		
Moles	Método Volumétrico	Índice de éster	% Error
Ácido Malónico	0.0257	0.0247	3.9
Malonato de di-butilo	0.4670	0.4444	4.8

### 3.2.3 Espectroscopía IR

La espectroscopía IR (Infrarrojo) es un análisis que se usó para determinar las impurezas en el producto obtenido (malonato de di-butilo). Las muestras que se enviaron a analizar pertenecen a las reacciones de esterificación realizadas con las diferentes resinas participantes. De esa forma se identificaría si en un caso específico se formó algún producto secundario por causa de la actividad catalítica de la resina.

Se realizó la figura 3.5, se comparó el producto obtenido con cada resina y la de una muestra de referencia (muestra que se sometió a destilación para retirar el exceso de alcohol o agua remanente antes de ser analizada). Si bien los resultados muestran que todas las bandas de los grupos funcionales coinciden entre muestras, es necesario, compararlo con algún estándar para asegurar que efectivamente el producto obtenido es el malonato de di-butilo.

Se recurrió a la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST) <sup>(8)</sup> y del Spectra Database for Organic Compounds (SDBS) <sup>(9)</sup>. Se optó por la segunda base de datos por la información complementaria que reportan. El espectro IR se muestra en la figura 3.6.



**Fig. 3.5** Comparación de los espectros de IR para cada resina

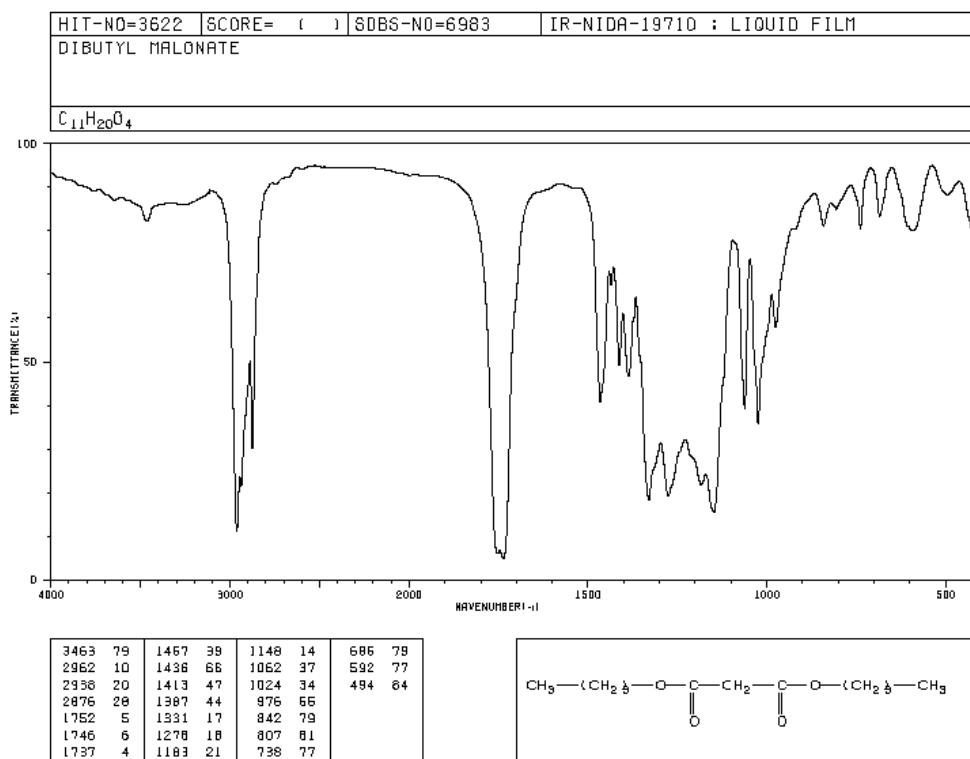


Fig. 3.6 Espectro IR, base de datos de SDBS

Se analizó las muestras experimentales contra la base de datos y se determinó que las bandas corresponden al del estándar, por lo tanto, en todas las reacciones se obtuvo el malonato de di-butilo y en ningún caso se formaron productos secundarios o intervino alguna impureza. La selectividad ha sido prácticamente del 100%. Se destaca lo que Sharma M. M. <sup>(4)</sup> menciona, las resinas muchas veces dirigen a las reacciones de esterificación y eterificación a altas selectividades.

### 3.3 Estudio del desempeño catalítico de las resinas de intercambio iónico

#### 3.3.1 Selección del Catalizador

La primera parte que comprende el estudio de la actividad catalítica es la selección del catalizador, el principal criterio es la mayor producción del malonato de di-butilo. Los parámetros de operación se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Parámetros de Operación para la selección de catalizador

Catalizador (Parámetro Variable)	Amberlyst A-15 Amberlyst A-35 Amberlyst A-131 Amberlyst XN-1010 Ácido p-toluen sulfónico
Temperatura (°C)	100
meq H <sup>+</sup>	14.4
ALC/AC	2.2
Presión	Atmosférica
Volumen de Reacción (mL)	60

Los valores en la figura 3.7 se encuentran expresados en gramos del producto por cada gramo de catalizador en un mL de mezcla a lo largo de 140 minutos de reacción.

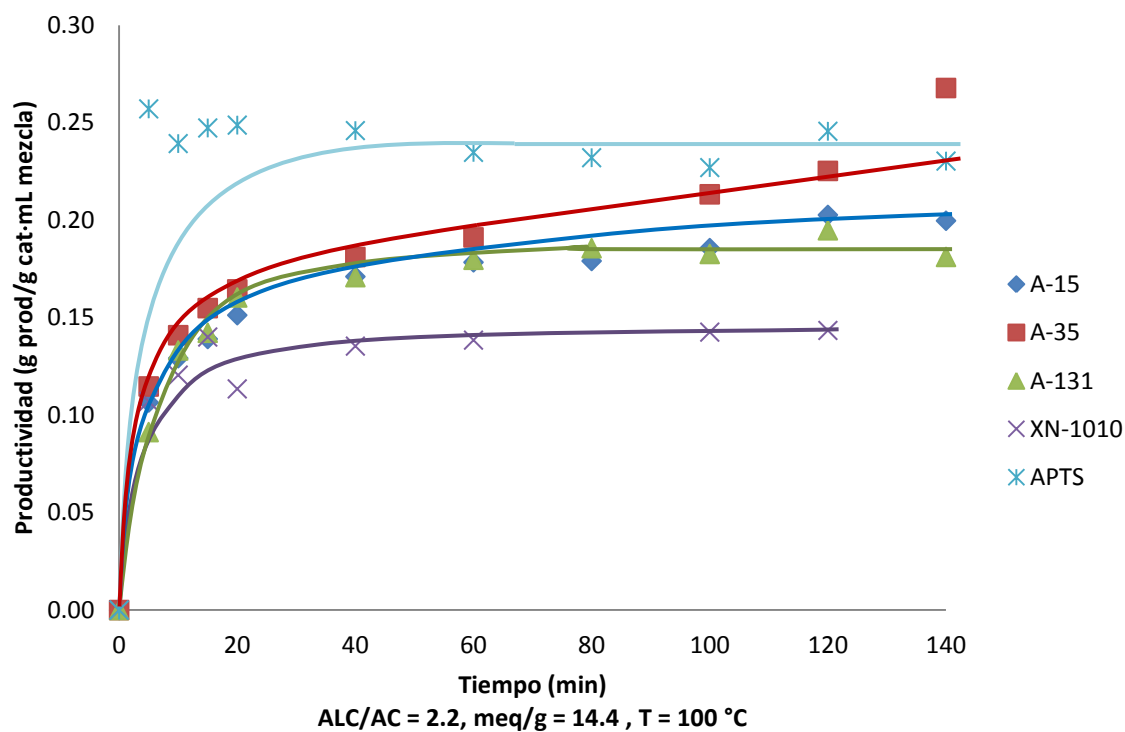


Fig. 3.7 Desempeño de resinas de intercambio iónico para la producción del malonato de di-butilo

La figura 3.7 expresa a detalle que a pequeños intervalos de tiempo el que tiene un mejor desempeño es el ácido p-toluen sulfónico, debido a que el proceso no necesita de grandes lapsos de tiempo para la obtención del malonato de di-butilo. Sin embargo, la problemática de los catalizadores convencionales es que no son amigables para el medio ambiente; generan un mayor deterioro de los equipos y un cambio brusco en el pH del medio de reacción, aunado a que para remover el catalizador de la reacción se necesita de una etapa indispensable de separación durante el proceso. En los primeros minutos de reacción se obtienen los mejores valores de conversión.

Por el contrario, los procesos con resinas de intercambio iónico no necesitan de una etapa indispensable de separación, al encontrarse en proceso se pueden contener en una canasta de acero que evite el deterioro del catalizador. Harmer y colaboradores <sup>(10)</sup> aseguran que, estos catalizadores reducen la corrosión de los equipos, la facilidad de separación del producto, menor contaminación en las corrientes gastadas y el reciclaje del catalizador.

Por otro lado, las resinas de intercambio iónico como el Amberlyst A-15, Amberlyst A-35, Amberlyst A-131 y Amberlyst XN-1010 al estar constituidas por una matriz polimérica de divinil benceno/estireno y estar funcionalizados por grupos sulfónicos, será distinto el proceso de reacción: implicará la quimisorción de los reactivos, la etapa de reacción y la desorción de los compuestos.

Aunque se esperaría que todos sigan la misma tendencia de desempeño, existe otro factor, y es el ordenamiento de la matriz polimérica que repercute directamente en el acomodo y la disposición de los sitios activos.

Dependiendo del grado de entrecruzamiento será la accesibilidad de los sitios ácidos, el tamaño de poro difiere para cada resina. El tamaño de los poros es inversamente proporcional a la cantidad de agente reticular <sup>(11)</sup>. Este fenómeno se asocia a un descenso o incremento en los problemas difusionales durante la reacción, es fácil distinguir que el ácido p-toluen sulfónico no sufre de estos problemas porque todos los sitios activos estarán disponibles.

Por último, la fuerza ácida de los catalizadores participa de manera gradual en la actividad catalítica de las resinas, debido a que es un indicador de que tan activos son los sitios ácidos disponibles que participan en la reacción.

Se concluyó que la resina que mejor cumple con las expectativas es la Resina Amberlyst A-35, por su mayor producción hacia el malonato de di-butilo, una mayor disponibilidad de los sitios activos y su alta actividad catalítica para esta reacción.

### ***3.3.2 Selección de la Temperatura de Reacción***

Las resinas de intercambio iónico son catalizadores que mecánicamente son más estables, esto le adjudica mejores propiedades de resistencia a altas temperaturas o de soportar la fricción al entrar en contacto con los reactivos.

En la elección del intervalo de temperatura para la operación del proceso se consideró hasta que temperatura es permisible operar de tal manera que no se alterará la constitución física de la resina A-35. Sergej Blagov y colaboradores <sup>(12)</sup>, indican que por la estabilidad térmica de las resinas de intercambio iónico, la temperatura límite para la producción industrial es cerca de 130 °C. Así mismo, el fabricante sugiere que las resinas no sean sometidas a Temperaturas por arriba de los 120 – 130 °C. <sup>(13)</sup>

Se observó que con la temperatura de 100 °C, la conversión no es muy susceptible a bajas relaciones molares de los reactivos. Por esta razón se incrementó hasta un 20% de exceso la concentración del butanol.

Se establecieron nuevas condiciones de operación en la tabla 3.10.

Tabla 3.10 Parámetros de Operación variando Temperatura

<b>Catalizador</b>	Amberlyst A-35
<b>Temperatura</b>	<b>80 °C - 115 °C</b>
<b>meq H<sup>+</sup></b>	14.4
<b>ALC/AC</b>	2.4
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Volumen de Reacción (mL)</b>	60

Se aprecia en la figura 3.8 que a diferencia de los 2 primeros valores de temperatura, se decidió ampliar el tiempo de corrida para las últimas 2 experimentaciones y verificar si más allá de 140 minutos habría un incremento o un descenso de la conversión.

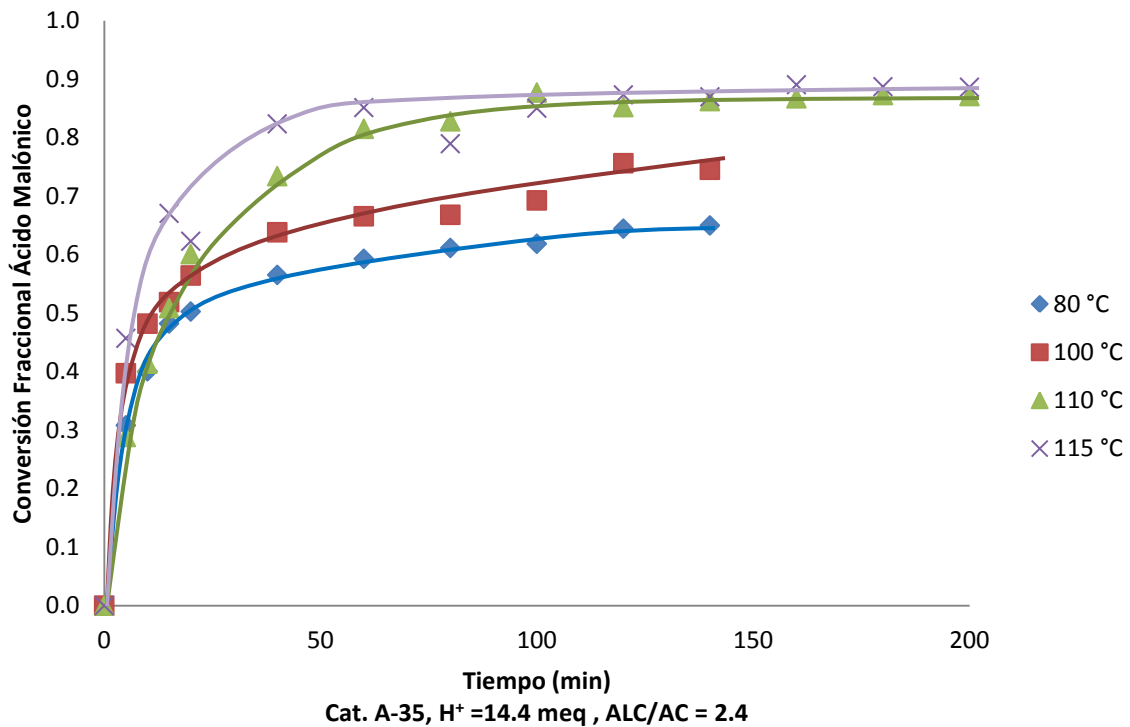


Fig. 3.8 Comportamiento de la Conversión a diferentes Temperaturas

El incremento en la temperatura está asociado al aumento de energía cinética de las moléculas de los reactivos, al aumentar la energía también lo harán las colisiones entre ellas favoreciendo la interacción y reacción del ácido y el alcohol. La sola intervención del catalizador dirige a la reacción a una ruta con menor energía de activación y el incremento en la temperatura provocan que los reactivos alcancen más rápido la energía de activación, lo que significa que la formación de los intermediarios de la reacción y la obtención de los productos será a pequeños intervalos de tiempo. Yadav y colaboradores <sup>(14)</sup>, mencionan que si la conversión incrementa con la temperatura, entonces es una de las razones que indican una ausencia de los efectos de transferencia de masa en la reacción.

A la temperatura de 115 °C se alcanza la mayor conversión, pero el sistema se vuelve muy inestable. El incremento para esta temperatura se verá favorecido hasta que se logre extraer una cantidad significativa de agua y del sistema azeotrópico entre el agua y butanol, si no ocurre esto, el proceso difícilmente alcanza los 115 °C.

Al visualizar la Figura 3.8, es fácil identificar el efecto de la temperatura a una relación molar de reactivos de 2.4, como es de esperarse al haber un incremento de temperatura se logra obtener una mayor conversión en la reacción. Sin embargo, en la elección de la temperatura no solo se consideró el punto en el que se logra la mayor conversión y el que disminuya los costos de operación, sino que se analizó si por seguridad el proceso es conveniente operarlo a altas temperaturas.

Siendo estas afirmaciones una parte del conjunto de factores mencionados, se optó por la Temperatura de 110 °C por los siguientes argumentos:

- La estructura polimérica de la resina A-35 no se ve afectada por la Temperatura de 110 °C, favoreciendo la vida útil del catalizador.
- Se logró obtener una conversión apropiada para la producción del malonato de di-butilo.
- A esa Temperatura la operación es estable.



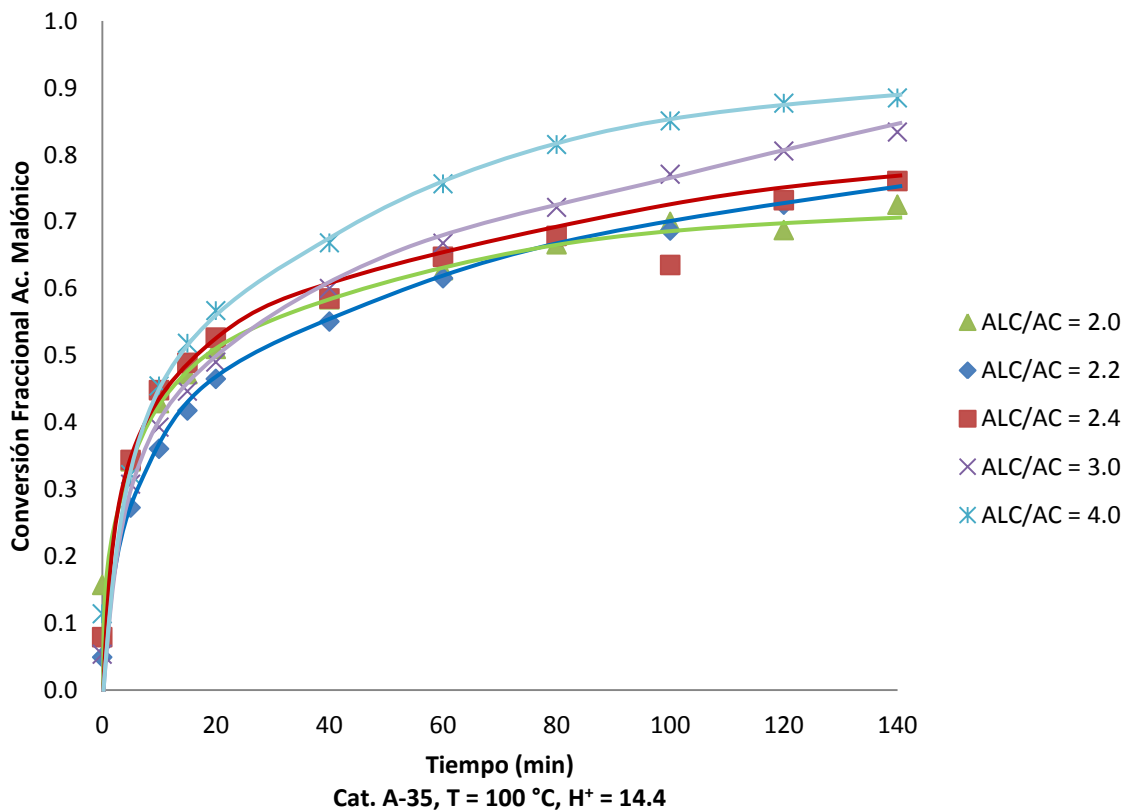
### 3.3.3 Selección de la Relación molar inicial de reactivos

Por medio de la literatura se encontró que la termodinámica de la reacción de esterificación se ve beneficiada al tener un exceso de butanol.

La relación molar estará expresada en moles de butanol por cada mol de ácido malónico (ALC/AC). Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11** Parámetros de Operación variando la relación molar de reactivos

<b>Catalizador</b>	Amberlyst A-35
<b>Temperatura (°C)</b>	100
<b>meq H<sup>+</sup></b>	14.4
<b>ALC/AC</b>	<b>2.0 - 4.0</b>
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Volumen de Reacción (mL)</b>	60



**Fig. 3.9** Comportamiento de la Conversión a diferentes relaciones molares

La figura 3.9 ilustra el comportamiento de la conversión a diferentes relaciones molares entre el butanol y el ácido malónico, una observación interesante es que a relaciones mayores entre butanol y ácido malónico se obtendrá un alto grado de conversión al final de la reacción. Se aprecia que a la proporción más grande (ALC/AC = 4.0), la pendiente de la conversión al minuto 20 es mayor que las otras pendientes. En los minutos posteriores la reacción ya solo estará dependiendo de la concentración del ácido malónico, el equilibrio ahora será controlado por la concentración del reactivo limitante.

Aunque se pudiera considerar como la mejor relación la de 4.0, es trascendental considerar el incremento en los costos de operación al utilizar un gran exceso de butanol y solo para ganar entre 5% a 8% más de conversión.

Con la información expuesta se seleccionó la relación de 2.2 ó 10% más de exceso, por ser una relación molar intermedia que propicia una disminución de los costos de operación a diferencia de la relación que se venía trabajando. Es una relación molar en la que se obtiene una conversión razonable, se requiere de un lapso de tiempo de 140 minutos para alcanzar un punto alto de conversión.

### **3.3.4 Carga de Catalizador**

De acuerdo a los análisis realizados hasta este punto, se ha podido estudiar el efecto que tiene la resina A-35, a una Temperatura específica de 110°C y a una relación molar de reactivos de 2.2, pero no se ha logrado estudiar el importante aporte de un catalizador al intervenir en una reacción, es por ello que lo siguiente fue manipular la cantidad de catalizador y contrastar la reacción a un sistema de reacción homogéneo y la reacción no catalizada a las condiciones de operación constantes.

Para correlacionar la cantidad de reactivos participantes y la cantidad de resina se estableció una relación de gramos por miliequivalente de catalizador (g Ac/meq

H<sup>+</sup>). La tabla 3.12 especifica las condiciones a las que se compararon las reacciones.

Tabla 3.12 Parámetros de Operación variando la carga de catalizador

Catalizador	Amberlyst A-35	APTS	No catalizada
Temperatura (°C)	110	110	110
Presión	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica
Rel. Molar (ALC/AC)	2.2	2.2	2.2
$g \text{ Ác} / meq H^+$	<b>1.08 - 3.22</b>	<b>1.41</b>	<b>0.0</b>
Volumen de Reacción (mL)	160	160	160

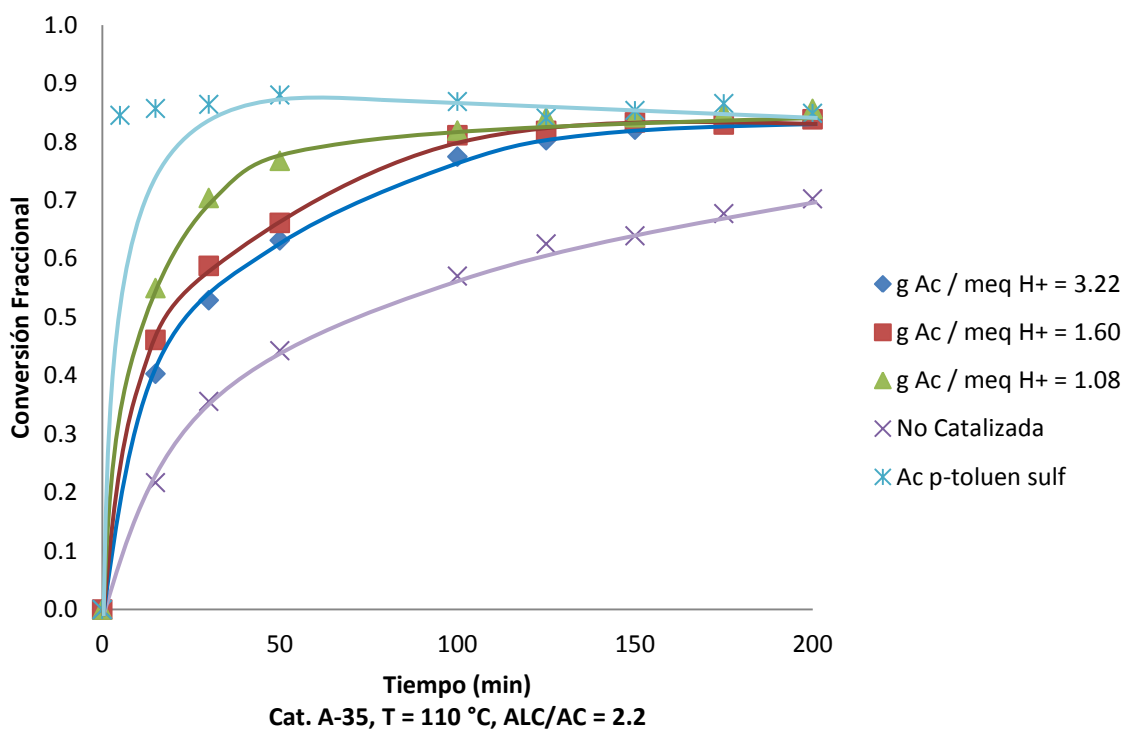


Fig. 3.10 Comportamiento de la Conversión a diferentes cargas de catalizador

Como se puede observar en la figura 3.10, cuando se operó con una mayor carga de catalizador se logró obtener una mayor cantidad de malonato de di-butilo a menores lapsos de tiempo. Yadav y colaboradores <sup>(12)</sup> afirman que, en la ausencia de la resistencia de transferencia de masa la rapidez inicial de la reacción es directamente proporcional a la carga de catalizador basado en todo el volumen de fase líquida.

A partir del minuto 180, la conversión fraccional para las 3 proporciones de resina A-35 han alcanzado el mismo valor, esta peculiaridad se debe a que la reacción a partir de ese tiempo ya no está controlada por la cinética sino que ahora es el equilibrio de la reacción la responsable de establecer el punto máximo de conversión. Este proceso repercute directamente a la velocidad de reacción (cantidad de sustancia que reacciona por unidad de tiempo).

En el caso del sistema de reacción homogéneo, los reactivos tienen accesibilidad a todos los sitios activos, es en la curva de conversión mostrada por la Figura 3.10 que se aprecia que a pocos minutos de alcanzada la Temperatura de 110 °C ya se convirtió una cantidad considerable de ácido malónico. Este fenómeno se puede atribuir a que muy probablemente el ácido p-toluen sulfónico es más activo a menores temperaturas y que mientras se está llevando a cabo el incremento de la Temperatura se favorece fuertemente la formación del malonato de di-butilo. Además no intervendrán los problemas difusionales en comparación de las reacciones en sistemas heterogéneos.

Por otro lado, se puede ver identificada la gran contribución de un catalizador a una reacción, pues en ausencia de él se ha de requerir un tiempo muy prologando de operación para lograr obtener la misma conversión al final de la reacción. Es fácil comprender el papel que juega un catalizador en la reacción: la impactará mediante una menor energía de activación y disminuyendo el tiempo de operación para obtener el malonato de di-butilo.

Se comparó cual de los parámetros de operación influye más, si la relación molar inicial de reactivos o la carga de catalizador, con la figura 3.9 y 3.10 se puede

apreciar que las curvas de conversión se ven más influenciadas por la concentraciones de alimentación para la reacción, es decir, la relación molar de reactivos beneficia más a la reacción.

Se decidió por la relación intermedia de carga de catalizador que corresponde a 1.60 g Ac/meq H<sup>+</sup> porque alcanza la conversión al equilibrio en un menor tiempo respecto al valor de 1.08 g Ac/meq H<sup>+</sup>, no consume grandes cantidades de catalizador y se asegura que habrá una cantidad importante de sitios activos.

### **3.3.5 Reutilización de la resina A-35**

Una vez definidos todos los parámetros de operación tanto físico-químicos (temperatura y relación molar de reactivos), así como catalíticos (resina seleccionada y carga de catalizador), se complemento el estudio del desempeño de la resina A-35 evaluando la continuidad en la estabilidad catalítica sobre la reacción de interés. Todos los parámetros de operación establecidos y justificados se muestran en la tabla 3.12, es un breve resumen del alcance de este proyecto y de todas las variables a considerar si el proceso se deseará llevar a cabo a escala industrial.

**Tabla 3.13** Parámetros de Operación para Re-uso del Catalizador

<b>Catalizador</b>	Amberlyst A-35
<b>Temperatura (°C)</b>	110
$\frac{g \text{ Ác}}{meq H^+}$	1.60
<b>Relación Molar ALC/AC</b>	2.2
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Volumen de Reacción (mL)</b>	160

El catalizador utilizado para su evaluación, está identificado en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Descripción del Catalizador

<b>Catalizador</b>	A-35
<b>Fecha del primer uso</b>	20-Agosto-2012
<b>Masa de catalizador (g)</b>	7.9

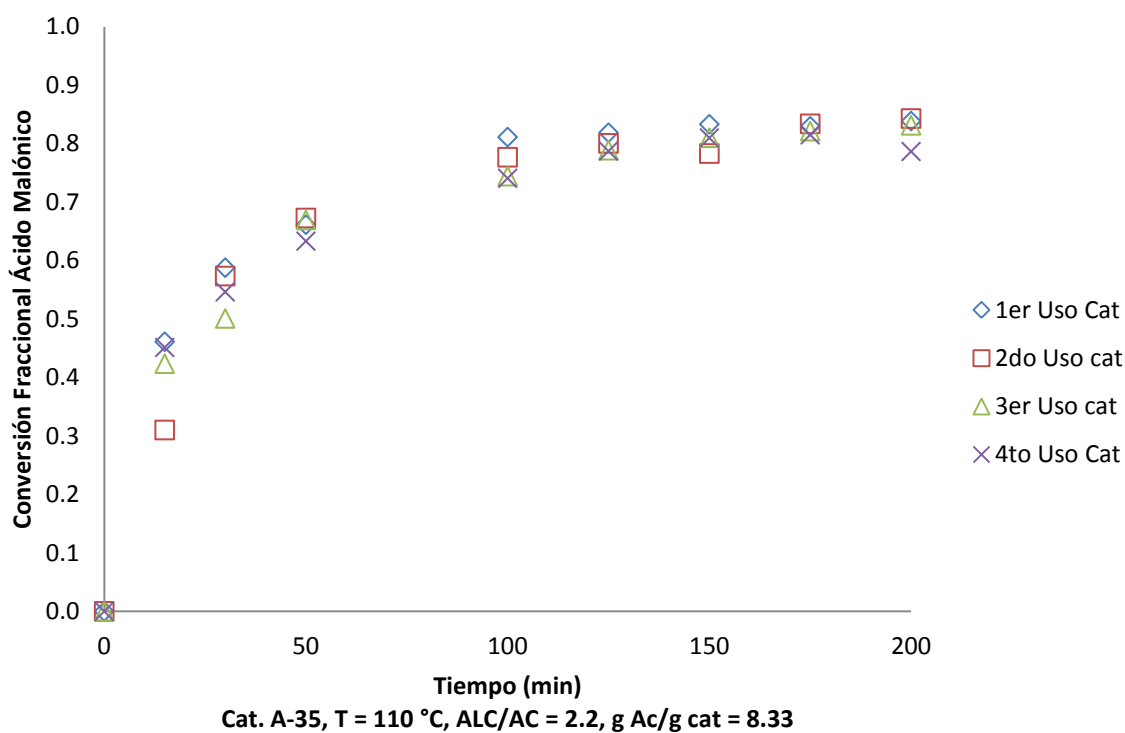


Fig. 3.9 Comportamiento de la Conversión tras varios usos de la Resina A-35

En la figura 3.9 se ilustra el desempeño catalítico después de varias corridas experimentales, lo que se denomina segundo uso es otra manera de nombrar al primer re-uso de la resina. Así mismo, se realizó un análisis de fisorción de nitrógeno y quimisorción con amoniaco para indagar si hubo variaciones por deterioro al hacer uso del catalizador.

Tabla 3.15 Análisis de Resina después de 4 usos

Resina	<i>Fisorción</i>			<i>Quimisorción</i>
	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (Å)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	meq/g
A-35 Nueva	42.42	316.2	0.3353	5.422
A-35 Reuso	51.26	65.49	0.0839	5.422

Se aprecia que la estructura física del catalizador cambio significativamente del lote original con el que se comenzó a trabajar, pero a pesar de ello no cambio la capacidad de acidez de la resina.

A partir de la figura 3.9 se dedujo que no existe diferencia alguna entre las curvas de conversión a pesar del número de veces que se utilizó el catalizador. La tabla 3.15 permite concluir que la actividad catalítica del catalizador no se ve afectada y por ende será buena la participación de la resina a pequeña escala o a nivel industrial en el proceso. Este hecho se verá reflejado significativamente al cuantificar el ahorro económico y de mantenimiento que genera continuar el proceso durante un largo periodo de operación con el mismo catalizador.

### 3.4 Balance de Materia

#### 3.4.1 Calculado

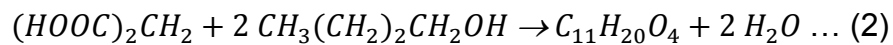
Para valorar la transformación de los componentes que participan en la reacción de producción del malonato de di-butilo, se planteó el balance de materia para analizar con detalle como es el flujo de materia a lo largo del proceso. El balance de materia global se ejemplifica en la ecuación 1:

$$n_{Ac} + n_{BuOH} = n_{ester} + n_{agua} + n_{Ac\ sr} + n_{BuOH\ sr} \dots (1)$$

Donde:

$n_{Ac}$	=	moles de ácido malónico alimentados
$n_{BuOH}$	=	moles de butanol alimentados
$n_{ester}$	=	moles de malonato de di-butilo producidos
$n_{agua}$	=	moles de agua producidos
$n_{Ac sr}$	=	moles de ácido malónico que no reaccionaron
$n_{BuOH sr}$	=	moles de butanol que no reaccionaron

Con la ecuación 1 se determinó la cantidad de sustancia que existe de cada especie química que participa en la reacción de interés al final de la reacción, como para tiempos puntuales. El cálculo de los moles para cada especie se estimó a partir de la concentración de ácido malónico que se evaluó con el método volumétrico, a través de las correlaciones estequiométricas se obtuvieron los moles que reaccionaron de butanol y los que se produjeron para el éster y el agua. La relación estequiométrica de la reacción es la siguiente:



De la misma forma se obtuvo la concentración para la mezcla butanol-agua que se separó del sistema de reacción, para ello se consideró la composición del sistema azeotrópico. Las ecuaciones 3, 4 y 5 muestran como es la distribución de dichos reactivos una vez condensados.

$$n_{BuOH cond} + n_{H_2O cond} = n_{cond} \dots (3)$$

$$n_{H_2O cond} + n_{H_2O react} = n_{H_2O tot} \dots (4)$$



$$n_{BuOH\ cond} + n_{BuOH\ react} = n_{BuOH\ tot} \dots (5)$$

Donde:

$n_{BuOH\ cond}$  = moles de butanol condensado

$n_{H_2O\ cond}$  = moles de agua condensada

$n_{cond}$  = moles total de condensado

$n_{H_2O\ react}$  = moles de agua en el reactor

$n_{H_2O\ tot}$  = moles totales de agua

$n_{BuOH\ react}$  = moles de butanol en el reactor

$n_{BuOH\ tot}$  = moles totales de butanol

Un caso especial en los cálculos fue la obtención de la concentración del sistema butanol-agua, se tuvo que pesar en un matraz el condensado formado y medir con una probeta el agua formada en la fase acuosa para cada tiempo, se evaluó la composición de la misma en el azeótropo en términos de masa. A partir del balance de materia global y parcial de reactivos y productos, se seleccionó los resultados de una de las últimas reacciones realizadas durante este proyecto (la mayoría de las reacciones seguían la misma tendencia de resultados), y se generó la tabla 3.17 y 3.18.

**Tabla 3.16** Alimentación típica para la producción de malonato de di-butilo

<b>Alimentación</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Moles</b>
<b>Acido Malónico</b>	65.9094	0.6334
<b>Butanol</b>	104.6438	1.4117
<b>Total</b>	170.5532	2.0451

**Tabla 3.17** Balance de Materia expresados en moles

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Ác Mal. en el Reactor</b>	<b>Éster producido</b>	<b>H<sub>2</sub>O producidos</b>	<b>BuOH sin reaccionar</b>	<b>Moles Totales</b>
0	0.5393	0.0940	0.1881	1.2237	2.0451
15	0.3650	0.2684	0.5367	0.8750	2.0451
30	0.3160	0.3173	0.6347	0.7770	2.0451
50	0.2093	0.4241	0.8482	0.5636	2.0451
100	0.1619	0.4715	0.9430	0.4687	2.0451
125	0.1338	0.4996	0.9992	0.4125	2.0451
150	0.1203	0.5131	1.0263	0.3855	2.0451
175	0.1131	0.5203	1.0406	0.3711	2.0451
200	0.1068	0.5266	1.0532	0.3586	2.0451

**Tabla 3.18** Distribución molar en el condensado

<b>Tiempo (min)</b>	<b>H<sub>2</sub>O condensada</b>	<b>H<sub>2</sub>O en el Reactor</b>	<b>BuOH condensado</b>	<b>BuOH en el Reactor</b>
0	0.0000	0.1881	0.0000	1.2237
15	0.4560	0.0807	0.0768	0.7982
30	0.3201	0.3146	0.0504	0.7266
50	0.1565	0.6916	0.0240	0.5395
100	0.2221	0.7209	0.0365	0.4322
125	0.0256	0.9737	0.0062	0.4063
150	0.0000	1.0263	0.0000	0.3855
175	0.0000	1.0406	0.0000	0.3711
200	0.0000	1.0532	0.0000	0.3586

La oportunidad de desglosar el balance de materia para el proceso facilitó plantear la distribución de transformación de materia al comienzo y termino de la reacción. Aunque este análisis deriva de la cuantificación del ácido malónico, es una aproximación confiable para el flujo de materia del proceso con un porcentaje de incertidumbre bajo como se demostró en la tabla 3.6.

### 3.4.1 A partir del Índice de éster

Una forma alterna de obtener el balance de materia global de la reacción fue con el método del índice del éster. Como se mencionó anteriormente dicha prueba cuantifica la concentración de ácido malónico al final de la reacción y la cantidad producida de malonato de di-butilo para una misma muestra. La ecuación que describe el balance de masa para una pequeña muestra es:

$$m_{muestra} = m_{Ac\ sr} + m_{BuOH\ sr} + m_{ester} + m_{agua}$$

Donde:

$m_{muestra}$	=	masa de muestra
$m_{Ac\ sr}$	=	masa de ácido sin reaccionar
$m_{BuOH\ sr}$	=	masa de butanol sin reaccionar
$m_{ester}$	=	masa de malonato de di-butilo producido
$n_{H2O}$	=	masa de agua producida

Con ayuda del método se determinó la masa de ácido malónico y del éster, por consiguiente se obtuvo la concentración expresados en moles. La concentración del agua se estimó por la cantidad de sustancia de ácido malónico que reaccionó.

Por último la concentración del butanol se obtuvo de la diferencia de masa de la muestra alimentada para la reacción de saponificación.

Cabe recordar que este método analítico solo se aplicó a unas cuantas reacciones para corroborar el método analítico volumétrico. Se tomaron los resultados de la tabla 3.6 y al observar que efectivamente entre el método volumétrico y el índice del éster los valores de concentración de cada reactivo y producto eran muy aproximados, se concluyó que ambas formas de cálculo de balance de materia pueden predecir de forma precisa la transformación de la materia durante el proceso.

### **Bibliografía:**

1. Rosas Aburto Alberto, Alquilación de Benceno con Olefinas Ligeras, Tesis (Maestría en Ingeniería Química – Procesos), UNAM, Facultad de Química, México, 2001.
2. Rohm haas,  
[http://www.rohmhaas-polska.com/stuff/Catalysis\\_A4.pdf](http://www.rohmhaas-polska.com/stuff/Catalysis_A4.pdf) (Online 2012)
3. Sigma Aldrich - Amberlite and Amberlyst Resins,  
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-142/amberlite-amberlyst.html> (Online 2012)
4. Vandersall Mark, *MTBE and TAME Catalysis*,  
<http://www.rhomandhaas.com>, Rhom and Haas Company, México, 2001.
5. Introducción a la Catálisis Heterogénea – ebook, p. 87.  
<http://books.google.com.mx/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false> (Online 2013).
6. Harris Daniel C., Análisis químico cuantitativo, 3ra.ed., edit. Reverté, España, 2007.
7. Sharma M. M., *Some novel aspects of cationic ion exchange resins as catalysts*, Reactive & Functional Polymers 26 (1995) 3-23.
8. NIST – Propanedioic acid, dibutyl ester.  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=1190-39-2&Units=SI&clR=on>  
(Online 2013)
9. Spectral Database for Organic Compounds SDBS – SDBS Information  
[http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (Online 2013)

10. Harmer Mark A. et. al., *Solid acid catalysis using ion-exchange resins*, Applied Catalysis A: General 221 (2001) 45-62.
11. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, edit. A. Wiley Company, 1997, France, p. 1987-1990.
12. Blagov Sergej, et. al., *Influence of ion exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-Butanol with acetic acid*, Chemical Engineering Science 61 (2006) 753-765.
13. Amberlyst Polymeric Catalysts – Dow  
[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_07c8/0901b803807c82cb.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02436.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_07c8/0901b803807c82cb.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-02436.pdf&fromPage=GetDoc) (Online 2013).
14. Yadav G. D., et. al., *Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts*, Reactive & Functional Polymers 52 (2002) 99-110.

### Simulación de Proceso. Recuperación del sistema Agua-Butanol

Como parte de la recuperación de uno de los productos de la reacción de producción de malonato de di-butilo, se realizó la evaluación de separación del sistema azeotrópico agua-butanol, a través de una simulación de proceso con apoyo del sistema *Aspen Plus User Interface V 7.0*.

Durante la reacción de producción del malonato de di-butilo se estuvo retirando aquellos vapores condensados, la composición consta de butanol y agua. Como se mencionó en el Capítulo I el desplazamiento del equilibrio químico se beneficia al disminuir la concentración de uno de los productos, en particular del agua, pero la evaporación del agua consigo acarrea una cierta cantidad de butanol. La finalidad de recuperar el butanol se debe a que se puede recircular para el mismo proceso de esterificación o que pueda ser destinado para alguna otra aplicación.

El agua y el n-butanol forman un azeótropo heterogéneo (mezcla en la cual la composición de cada componente es la misma en cada una de la fases coexistentes a una temperatura de ebullición constante <sup>(2)</sup>), a presión atmosférica y 346.6 K, con una composición de 76.33% mol de agua (0.439% masa de agua). A 0.5 atm, la composición azeotrópica es 76.45% mol de agua, con una temperatura de 347.7 K. La composición de la fase líquida acuosa es 97% mol de agua, y la composición de la fase orgánica es 58% mol de n-butanol. <sup>(3)</sup>

El efluente condensado del proceso está compuesto por una mezcla azeotrópica entre el agua y el butanol, la composición solo de la fase orgánica que comúnmente se obtuvo se muestra en la tabla 4.1. La fase acuosa se puede remover a través de extracción y debido a que en gran proporción está compuesta

por agua, la composición acuosa se puede descartar de este proceso de simulación.

**Tabla 4.1** Composición del sistema agua-butanol

<b>Componente</b>	<b>Fracción mol</b>
Agua	0.753
Butanol	0.247

La concentración para cada componente se determinó en base a la información del azeótropo (tabla 4.2) junto con la determinación cuantitativa que se realizaba a cada tiempo sobre la cantidad de condensado obtenido, y observar las dos fases inmiscibles para determinar el agua, la mezcla azeotrópica (fase orgánica) se evaluó por la diferencia de masas entre la masa del condensado total y la fase acuosa. La tabla 4.2 indica el porcentaje en peso del agua en butanol. <sup>(4)</sup>

**Tabla 4.2** Concentración en la Fase Orgánica (agua-butanol)

<b>Componentes</b>		<b>Información Azeotrópica</b>		
A	B	P. E. (°C)	% Peso A	% Peso B
Agua	Butanol	92.7	42.5	57.5

En el libro *Azeotropic Data-III* <sup>(5)</sup>, se encontró que existen mezclas ternarias que facilitan el proceso de separación del azeótropo agua-butanol, el principio en que se fundamenta es agregar un tercer agente que rompa la azeotropía de los componentes de interés. La mezcla seleccionada se muestra en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Composición del sistema ternario

<b>Componentes</b>			<b>Información Azeotrópica</b>			
A	B	C	P. E. (°C)	% Peso A	% Peso B	% Peso C
Agua	Butanol	Heptano	78.1	41.4	7.6	51.0

Para obtener las concentraciones de la tabla 4.3 a partir de la tabla 4.1, se necesitaría aumentar la concentración del agua y diluir la solución resultante con heptano. Las concentraciones consideradas para la simulación fueron las de la tabla 4.3 expresadas en fracción mol (tabla 4.4).

**Tabla 4.4** Composición del sistema agua-butanol

<b>Componente</b>	<b>Fracción mol</b>
Agua	0.790
Butanol	0.035
Heptano	0.175

### **5.1 Simulación de Proceso**

A partir de la información recabada, se procesaron los datos para el planteamiento del proceso.

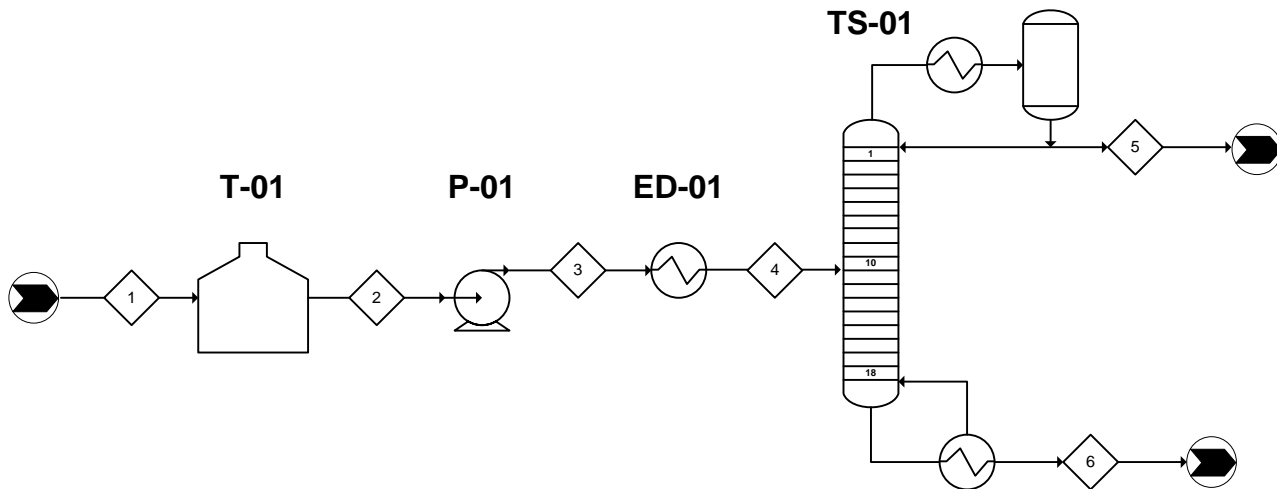
El primer objetivo es obtener una fracción mol cercana a 0.99 de butanol, esto con la finalidad de remover cualquier impureza de la mezcla y lograr reutilizarse como reactivo analítico.

El segundo objetivo es establecer una determinada producción, es decir, que cantidad se ha de querer obtener de butanol al final de la separación, se estableció 1 Ton/mes. Para alcanzar esa producción se requiere recolectar 1.74 Toneladas de condensado, dicha cantidad de condensado se obtendrá cuando la producción de malonato de di-butilo haya sido de 7.2 Ton.



Se utilizó el simulador *Aspen Plus User Interface V 7.0* para el proceso de separación, el método de cálculo que se usó para esta simulación fue el NRTL.

El esquema consiste en un proceso continuo. La primera etapa es la recolección de la efluente (fase orgánica) en un tanque cerrado para evitar la fuga de los reactivos, una vez que se almacena en el tanque se ha de bombear con un flujo de 87.64 kgmol/hr hacia el intercambiador de calor. La mezcla orgánica se calienta hasta el punto de ebullición azeotrópico (78.1 °C) para romper la azeotropía, ésta mezcla líquida se introduce a una columna de destilación en donde se han de separar los compuestos ligeros - agua y heptano – por el domo de la torre y el reactivo de interés por el fondo de la misma. La figura 4.1 es el Diagrama que resume el proceso de separación del sistema azeotrópico y con el que se logra obtener una producción de 1 Ton/mes.



**Fig. 4.1** Diagrama de Proceso para la recuperación del sistema azeotrópico

El conjunto de resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3. La columna de destilación que se necesita es de 18 platos para este proceso, y se requiere que la mezcla líquida sea alimentada en el plato No. 10 con un relujo mínimo de 0.3.

**Tabla 4.3** Condiciones de Operación para cada corriente

Corriente	Temperatura (°C)	Presión (Psia)	H <sub>2</sub> O (lbmol/hr)	Butanol (lbmol/hr)	Heptano (lbmol/h)
1	25.0	2.9	69.236	3.067	15.337
2	25.0	14.7	69.236	3.067	15.337
3	25.0	29.4	69.236	3.067	15.337
4	78.1	10.9	69.236	3.067	15.337
5	36.4	5.0	69.229	3.07x10 <sup>-4</sup>	15.337
6	106.9	10	6.92x10 <sup>-3</sup>	3.067	5.82x10 <sup>-10</sup>

La pureza del butanol al final de este proceso de separación es de 0.998 o 99.8%, por lo que se concluyó que es una pureza razonable y que la simulación del proceso de separación ha sido exitoso.

### **Bibliografía:**

1. Quereshi, N., Blaschek, H. P. *Butanol production from agricultural biomass*. In food Engineering, 2<sup>nd</sup>; CRT Taylor and Francis: Oxford, U. K., 2006; Chapter 20, pp. 525 – 549.
2. Wingrove Alan S., Caret Robert L., *Química Orgánica*, edit. Harla, México, 1984.
3. Luyben William L., *Control of the Heterogeneous Azeotropic n-Butanol/Water Distillation System*, Energy & Fuels 2008, 22, 4249-4258, USA, 2008.
4. Horsley, Lee H., *Azeotropic data: tables of azeotropes and monoazeotropes*, compilador, p. 8.
5. Horsley, Lee H., *Azeotropic Data-III*, edit. American Chemical Society, pp. 469.

## Conclusiones

- A lo largo de las reacciones realizadas se obtuvieron resultados muy interesantes debido a que la conversión estuvo en un rango de 85 a 90% y una selectividad muy cercana al 100% en todos los casos. Eso nos habla de un alto desempeño catalítico que tienen las resinas de intercambio iónico en la reacción de esterificación.
- Mediante los resultados obtenidos de evaluación sobre la mejor resina para la reacción de producción de malonato de di-butilo, se seleccionó a la resina Amberlyst A-35. Se optó por esta resina por encima de la resina A-15, porque su fuerza ácida marca la diferencia entre el punto más alto de productividad a pesar de que ambas resinas posean propiedades fisicoquímicas tan similares, los parámetros de operación como son la Temperatura, Relación molar de reactivos y carga de catalizador fueron constantes.
- La rapidez de reacción con las resinas de intercambio iónico es mucho menor que con el ácido p-toluen sulfónico.
- El uso de la resina Amberlyst A-35 acarrea consigo un ahorro de tipo económico debido a que posee una capacidad de sitios ácidos de 5.2 meq/g, lo que significa que no se necesitará de una cantidad tan alta de catalizador durante el proceso para obtener una determinada acidez, a diferencia de resinas como la A-131 (4.2 meq/g) y la XN-1010 (3.5 meq/g) que necesitarán de mayores cantidades de resina para aportar la misma

acidez, la disminución en las cantidades de catalizador conlleva a disminuir los costos de operación.

- Los parámetros de operación que repercuten directamente en la conversión de la reacción de interés son: Temperatura = 110 °C, ALC/AC = 2.2 y g AC/meq H<sup>+</sup> = 1.6, se seleccionaron estas condiciones porque son los parámetros que mejoran el desempeño de la resina al obtener un valor alto de conversión, una productividad importante y la máxima selectividad de malonato de di-butilo.
- No es conveniente llevar a cabo la reacción en un sistema homogéneo. En contraste de las reacciones en donde se utilizan resinas poliméricas, con el ácido p-toluen sulfónico desde el comienzo de la reacción se alcanzarán conversiones cercanas al 90% por tener todos los sitios activos disponibles, conforme transcurre el tiempo la conversión de la reacción no aumenta, aunados a estos efectos, el APTS no es un catalizador ambientalmente viable y se necesita una etapa indispensable de separación para retirarlo de los productos.
- La caracterización de las resinas de intercambio iónico con cualquiera de los dos métodos permite definir la acidez en términos de miliequivalentes de acidez por cada gramo de resina. La diferencia entre el método volumétrico y el método por quimisorción selectiva de amoníaco con el equipo Autosorb se encuentra en que el segundo es un análisis más preciso pero con un valor económico muy alto para realizar la valoración de los catalizadores. Se infirió que a pesar de pertenecer a la misma familia de catalizadores poseen una capacidad de acidez muy distinta, esta propiedad en la operación de algún proceso les confiere para una determinada acidez una masa específica de catalizador.
- Se observó que los análisis cualitativos y cuantitativos (Espectroscopia IR y método volumétrico e índice del éster, respectivamente), son métodos

adecuados para el seguimiento de la reacción pues en cada uno de ellos permite cuantificar de manera muy precisa las concentraciones de los reactivos y productos a periodos de tiempo definidos y/o observar si existe algún producto secundario o impureza que afecte la concentración del producto final.

- Después de varios usos de la resina A-35 se observó una buena estabilidad catalítica al no disminuir la actividad del catalizador, la intervención de la resina a pequeña escala o a nivel industrial en el proceso será conveniente. Esto se verá reflejado en una mayor vida útil del catalizador y el ahorro económico y de mantenimiento durante un largo periodo de operación del proceso.
- Se propone un proceso continuo para disponer adecuadamente de la mezcla agua-butanol. A partir de destilación azeotrópica a una Temperatura de 78.1 °C se obtiene una producción de 1 ton/mes de butanol con pureza de 99.8%.