

**SÍNTESIS DE ACETATO DE VINILO A PARTIR DE LA REACCIÓN CETENA Y  
ACETALDEHÍDO**

**Autores**

**EDERMAN CALDERON BOHORQUEZ  
NÉSTOR MAURICIO SARMIENTO DELGADO**

**Director**

**RAMIRO MARTÍNEZ REY Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**SÍNTESIS DE ACETATO DE VINILO A PARTIR DE LA REACCIÓN CETENA Y  
ACETALDEHÍDO**

**Autores**

**EDERMAN CALDERON BOHORQUEZ  
NÉSTOR MAURICIO SARMIENTO DELGADO**

**Director**

**RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.**

**Presentado a**

**COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

## Tabla de Contenido

	Pagina
INTRODUCCION	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1. ACETATO DE VINILO	2
2.1.1. Generalidades	2
2.1.2. Producción del acetato de vinilo	5
2.1.2.1. Procesos convencionales	5
2.1.2.2. Nuevos procesos de producción	8
2.1.2.2.1. Destilación reactiva de anhídrido acético con acetaldehído	9
2.1.2.2.2. Procesos basados en la reacción de cetena y acetaldehído	10
2.1.2.2.2.1. Reacción de cetena con acetaldehído en un proceso por lotes	11
2.1.2.2.2.2. Reacción de cetena con acetaldehído en un proceso continuo	12
2.2. REACTOR TIPO VENTURI	13
2.2.1. Definición	13
2.2.2. Regímenes de flujo en el eyector	14
2.2.3. Comportamiento de la dispersión en el balón	16
2.2.4. Dimensionamiento del reactor venturi	16
2.2.5. Aplicaciones industriales	17
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	19
3.1.1. Preparación del monolito de sílica funcionalizado	19
3.1.2. Caracterización del catalizador	20
3.2. PRODUCCIÓN DE CETENA	20
3.2.1. Montaje del reactor	20
3.2.2. Secuencia de encendido y estabilización	21

3.2.3 Determinación de la cantidad de cetena	22
3.2.4 Regeneración del monolito	23
3.3 PRODUCCIÓN DE ACETATO DE VINILO	23
3.3.1 Montaje experimental	23
3.3.2. Descripción de los experimentos de producción del acetato de vinilo	28
3.4 PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL	30
3.4.1. Descripción de los niveles experimentales	30
3.4.2. Problemas presentados en el desarrollo de los experimentos	32
4. ANALISIS DE RESULTADOS	34
4.1. DETERMINACIÓN DE LA CETENA PRODUCIDA	34
4.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CORRIDAS DISEÑADAS SEGÚN LOS BLOQUES O DIVISIONES PROPUESTOS EN EL MÉTODO FACTORIAL	35
4.2.1. Resultados primera división	35
4.2.2. Resultados Segunda División	39
4.3. ANÁLISIS DE LA REACCIÓN SIN PRESENCIA DE CATALIZADOR (BLANCO)	44
4.4. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS UTILIZANDO EL REACTOR TIPO VENTURI Vs EL REACTOR DE BURBUJEO	45
4.5. DETERMINACIÓN DEL AVANCE DE LA REACCIÓN EN EL TIEMPO	47
4.6. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL SISTEMA TIPO VENTURI CON LOS SISTEMAS UTILIZADOS POR TUSTIN <sup>2</sup> Y MARTÍNEZ <sup>3</sup>	51
CONCLUSIONES	53
RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFIA	56
Anexo 1: Diseño factorial 2 <sup>2</sup>	58
Anexo 2: Cromatogramas de las diferentes corridas de laboratorio	61

Anexo 3: Curvas de calibración bomba	67
Anexo 4: Montaje General del sistema de producción del acetato de vinilo	69

## Índice de Figuras

	Pagina
Figura 1. Secciones y zonas de contacto del eyector tipo venturi	14
Figura 2. Regimenes de Flujo: Flujo de Burbuja (a), Flujo Jet (b)	15
Figura 3. Zonas de transferencia en el balón	16
Figura 4. Dimensiones estándar del Venturi	17
Figura 5. Sistema de producción de Cetena Catalítica	21
Figura 6. Dimensiones del Eyector	25
Figura 7. Sistema de Producción de Acetato de Vinilo (Equipos): 7a, 7b	26 - 27
Figura 8. Rampa de calentamiento	30
Figura 9. Rendimiento Vs Combinaciones.	43
Figura 10. Formación de Coque Vs Combinaciones	43
Figura 11. Volumen de Acetato de Vinilo Vs Tiempo	50
Figura 12. Comparación de diferentes sistemas de reacción propuestos para la formación de acetato de vinilo por contacto directo de cetena y acetaldehído	51

## Índice de Tablas

	Pagina
Tabla 1. Propiedades físicas del acetato de vinilo	3
Tabla 2. Producción actual anual por región	4
Tabla 3. Demanda global anual de acetato de vinilo	4
Tabla 4. Porcentajes de productos del acetato de vinilo	4
Tabla 5. Problemas de los procesos convencionales	8
Tabla 6. Características técnicas del cromatógrafo	29
Tabla 7. Valores de temperatura y cantidad de catalizador que componen la primera división	31
Tabla 8. Valores de temperatura y cantidad de catalizador que componen la segunda división.	31
Tabla 9. Resultados de cromatografía del flujo de acetato de metilo	34
Tabla 10. Condiciones experimentales de la primera división o bloque.	35
Tabla 11. Resultados (cromatografía) C1	36
Tabla 12. Resultados (cromatografía) C2	36
Tabla 13. Resultados (cromatografía) C3	37
Tabla 14. Resultados (cromatografía) C4	37
Tabla 15. Valores de rendimiento y formación de coque para las combinaciones de Cantidad de Catalizador y Temperatura	38
Tabla 16. Valores de los Efectos A, B e interacción AB para el rendimiento y formación de Coque.	38
Tabla 17. Condiciones Experimentales segunda división o bloque.	39
Tabla 18. Resultados (cromatografía) C5	40
Tabla 19. Resultados (cromatografía) C6	40
Tabla 20. Resultados (cromatografía) C7	41
Tabla 21. Resultados (cromatografía) C8	41
Tabla 22. Valores de rendimiento y formación de coque para las	42

combinaciones de Cantidad de Catalizador y Temperatura	
Tabla 23. Valores de los Efectos A, B e interacción AB para el rendimiento y formación de Coque.	42
Tabla 24. Resultados (cromatografía) Blanco	44
Tabla 25. Condiciones de reacción sistema venturi – sistema de burbujeo	45
Tabla 26. Resultados (cromatografía) C9	46
Tabla 27. Rendimientos del reactor de burbujeo y reactor venturi	46
Tabla 28. Condiciones Iniciales	47
Tabla 29. Muestra No 1, tiempo: 15 minutos	47
Tabla 30. Muestra No 2, tiempo: 60 minutos	48
Tabla 31. Muestra No 3, tiempo: 90 minutos	48
Tabla 32. Muestra No 4, tiempo: 120 minutos	48
Tabla 33. Muestra No 5, tiempo: 150 minutos	49
Tabla 34. Muestra No 6, tiempo: 180 minutos	49
Tabla 35. Muestra No 7, tiempo: 240 minutos	49
Tabla 36. Volumen de Acetato de vinilo en la muestra Vs Tiempo	51

**TITULO:** SÍNTESIS DE ACETATO DE VINILO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE CETENA Y ACETALDEHÍDO.\*

**AUTORES:** EDERMAN CALDERON BOHÓRQUEZ, NÉSTOR MAURICIO SARMIENTO DELGADO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Síntesis, Acetato de vinilo, Cetena, Reactor Venturi.

**DESCRIPCIÓN:** La síntesis de acetato de vinilo (AV) a partir de la reacción de cetena y acetaldehído, que había sido desarrollada y patentada por Tustin (US Patente 5,719,315) utilizando una corriente de cetena pura y en un proceso por lotes, se estudio utilizando como sistema reaccionante un reactor venturi y una corriente de cetena sin purificar en un proceso continuo.

En este trabajo, se encontró que la producción de AV tiene sus valores más altos a temperatura de reacción y cantidades de catalizador en un rango alrededor de 413 K y 0,03 equivalentes ácido por litro de solución de catalizador, obteniéndose rendimientos superiores al 60%. El sistema de reacción tipo venturi mejoró de manera considerable la producción de AV por contacto directo de cetena y acetaldehído con respecto a los sistemas convencionales utilizados; ya que aumenta el área de contacto entre las fases y por lo tanto se obtienen mejores rendimientos al permitir que los reactivos estén en contacto de una manera más eficaz; además la implementación del reactor tipo venturi en el sistema de producción de acetato de vinilo reduce el tiempo de reacción con respecto a los sistemas de reacción convencionales, optimizando la cantidad de reactivos utilizados.

Este proyecto tiene como fin realizar un estudio de un nuevo método de síntesis del acetato de vinilo y un nuevo sistema de reacción en el cual se propone utilizar la reacción de cetena y acetaldehído y un reactor tipo venturi evaluando el efecto de la temperatura y la cantidad de catalizador sobre el rendimiento de la reacción.

---

\* TRABAJO DE GRADO

\*\* FACULTAD DE INGENIARÍAS FÍSICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA, DIRECTOR DEL PROYECTO: RAMIRO MARTÍNEZ REY Ph. D

**TITLE:** SYNTHESIS OF VINYL ACETATE BY REACTION OF KETENE AND ACETALDEHYDE.\*

**AUTHORS:** EDERMAN CALDERÓN BOHÓRQUEZ, NÉSTOR MAURICIO SARMIENTO DELGADO\*\*

**KEY WORDS:** Synthesis, Vinyl Acetate, Ketene, Acetaldehyde, Venturi Reactor.

**DESCRIPTION:** The synthesis of vinyl acetate (VA) from the reaction of ketene and acetaldehyde, patented by Tustin (US Patent 5,719,315), has been studied using a novel venturi reactor and an equimolar ketene – water stream obtained by catalytic dehydration of acetic acid over a functionalized silica monolith.

It was found that the yield of VA reached values greater than 60% at 413 K and a catalyst concentration of 0.03 acid equivalents per liter of reactant solution. The venturi reactor improved considerably the production of VA with respect to the conventional liquid phase – batch reactor by increasing the contact area between reactants and phases. Furthermore, the venturi reactor reduced the time of reaction optimizing the amount of reactants.

---

\* THESIS WORK

\*\* SCHOOL OF PHYSICO-CHEMICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING, PROJECT DIRECTOR: **RAMIRO MARTÍNEZ REY Ph. D**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al doctor Ramiro matínez rey, director del proyecto.*

*Al Centro de Investigación en catálisis, CICAT y su director el doctor Aristóbulo centeno.*

*A la Escuela de Ingeniería Química y su director el Doctor Álvaro Ramírez.*

*A Colciencias y su proyecto Síntesis de cetenas de alto peso molecular sobre monolitos de sílica funcionalizados.*

*A los Estudiantes de Doctorado, Adriana becerra, Freddy avila, Iván Ordóñez y Carlos Páez.*

*A los técnicos de laboratorio Eduardo carreño y Wilson carreño.*

*A Nuestros padres, familiares y amigos.*

*Gracias*

*Ederman Calderon bohorquez  
Néstor Mauricio Sarmiento Delgado*

## INTRODUCCIÓN

El acetato del vinilo (AV) es un producto químico de gran importancia industrial ya que es usado para fabricar una amplia variedad de productos industriales y de consumo, entre ellos el poliacetato de vinilo usado para producir las pinturas, pegamentos y capas para los substratos flexibles; el alcohol polivinílico, los acetales polivinílicos utilizados en la producción del aislamiento para el alambre magnético y los copolímeros del acetato de vinilo del etileno.

La síntesis convencional del acetato de vinilo presenta varios inconvenientes. Los procesos utilizados comercialmente en la producción de acetato de vinilo tienen como productos secundarios el dióxido de carbono, el ácido acético, el anhídrido acético y acetaldehído entre otros en cantidades significativas haciendo necesario un proceso de purificación del acetato de vinilo y elevando con esto los costos y la complejidad del equipo utilizado para esta síntesis; además de la baja conversión que presentan estas reacciones de síntesis a estos factores se deben agregar el alto costo de los reactivos como es el del acetileno, las dificultades en su manejo y las condiciones de seguridad.

Este proyecto tiene como fin realizar un estudio de un nuevo método de síntesis del acetato de vinilo y un nuevo sistema reacción en el cual se propone utilizar la reacción de cetena y acetaldehído y un reactor tipo venturi; la cetena presenta propiedades que hacen que su reacción con el acetaldehído para producir acetato de vinilo sea muy atractiva, ya que se disminuye significativamente la formación de productos no deseados y de esta forma se logra una disminución en los costos de la síntesis del acetato de vinilo y el uso de un reactor tipo venturi mejora el contacto interfacial entre las corrientes reaccionantes aumentando la producción de acetato de vinilo y disminuyendo los tiempos de reacción necesarios, esto es muy importante ya que se propone utilizar una corriente de cetena de flujo continuo sin purificar.

## 2. MARCO TEÓRICO

El acetato de vinilo (AV) es un monómero que al polimerizarse forma algunos polímeros de importantes aplicaciones industriales como lo son el acetato de polivinilo, el alcohol polivinílico, el butiral polivinílico, copolímeros vinil clorados y fibras acrílicas entre otros; industrialmente es producido por diferentes métodos que se basan en la reacción de acetileno a acetato de vinilo, ya sea en fase líquida o en fase gaseosa:

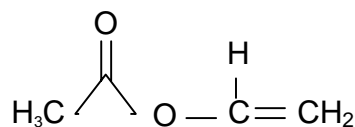
- La oxidación de etileno en presencia de ácido acético.
- La reacción de anhídrido acético y acetaldehído a temperaturas mayores de 573 K.
- La carbonilación de acetato de metilo.
- La pirólisis del diacetato de etilenglicol.

Alternativamente a estos procesos se ha propuesto actualmente la utilización de la reacción de ceteno y acetaldehído para la producción del acetato de vinilo, dado la reactividad que presenta la ceteno y ciertas ventajas tecnológicas que posee el proceso.

### 2.1. ACETATO DE VINILO

#### 2.1.1. Generalidades

La fórmula molecular del acetato de vinilo es:



Es un líquido incoloro, inflamable e irritante. Es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos e insoluble en agua. Se polimeriza espontáneamente por lo que, para conservarlo, debe estabilizarse con inhibidores tales como la hidroquinona y la fenilamina. Algunas de las propiedades físicas del acetato de vinilo se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas del acetato de vinilo

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Punto de ebullición	345 K
Punto de fusión	180 K
Densidad relativa (agua = 1)	0,93
Solubilidad en agua, g/100 ml a 293 K	2,5
Presión de vapor, kPa a 293 K	11,7
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3,0
Punto de inflamación	265 K
Temperatura de autoignición	705 K
Límites de explosividad, % en volumen en el aire	2,6 -13,4

Fuente: Handbook of Polymer Synthesis <sup>1</sup>

El acetato de vinilo fue reportado por primera vez en 1912 en una patente que describe la preparación del 1,1 – diacetoxietano a partir de la reacción del acetileno y el ácido acético, apareciendo el acetato de vinilo como un subproducto de esta reacción.

El interés industrial en el acetato de vinilo y el acetato de polivinilo comenzó en 1925 cuando se perfeccionaron procesos de obtención con mayores conversiones, pero fue hasta 1968 donde se produjeron grandes cantidades anuales de acetato de vinilo en Estados Unidos, Europa y Japón. En las Tablas 2, 3 y 4 se presentan

---

<sup>1</sup> KRICHELDORF, Hans. Handbook of Polymer Synthesis. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. p. 164.

la producción actual anual por región, la demanda y los porcentajes de productos obtenido a partir del acetato de vinilo.

Tabla 2. Producción actual anual por región

<b>Región</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Norte América	39.7
América Latina	3.6
Europa occidental	19.8
Asia	21.9
Japón	14.8

Tabla 3. Demanda global anual de acetato de vinilo

<b>Año</b>	<b>Demanda (millones de toneladas por año)</b>
2000	4.1
2001	4.3
2002	4.4
2003	4.5
2004	4.7

Tabla 4. Porcentajes de productos obtenidos a partir del acetato de vinilo

<b>Producto</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Plásticos	16
Textiles	18
Pinturas	22
Adhesivos	23
Papel y Cartón	10
Otros	11

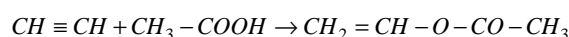
Fuente: Freedonia Group (Cleveland).

## 2.1.2. Producción del acetato de vinilo

### 2.1.2.1. Procesos convencionales

El acetato de vinilo es conocido por su alta reactividad química y su habilidad para formar polímeros. Los métodos de síntesis mas rápidos y directos involucran la adición del ácido acético al acetileno; este compuesto ha sido la materia prima ideal por largo tiempo, sin embargo el acetileno es un compuesto costoso y peligroso ya que es explosivo.

La producción del acetato de vinilo se basó inicialmente en la reacción de acetileno a ácido acético. Esta reacción exotérmica fue desarrollada inicialmente en fase líquida (1912), posteriormente, se desarrolló un proceso en fase vapor por Wacker (1930), que luego fue industrializado.



$$\Delta H_{298}^0 \cong -118 \text{ KJ} / \text{mol}$$

En fase líquida esta reacción tiene lugar a baja temperatura (entre 333 y 353 K) y baja presión (entre 0.1 y 0.2 x 10<sup>6</sup> Pa); esta reacción requiere de catalizadores altamente activos tales como la sales de mercurio en una suspensión ácida (preferiblemente ácido acético). La reacción en fase vapor tiene lugar entre los 453 y 483 k, a una presión aproximadamente igual a la atmosférica en presencia una sal metálica (mercurio, bismuto, zinc y cadmio) soportada como catalizador<sup>2</sup>.

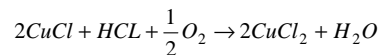
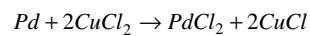
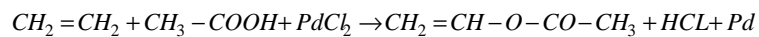
La oxidación del etileno en presencia de ácido acético es otro método desarrollado industrialmente para la síntesis del AV. Esta oxidación puede llevarse a cabo en fase gaseosa o fase líquida; en ambas tecnologías el paladio actúa como catalizador. Sin embargo, la conversión de acetileno en fase líquida disminuye los

---

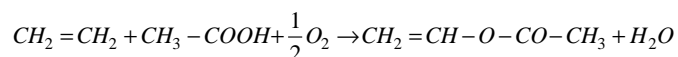
<sup>2</sup> OTHMER, Donald. Encyclopedia of chemical technology. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1970. p 317 – 350.

problemas de corrosión encontrados en la fase gaseosa. El principal proceso en fase líquida fue desarrollado por Hoechst, ICI (Imperial Chemical Industries) y Nipón Gosei; este proceso opera a temperaturas moderadas en presencia de cloruro de paladio y ácido clorhídrico. Sus desventajas radican en las bajas conversiones y la alta producción de ácido acético y acetaldehído; aunque este puede ser oxidado a ácido acético y luego reciclado, los costos de producción son considerablemente altos<sup>2</sup>.

El proceso en fase líquida desarrollado por Hoechst se basa en la manufactura del acetaldehído por oxidación del etileno con oxígeno en presencia de un sistema redox, las reacciones involucradas en la síntesis de acetato de vinilo se presentan a continuación:

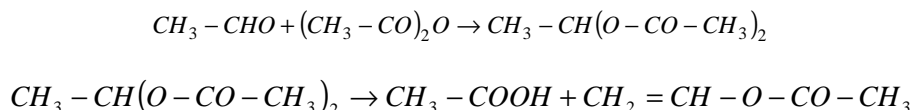


El proceso en fase vapor (Bayer / Hoechst, USI Chemicals) fue desarrollado en los años 60s y se construyó la primera planta industrial de este tipo en 1968, su reacción principal es:

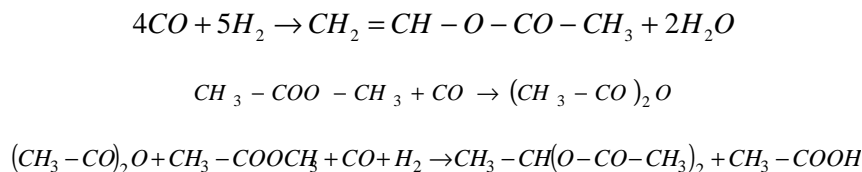


Este proceso se efectúa entre 433 y 453 K y a una presión entre 0.5 y 0.8 x 10<sup>6</sup> Pa, en presencia de un catalizador de paladio<sup>2</sup>.

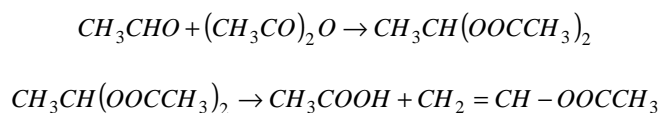
Otro de los métodos industriales de producción de acetato de vinilo es la reacción del anhídrido acético y acetaldehído a temperaturas mayores de 573 K en presencia de un catalizador ácido:



La carbonilación de acetato de metilo, desarrollado por Halcon, está basado en el uso de gas de síntesis para producir metanol, acetato de metilo y anhídrido acético conjuntamente con acetato de vinilo y ácido acético; el cual es recirculado para la síntesis del acetato de metilo. Este proceso se realiza en fase líquida en un intervalo de temperaturas de 403 a 433 K y de 4 a  $7 \times 10^6$  Pa<sup>1</sup>.



Otro de los procesos utilizados es la pirólisis del diacetato de etilenglicol, desarrollado por Halcon; opera entre 773 y 823 K a  $3 \times 10^6$  Pa en presencia de oxígeno y un catalizador de bromo.



En la tabla 5 se presentan los principales problemas de los diferentes procesos de producción convencionales del acetato de vinilo.

**Tabla 5. Problemas de los procesos convencionales**

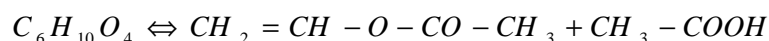
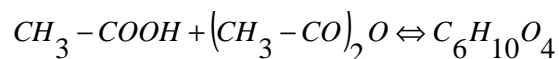
<b>Proceso</b>	<b>Problemas</b>
Adición de ácido acético a acetileno	Altos costos de producción debido a manejo de altas presiones y remoción de esteres de vinilo; además presenta problemas de seguridad por el uso de acetileno (explosivo).
Proceso de oxidación Wacker	Se presentan bajas conversiones, reciclo y remoción de ácido acético, separaciones complejas y es altamente corrosivo.
Adición oxidativa de ácido acético a etileno	Baja conversión, reciclo y remoción de dióxido de carbono.
Carbonilación de acetato de Metilo	Baja conversión, manejo de altas presiones y separaciones complejas.
Pirolisis del diacetato de etilenglicol	Bajas conversiones, manejo de altas temperaturas.

### **2.1.2.2. Nuevos procesos de producción**

En la actualidad se han propuesto nuevos procesos de síntesis del acetato de vinilo, entre otros son la destilación reactiva de anhídrido acético con acetaldehído y los procesos basados en la reacción de cetena y acetaldehído; esta sección se realiza una breve exposición de estos métodos.

### 2.1.2.2.1. Destilación reactiva de anhídrido acético con acetaldehído

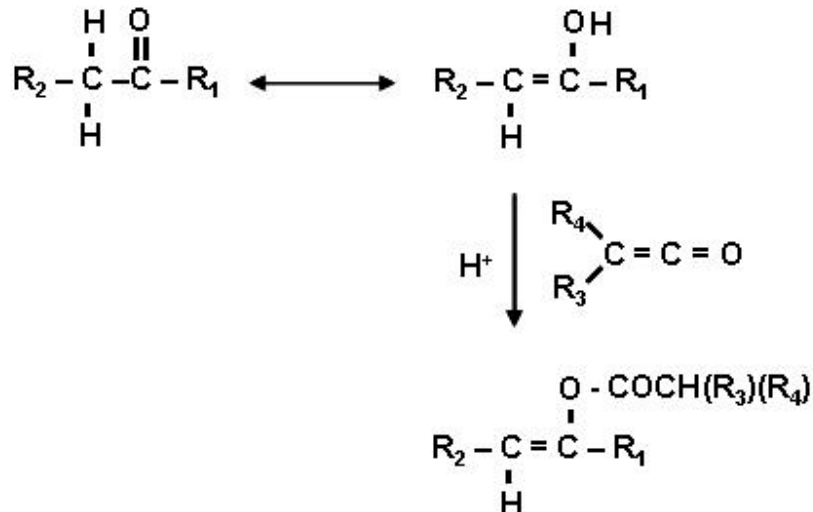
Esta ruta para obtener AV comienza con la carbonilación del dimetil éter para obtener anhídrido acético; posteriormente la reacción de anhídrido acético con acetaldehído en una columna reactiva de destilación produce acetato de vinilo y el ácido acético que es hidrogenado para proveer el acetaldehído. La reacción principal involucra dos equilibrios.



Ambos equilibrios favorecen la formación de 1,1- diacetoxietano. Cuando el 1,1- diacetoxietano está a altas temperaturas en presencia de un catalizador ácido, produce anhídrido acético, acetaldehído, acetato de vinilo y ácido acético como productos volátiles; aunque los productos deseados son sólo ácido acético y acetato de vinilo. Por lo que es necesario crear rutas previas para producir acetato de vinilo, como el craqueo del 1,1- diacetoxietano en presencia de anhídrido acético excedente; desplazando el equilibrio hacia la producción de acetato de vinilo y de ácido acético y por lo tanto es necesario utilizar varias columnas de destilación para capturar el acetaldehído y otros componentes de reciclo. El proceso de destilación reactiva sobrecoge muchas de estas limitaciones alimentando solución reciclada de catalizador y anhídrido acético en el centro de una columna de destilación; mientras alimenta el acetaldehído en la base de la columna. Cualquier fracción de acetaldehído que sube por la columna se encuentra con una corriente que es progresivamente rica en anhídrido acético, y de esta forma empuja continuamente el equilibrio hacia el acetato de vinilo y el ácido acético, los cuales son sacados en el tope de la columna.

### 2.1.2.2.2. Procesos basados en la reacción de cetena y acetaldehído<sup>3</sup>

En presencia de un ácido fuerte, las cetenas reaccionan con aldehídos y cetonas (en sus formas enólicas) para producir los correspondientes carboxilatos enólicos.



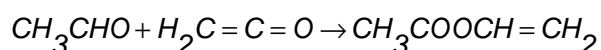
Esta reacción fue reportada por primera vez por Gwynn y Degering con cetonas. Ellos mencionaron que esta tendencia a reaccionar depende de la fácil enolización. Ellos específicamente reportaron la preparación de acetato de isopropenilo (AIS) por la reacción en fase líquida de cetena destilada con acetona a 328 K y usando ácido sulfúrico como catalizador. Después, Hagemeyer y Hull presentaron el AIS como un excelente agente acetilante que reaccionaba con compuestos enolizables a formas de acetatos enólicos con buenos rendimientos. La velocidad de reacción de la cetena con acetona para formas AIS es determinada por la cuantificación de la forma enólica de la acetona y la constante de equilibrio entre las formas ceto y enólica. El AIS reacciona con alcoholes para formar ésteres, con ácidos para formar anhídridos, con aminas para formar amidas. También el AIS genera cetenas por pirólisis a 723 – 773 K, y reacciona con acetaldehído para producir acetato de vinilo. La reacción de cetenas con

<sup>3</sup> TUSTIN, Gerald, COLBERG, Richard, ZOELLER, Joseph. Synthesis of vinyl acetate monomer from synthesis gas. En: Catalysis Today, Vol. 58 (2000); p. 281 - 291

aldehídos para producir acetatos enólicos. Específicamente el acetato de vinilo ha sido estudiada recientemente por Tustin<sup>2</sup>, quien discute la preparación del acetato de vinilo por contacto de una mezcla de cetena y acetaldehído con un catalizador ácido a presión atmosférica y 358 – 473 K. Tustin, Colberg y Zoeller también descubrieron que el acetaldehído para la síntesis del acetato de vinilo puede también ser producido por hidrogenación de cetena en presencia de un catalizador de un metal en transición o por la hidrogenación del ácido acético en presencia de óxidos ferrosos. A continuación se realiza una breve exposición de los procesos desarrollados por Tustin y Martínez para producir acetato de vinilo a partir de la reacción de cetena y acetaldehído.

#### **2.1.2.2.1. Reacción de cetena con acetaldehído en un proceso por lotes<sup>3</sup>**

En este proceso desarrollado por Tustin y colaboradores se hace reaccionar cetena y acetaldehído en presencia de un ácido Brønsted; preferiblemente aquellos que contienen fósforo y azufre en estado de oxidación positiva; los cuales incluyen líquidos como el ácido sulfúrico, fosfórico y metanosulfónico, sólidos solubles como el ácido benzensulfónico, p-toluensulfónico y naftalensulfónico, y ácidos insolubles como las resinas de intercambio iónico Amberlyst 15 y Nafion 117. Estos autores encontraron que ácidos fuertes como el ácido sulfúrico causan excesiva formación de coque bajo las condiciones de reacción y pueden producir subproductos del ácido acético; ácidos débiles como el metanosulfónico producen bajas velocidades de reacción. Los ácidos preferidos son los arensulfónicos y entre estos el ácido p-toluensulfónico; ya que disminuye significativamente la producción de ácido acético al llegar a las condiciones de estado estable; la concentración del ácido p-toluensulfónico se trabajó en un rango entre 0.005 a 2.0 equivalentes-ácido por litro de solución; El intervalo de temperaturas fue entre 358-473 K



La reacción es realizada en presencia de un solvente (anhídrido acético), aunque ha sido ensayada en la fase de vapor usando catalizadores poliméricos de ácido sulfónico. Excelentes resultados fueron obtenidos en reactores en fase líquida que contienen anhídrido acético, ácido p-toluensulfónico (catalizador) y t-hidroquinona (antipolimerizante del acetato de vinilo) la cetena y acetaldehído fueron mezclados en los rangos de temperatura anteriormente nombrados y se hacen burbujear dentro del reactor. Un condensador de reflujo adjunto a la parte superior del reactor devuelve los líquidos condensables al reactor; el acetato de vinilo y acetaldehído no reaccionado se recuperan en una trampa de hielo seco. Las reacciones fueron realizadas en un tiempo de 5-6 horas al día. La solución remanente en el reactor era usada al siguiente día con la adición de más cetena y acetaldehído. Usualmente esta solución remanente se usaba por un total de 4 días. Los autores reportan que todas las reacciones requieren un período específico para estabilizarse; al finalizar el tiempo de reacción se obtuvieron buenas conversiones y selectividades. Los autores mencionan que este proceso elimina los problemas de los anteriores procesos como son la explosividad del acetileno y el reciclo de monóxido de carbono, pero con las limitantes de trabajar en procesos discontinuos y presentar gran formación de ácido acético. Es importante mencionar que los estudios realizados por Tustin no reportan la relación existente entre la cantidad de catalizador, la temperatura y el rendimiento de la reacción.

#### **2.1.2.2.2. Reacción de cetena con acetaldehído en un proceso continuo**

Con el fin de mejorar la producción de acetato de vinilo, Martínez<sup>4</sup> realizó estudios preliminares de la reacción cetena - acetaldehído, utilizando una producción continua de cetena, la cual era el mayor inconveniente de Tustin<sup>2</sup> ya que este obtenía la cetena mediante el calentamiento de dímeros limitando de esta manera

---

<sup>4</sup> MARTINEZ REY, Ramiro. Catalytic Synthesis of Ketenes on Silica Monoliths at Short Contact Times. Ph.D thesis: University of Delaware. 2001. p. 155 - 180

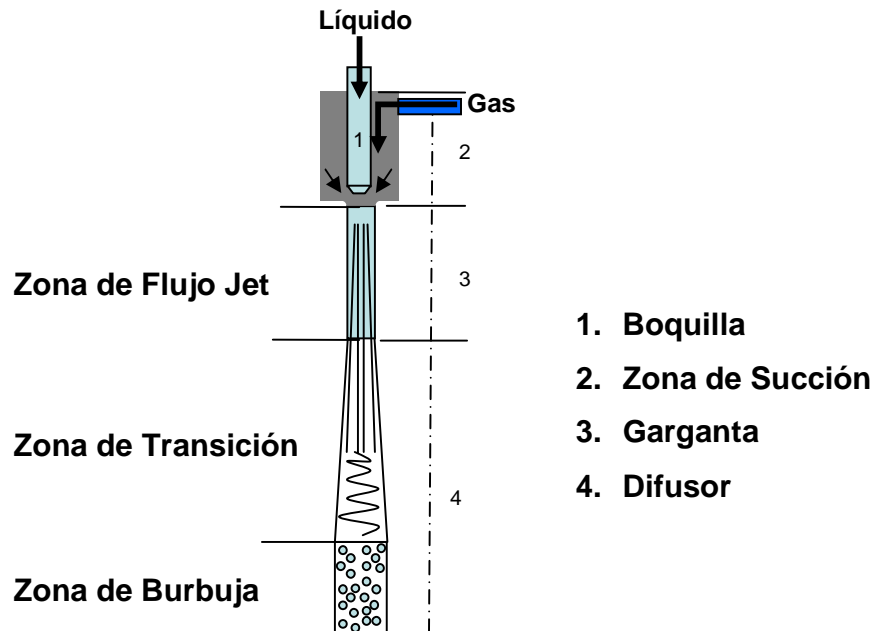
los tiempos de reacción. Martínez burbujeo la cetena y el acetaldehído en presencia de anhídrido acético como solvente, y t-butilhidroquinona como inhibidor en temperaturas entre 393 - 453 K a un reactor de burbujeo en forma continua. Se lograron conversiones un poco más bajas que las de Tustin. Martínez tuvo 2 grandes problemas durante su experimentación. Primero el tipo de reactor seleccionado (reactor de burbujeo), presenta pequeñas áreas de contacto interfacial entre las fases reaccionantes líquido- vapor. Segundo el trabajó con una corriente de cetena sin purificar que contenía cantidades equimolares de agua ocasionando que se pierda una gran cantidad de reactivo de cetena debido a la reacción de esta con el agua para producir ácido acético. Al igual que Tustin, Martínez no reporta los valores correspondientes a la interacción entre la cantidad de catalizador, la temperatura y el rendimiento de la reacción en el rango de trabajo.

## **2.2. REACTOR TIPO VENTURI**

### **2.2.1. Definición**

En el campo de la Ingeniería Química y de las reacciones químicas se ha ido incrementando el interés en los reactores venturi durante la última década, debido a su alta eficiencia en la dispersión de gas dando como resultado altas velocidades de transferencia de masa. El principio en este tipo de reactor es la utilización de la energía cinética de un líquido a alta velocidad que al entrar en contacto con un gas crea una fina dispersión de las dos fases. El reactor tipo venturi consta de un eyector, el cual descarga un flujo de dos fases en un recipiente (balón); el líquido es recirculado a través del sistema por un lazo externo. El eyector esta subdividido en cuatro secciones que son representadas en la Figura 1.

**Figura 1. Secciones y zonas de contacto del eyector tipo venturi**



El líquido es alimentado al sistema de reacción a través de la boquilla y consecuentemente el gas es succionado en la zona de succión. En la garganta o zona de mezclado ocurre un choque causando un mezclado intenso entre las dos fases. La dispersión formada en el eyector provee altos valores de intensidad de contacto interfacial y en consecuencia altos valores de transferencia de masa en el reactor venturi. Cramers<sup>5</sup> reporto valores de área interfacial del orden de 40000 a 70000  $m^2m^{-3}$  en reactor venturi comparado con las áreas de 500 a 2500  $m^2m^{-3}$  que usualmente se presentan en los reactores de burbujeo en fase líquida; esto se explica por la mayor área de contacto que tiene lugar en el eyector.

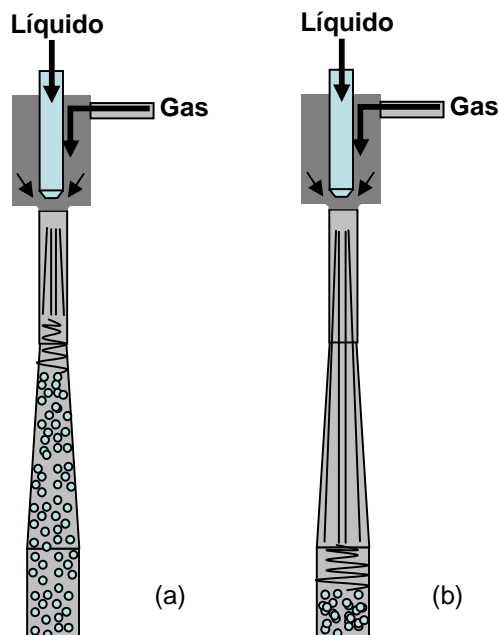
### **2.2.2. Regímenes de flujo en el eyector**

Dos diferentes regímenes de flujo se observan en el eyector dependiendo de la relación de flujo gas – líquido (G/L), del flujo de burbuja y del flujo jet. En el flujo

<sup>5</sup> CRAMERS, P.H.M.R, BEENACKERS, A.A.. Hydrodynamics and mass transfer characteristics of a loop-venturi reactor with a downflow liquid jet ejector. En: Chemical engineering science, Vol 47 (1992), p 3557 – 3564.

de burbuja la dispersión de la fase gaseosa tiene lugar en la garganta; por otra parte la dispersión en el flujo jet tiene lugar en el difusor; estos tipos de flujo se muestran en la figura 2. El flujo de burbuja aparece cuando son aplicadas bajas relaciones de flujo gas – líquido; este tipo de flujo se caracteriza por la formación de gran cantidad de burbujas en la fase continua de líquido; bajo estas condiciones de flujo, la zona de dispersión en el balón es relativamente pequeña. En el régimen de flujo jet, el gas y la fase líquida son eyectadas fuertemente a través del difusor y la zona de mezcla se localiza cerca de la salida del eyector. La transición de flujo de burbuja a flujo jet esta influenciada por la velocidad del líquido a través de la boquilla. El flujo recomendado en el reactor venturi es un intermedio entre el flujo de burbuja y el flujo jet, en el cual se presenta una transición de flujo. Esta transición ocurre con una relación volumétrica de flujo de gas a flujo de líquido en un rango entre 1 – 2. Como resultado de esta transición en el eyector se presentas tres diferentes zonas de contacto para las fases reaccionantes, las cuales se pueden observar en la figura 1.

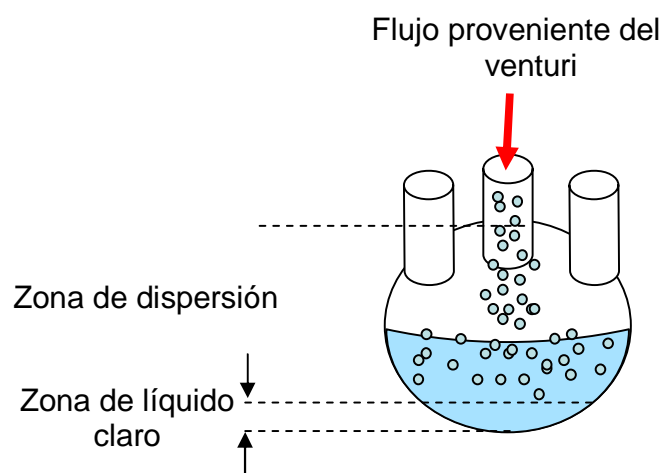
Figura 2. Regimenes de Flujo: Flujo de Burbuja (a), Flujo Jet (b)



### 2.2.3. Comportamiento de la dispersión en el balón

En el balón se presentan dos zonas, la zona de dispersión y la zona de líquido claro; como se muestra en la figura 3. La zona de dispersión esta constituida por el espacio ocupado por la mezcla gas – líquido que entra al balón y la zona de burbujeo del líquido; el líquido remanente en el balón en el cual no penetró la fase gaseosa de la mezcla forma la zona de líquido claro. La altura de la zona de líquido claro disminuye manejando velocidades de flujo altas de líquido; la disminución de esta zona aumenta la transferencia de masa en el balón.

Figura 3. Zonas de transferencia en el balón



### 2.2.4. Dimensionamiento del reactor venturi

El dimensionamiento de este tipo de reactor sigue una serie de relaciones establecidas de manera experimental por Dierendonck<sup>6</sup> para reactores a escala de laboratorio. El dimensionamiento tiene como punto de partida la intensidad de transferencia de masa en el reactor venturi, a su vez la intensidad de transferencia de masa esta determinada por el número de Reynolds en la boquilla del eyector.

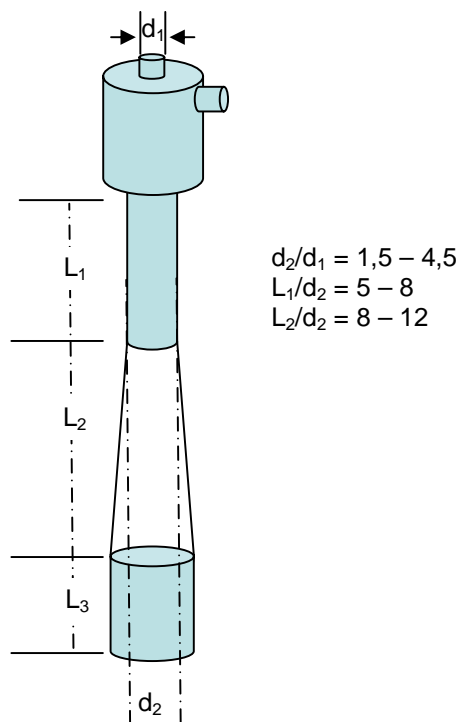
<sup>6</sup> DIERENDONCK, Laurent, ZAHRADNIK, Jindrich, LINEK, Vaclav. Loop Venturi Reactor. En: Industrial Engineering Chemical Research. Vol 37 (1998). P 734 - 738

La velocidad del líquido en el eyector debe estar en régimen turbulento; con el fin de cumplir esta condición de flujo y fijando una velocidad de líquido se calcula el diámetro de la boquilla. Las dimensiones de las demás secciones del venturi se calculan utilizando las relaciones de Dierendonck<sup>5</sup>; presentadas a continuación en la figura 4.

### 2.2.5. Aplicaciones industriales

Ejemplos de procesos limitados por la transferencia de masa representan un área de aplicación típica para el reactor venturi; incluye varios procesos de hidrogenación (hidrogenación de dobles y triples enlaces, hidrogenación de anillos, hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos o alifáticos, hidrogenación de aldehídos y cetonas, etc.), aminación, alquilación, carbonilación, clorinación, oxidación y deshidrogenación.

Figura 4. Dimensiones estándar del Venturi



Una comparación favorable entre el reactor venturi y el reactor de tanque agitado con respecto a tiempos de reacción, rendimientos y concentración de catalizador es presentada por Linek<sup>5</sup>; el autor indica una potencial aplicabilidad del reactor venturi en procesos a alta presión, proceso bioquímicos y procesos que utilicen reactores del tipo gas-líquido como los que utilizaremos en este estudio.

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El presente capítulo presenta la metodología experimental que se siguió durante el desarrollo del estudio de la síntesis del acetato de vinilo a partir de la reacción de cetena y acetaldehído, se describe las etapas de diseño, montaje y experimentación del sistema de reacción a estudiar. Se inicia con la exposición de la preparación del catalizador y el sistema de reacción para producir la cetena y se termina con el montaje experimental desarrollado para la producción del acetato de vinilo.

#### **3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR**

##### **3.1.1. Preparación del monolito de sílica funcionalizado**

El soporte catalítico es un monolito de sílica de baja área superficial tipo esponja (Vesuvius Hi – Tech Ceramics, Inc.) con un diámetro de 20mm y 10 mm de ancho y aproximadamente 45 poros por pulgada lineal. Para incrementar la actividad de la superficie, sílica amorfa fue depositada sobre el monolito por descomposición ácida del tetraetilortosilicato (TEOS) usando el siguiente procedimiento patentado:<sup>7</sup>

1. El monolito se colocó a ebullición en agua destilada y desionizada durante 4 horas.
2. El monolito fue secado a 393 K por 2 horas.
3. Seis ml de TEOS (Aldrich, 99.999%) a temperatura ambiente se colocaron en un vaso de vidrio de 40 ml y se agitó con una barra magnética de teflón. Se adicionó 10 ml de una solución de HCl (Aldrich, 37%, ACS Reactivo) en agua (2:1) manteniendo la agitación. Cuando la solución se

---

<sup>7</sup> MARTINEZ, R. HUFF, M.C., BARTEAU, M.A. Poggoda, U.S. Patent 6,232,504. 2001

empezó a gelificar se insertó el monolito en la solución y se suspendió la agitación. El monolito permaneció en el vaso por 2 horas.

4. El monolito se colocó en un horno a 403 K por 15 horas para eliminar el agua.
5. Previo a los experimentos el catalizador se colocó en el reactor de cuarzo y fue calentado en un flujo de Nitrógeno (100 sccm) a 673 K por una hora.

### **3.1.2. Caracterización del catalizador**

Las áreas superficiales de los monolitos crudos y de los monolitos de sílica funcionalizados fueron medidas por el método BET (Micromeritics 2010 ASAP). Los ensayos fueron calcinados a 473 K toda la noche antes de las mediciones. Mientras el área superficial de los monolitos crudos fue menor a 2 m<sup>2</sup>/g, los monolitos funcionalizados tuvieron áreas superficiales aproximadamente de 50 m<sup>2</sup>/g. La morfología de los depósitos de sílica amorfa fueron observados por microscopía óptica (Nikon SMZ – 2T).

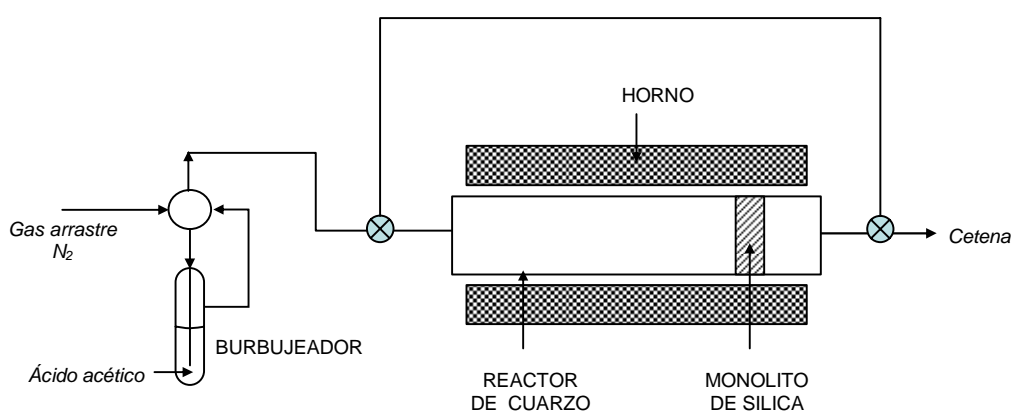
## **3.2. PRODUCCIÓN DE CETENA**

### **3.2.1. Montaje del reactor**

El reactor fue un tubo de cuarzo de 48 cm de longitud y 22 cm diámetro interno en el cual el monolito fue colocado en el reactor usando lana de cuarzo para fijarlo. Se colocaron dos adaptadores MDC Kwik-Flange en los extremos del tubo de cuarzo para conectarlo a la tubería de acero inoxidable de ¼". El reactor se colocó en un horno cilíndrico con una zona de calentamiento de 40 cm. La temperatura fue controlada con un controlador PID (Autonics TZ4ST). El monolito fue localizado a 12 cm del borde aguas abajo del reactor. Las temperaturas fueron registradas con dos termocuplas tipo K localizadas en las caras contrarias del

monolito. Todas las líneas de reactivos y productos son de acero inoxidable 316 y fueron calentadas con cintas de calentamiento eléctricas para evitar la condensación de los ácidos carboxílicos y el agua. El aparato es ilustrado en la figura 5.

Figura 5. Sistema de producción de Cetena Catalítica



El nitrógeno fue usado como gas de arrastre. El flujo de nitrógeno con presión de 50 psi fue controlado por medio de un controlador de masa (Brooks, 5850E). El gas de arrastre pasa a través de un burbujeador que contiene ácido acético glacial (Fisher). El burbujeador está sumergido en un baño María de agua a una temperatura de 306 K.

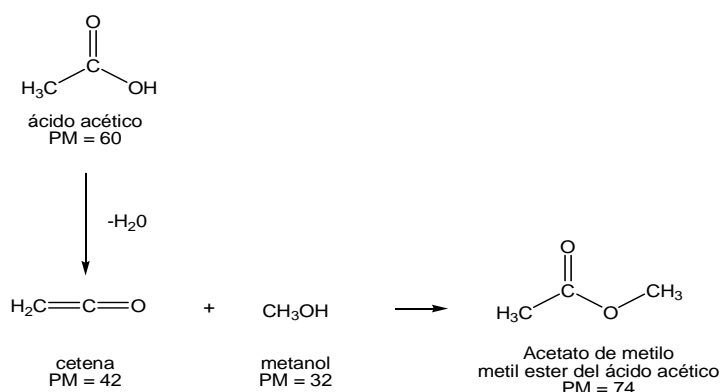
### 3.2.2. Secuencia de encendido y estabilización

La secuencia de encendido y estabilización se desarrolló en tres pasos consecutivos. El primer paso consiste en iniciar la secuencia de calentamiento del reactor y el burbujeador utilizando rampas de calentamiento: empezando en 322 K hasta llegar a la temperatura de reacción de 600 K para el reactor y desde 298 K

hasta 306 K para el burbujeador. La corriente de nitrógeno ingresa al sistema de reacción a una presión de 50 psi y un flujo de 300 sccm; inicialmente se evita pasar el nitrógeno por el burbujeador y por el reactor, mediante una corriente de derivación existente en el sistema y una válvula de 4 vías (Swagelok ¼”); esto permite limpiar las tuberías y líneas del sistema. Posteriormente el nitrógeno se hace pasar a través del burbujeador mientras se pasa por la corriente de derivación del reactor; esto permite saturar las líneas con el ácido acético y permite también determinar la concentración del reactivo en la corriente de alimentación. Para el ácido acético la fase vapor fue saturada con el ácido aproximadamente en 15 minutos. Finalmente el flujo de nitrógeno pasa a través del burbujeador y luego al reactor, para llevar a cabo la reacción. El estado estable para la producción de cetena se alcanza 10 minutos después.

### 3.2.3. Determinación de la cantidad de cetena

Se colocó durante una hora a burbujear la corriente de salida del reactor de producción de cetena en 50 ml de metanol con el fin de formar el acetato de metilo; posteriormente esta muestra es tratada para ser llevada a cromatografía. La relación de la cetena con el acetato de metilo es de 1:1; por lo tanto por una mol de cetena se produce una mol de acetato de metilo.



### **3.2.4. Regeneración del monolito**

Después de 20 horas de operación, en el monolito funcionalizado se deposita una capa de carbón debido a las reacciones secundarias en la formación de la cetena. El carbón fue removido calentando el monolito en un flujo de aire (250 sccm) a 700 K durante 8 horas.

## **3.3. PRODUCCIÓN DE ACETATO DE VINILO**

### **3.3.1. Montaje experimental**

Los equipos que componen este sistema de producción de AV se pueden agrupar principalmente tres grupos:

1. Sección de producción continua de Cetena
2. Sección de suministro de reactivos
3. Sección de Reacción

El equipo utilizado para la producción continua de cetena fue descrito en la sección 3.2. Para el control del ingreso de la corriente de cetena se utilizó una válvula de tres vías (Hooke de ¼") la cual en la primera posición envía el flujo de cetena del sistema de producción continua a una trampa de gas hasta que el sistema alcance el estado estable. La segunda posición de la válvula envía la corriente de cetena a una tee (Swagelok ¼") donde se mezcla con la corriente de acetaldehído; el acetaldehído es transportado por medio de un flujo de nitrógeno el cual ingresa a un burbujeador de Acetaldehído, el burbujeador se encuentra a una temperatura alrededor de 253 K por medio de un baño frío de una mezcla de hielo seco y aserrín.

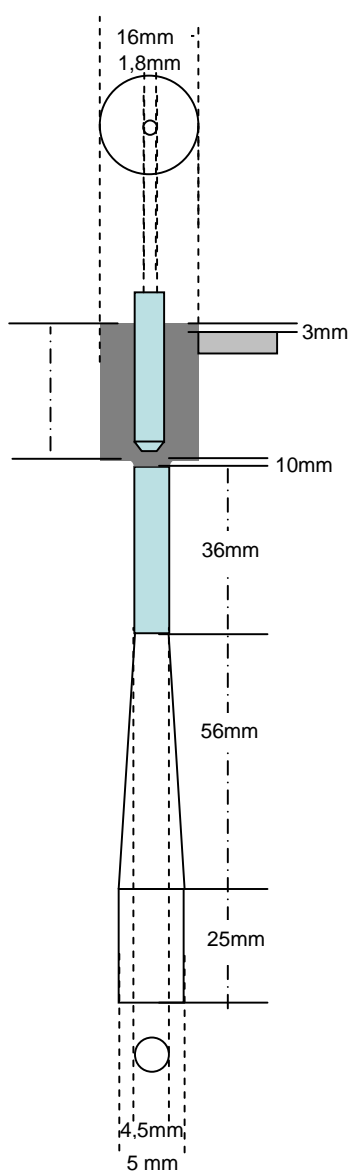
El sistema de reacción está formado por un reactor tipo venturi diseñado para operar con un flujo de 0.2 mmoles de cetena por minuto y 0.1 mmoles de acetaldehído (Merck, 99%) por minuto. El reactor tipo venturi esta conformado por un eyector, una línea externa de reciclo y un balón de cinco bocas con un volumen de 100 ml; las dimensiones del eyector se pueden observar en la figura 6. La mezcla de cetena y acetaldehído ingresa al eyector por la entrada lateral y la corriente líquida que esta compuesta por al anhídrido acético (solvente, Carlo Erba 98%), Acido p-toluensulfónico (catalizador, Sigma – Aldrich 98.5%) y hidroquinona (inhibidor, Merck 99.5%), ingresa por la entrada ubicada en el tope del eyector. La corriente líquida es impulsada por una bomba de desplazamiento positivo (Fluid metering, modelo QB) que esta conectada al sistema por medio de una tubería de acero inoxidable 316, tanto en la zona del eyector como en la zona de succión. La bomba de desplazamiento positivo esta constituida por un embolo y pistón de cerámica, ya que la corriente liquida es altamente corrosiva y circula a altas temperaturas. La potencia consumida por la bomba es suministrada por una fuente regulable de voltaje y de corriente continua (1,2 – 25 V, 5 A , Magom).

La zona de succión esta constituida por tubería de vidrio esmerilado la cual se conecta con la tubería de acero inoxidable por medio de un ultratorr (Swagelok ¼”). La temperatura de la zona de reacción se mide por una termocupla, tipo K que se encuentra en una de las bocas del balón y esta conectada a un controlador on/off (Ohmron E5CK), el cual manipula la manta de calentamiento (Electromantle – Electrothermal, EMO250/C, 110/120 v, 60 Hz, 150 V, fuse 2,5 A), y que a su vez controla la temperatura del sistema.

Los gases que se producen en la zona de reacción se condensan utilizando un condensador en espiral (40 cm de longitud). El líquido de enfriamiento de este condensador es agua a una temperatura alrededor de los 277 K que está almacenada en un tanque de enfriamiento y es transportada al condensador a través de una bomba de inmersión (Little Giant Pump Company, Model NK-2, 115

VAC, 60 Hz, 1,7 A). Los gases condensados ingresan a un Soxhlet, el cual permite la toma de muestra en cualquier momento de la reacción. Por otra parte los gases que no son condensados son recuperados en una trampa de vapor, que esta sumergida en un baño de hielo seco / aserrín a 213 K. En las figuras 7a y 7b se presenta el esquema completo del sistema de producción de acetato de vinilo.

**Figura 6. Dimensiones del Eyector**



# Sistema de producción de Acetato de Vinilo

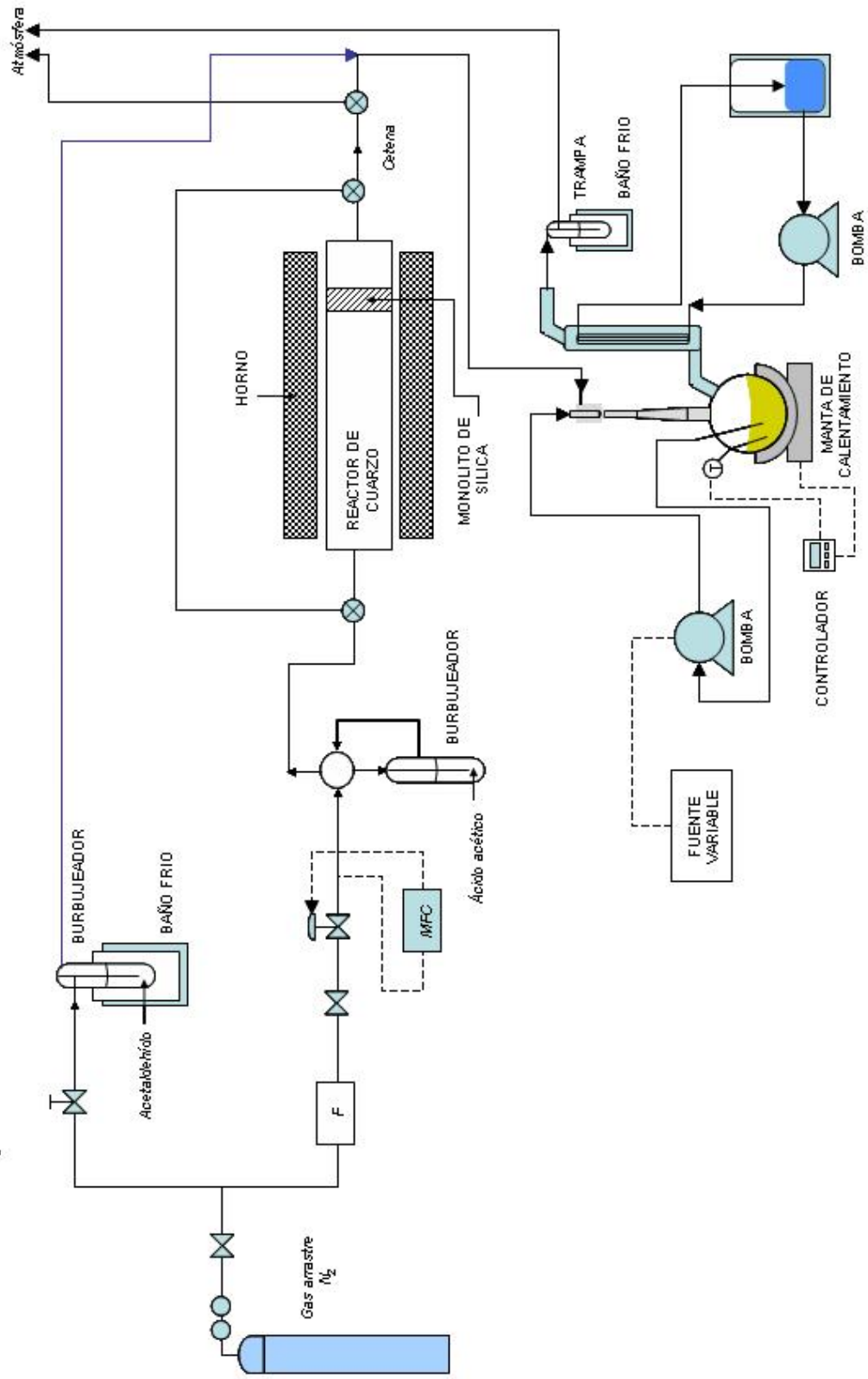
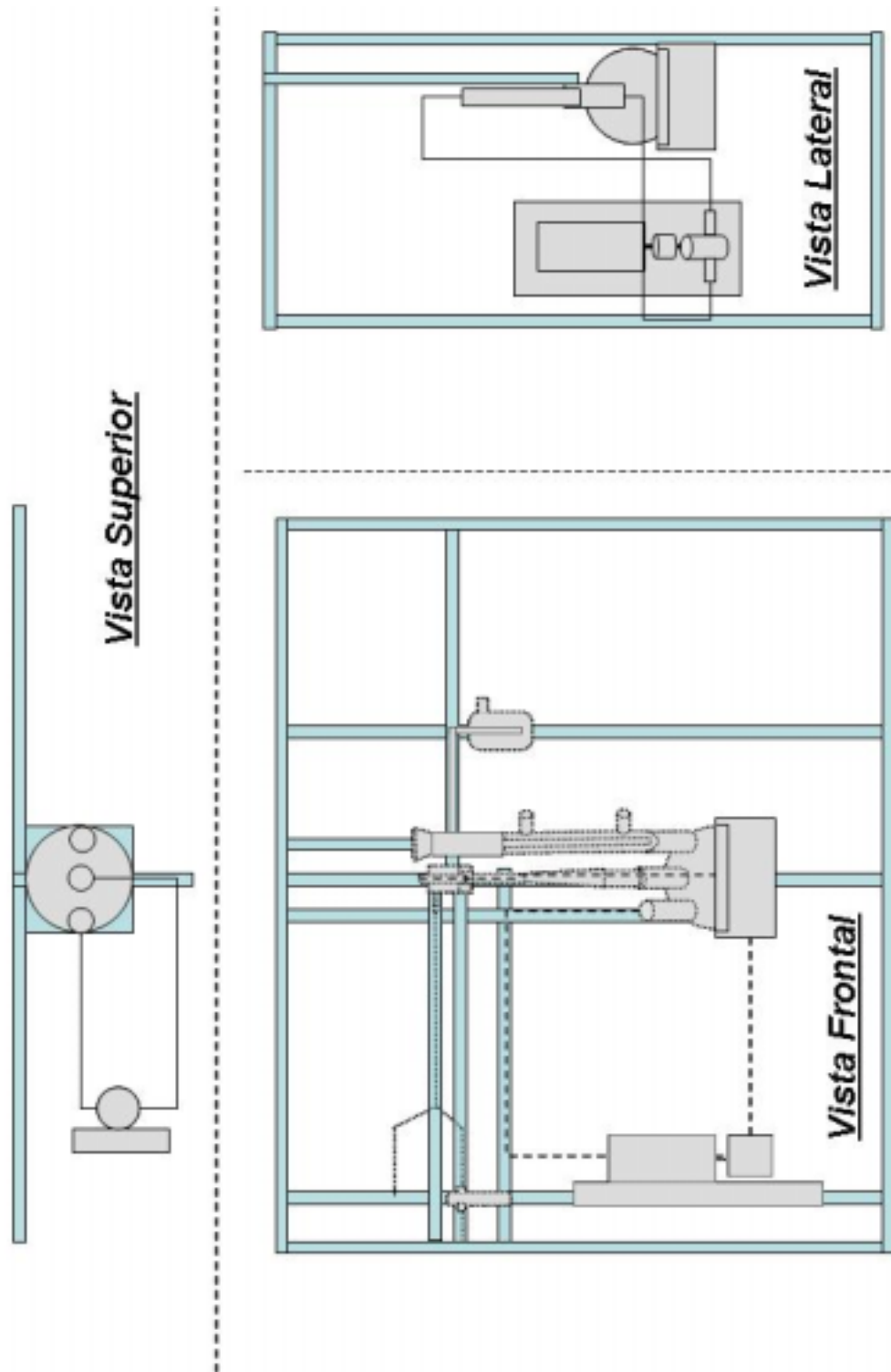


Figura 6b. Sistema de Producción de Acetato de Vinilo (Montaje)



### **3.3.2. Descripción de los experimentos de producción del acetato de vinilo**

En los experimentos de la reacción de cetena y acetaldehído, las condiciones de reacción fueron escogidas basándose en la información descrita en el artículo de Tustin<sup>3</sup> y la tesis doctoral de Martínez<sup>4</sup>. Diferentes combinaciones de cantidad de catalizador y temperatura de reacción fueron escogidas, usando como catalizador el ácido p – toluensulfónico monohidratado, anhídrido acético como solvente e hidroquinona como inhibidor de la polimerización del acetato de vinilo.

En un típico experimento, el burbujeador de acetaldehído es previamente enfriado a 253 K con una mezcla de hielo seco y aserrín, y cargado con 40 ml de acetaldehído. La válvula de aguja del flujo de nitrógeno al burbujeador de acetaldehído es abierta durante 3 minutos para eliminar el aire del burbujeador, el flujo de nitrógeno es de 300 sccm. Al mismo tiempo el sistema de producción de cetena es iniciado de acuerdo en el procedimiento nombrado en la sección 3.2.2.

La fase líquida del reactor es cargada con anhídrido acético (85 ml), ácido p – toluensulfónico monohidratado y hidroquinona (0.08 g). La trampa de gases fue cargada con hidroquinona (0.08 g) debido a que la mayoría del acetato de vinilo recuperado se encuentra en esta trampa. Entonces el reactor es calentado a una temperatura por la manta de calentamiento y el sistema de circulación del venturi iniciado.

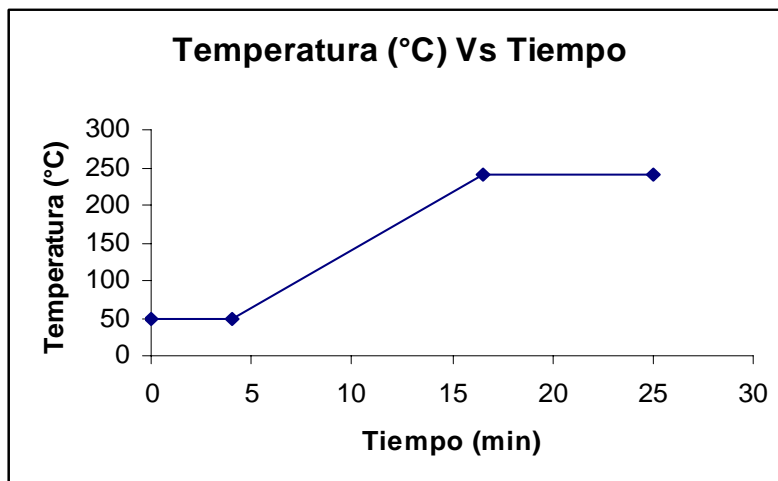
Después de 20 minutos cuando el sistema de producción continua de cetena esta en estado estable se coloca la válvula de tres vías para que dirija el flujo de cetena al sistema de reacción venturi, a la vez que se activa el sistema de enfriamiento de gases. La reacción continúa durante 6 horas y se toman muestras por medio del soxhlet en diferentes tiempos; después de las 6 horas el flujo de nitrógeno al burbujeador de acetaldehído y el flujo de la corriente de cetena al sistema de reacción venturi son cerrados; posteriormente se apaga la bomba de

desplazamiento positivo y la manta de calentamiento, dejando enfriar el sistema por 15 minutos. Los productos recuperados en la trampa y el líquido remanente del sistema de reacción son almacenados en recipientes de vidrio y analizados en un cromatógrafo de gases (Hewlett – Packard, HP 6890 Series II Plus ( GC SYSTEM)). Las condiciones experimentales para la operación del cromatógrafo (rampa de calentamiento) son presentados en la figura 8 y las características del cromatógrafo se presentan en la tabla 6. Las mezclas para cromatografía de gases fueron preparadas adicionando 1 µl de la muestra recogida, utilizando heptano (Merck, 98%, análisis) como solvente y aforando a 1ml.

**Tabla 6. Características técnicas del cromatógrafo**

<b>EQUIPO</b>	Hewlett – Packard, HP 6890 Series II Plus ( GC SYSTEM)
<b>COLUMNA</b>	DB-WAX ( <i>J&amp;W Scientific</i> ), fase estacionaria: polietilenglicol Dimensiones: 30 m x 0,32 mm x 0,25µm Modo de flujo constante: 1.5 ml/min
<b>GASES</b>	Gas de arrastre en columna: Helio Gases del detector: Nitrógeno ( <i>makeup</i> ), hidrógeno y aire Todos los gases son AGAFANO de alta pureza (99,995%)
<b>INYECTOR</b>	Tipo: <i>Split/Splitless</i> (inyección manual) Relación de <i>Split</i> : 80:1 Temperatura: 250°C
<b>HORNO</b>	Programación de temperatura, 50 °C por 4,5 minutos 50 °C (4,5 min.) hasta 250 °C a 15 °C/min 250°C (8 min.)
<b>DETECTOR</b>	FID , Temperatura: 250°C Flujo de gas nitrógeno ( <i>makeup</i> ): 40 ml/min Flujo de gas aire: 400 ml/min Flujo de gas hidrógeno : 40 ml/min

**Figura 8. Rampa de calentamiento**



### **3.4. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.4.1. Descripción de los niveles experimentales**

En los experimentos para la producción del acetato de vinilo usando cetena y acetaldehído y un reactor tipo venturi, las condiciones de reacción fueron escogidas con el fin de estudiar la interacción de la cantidad de catalizador (ácido p-toluensulfónico monohidratado) y de la temperatura de reacción y siguiendo el procedimiento descrito en el anexo 1.

Los niveles de estas dos variables (cantidad de catalizador y temperatura de reacción) se dividieron con el fin de estudiar la interacción de estas y su efecto en la producción del acetato de vinilo. La primera división esta compuesta por los valores más bajos tanto de cantidad de catalizador como de temperatura de reacción y sus valores intermedios. La segunda división contiene los valores más

altos del rango de trabajo presentados por Tustin<sup>2</sup> y Martinez<sup>3</sup>. Estos valores se presentan en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Valores de temperatura y cantidad de catalizador que componen la primera división

<b>Corrida</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Catalizador (ácido p-toluensulfónico, g)</b>
C1	90	2
C2	110	2
C3	90	4
C4	110	4

Tabla 8. Valores de temperatura y cantidad de catalizador que componen la segunda división.

<b>Corrida</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Catalizador (ácido p-toluensulfónico, g)</b>
C5	140	4.8
C6	150	4.8
C7	140	5.8
C8	150	5.8

Para realizar la comparación de los resultados obtenidos en las corridas de laboratorio se utiliza como parámetro el rendimiento fraccional, que se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento fraccional} = \frac{\text{Masa de AV producido}}{\text{Masa de AV teórico}}$$

### 3.4.2. Problemas presentados en el desarrollo de los experimentos

A continuación se muestran los problemas que se presentaron durante la experimentación y las soluciones a los mismos:

- **Taponamiento del venturi debido a la excesiva formación de coque.**

En los estudios previos de Tustin<sup>3</sup> y Martínez<sup>4</sup> no se reportaron valores altos de formación de coque en el rango de trabajo. Durante el inicio de la experimentación se presentaron varios taponamientos en la boquilla del reactor venturi; por lo que se debió modificar las dimensiones del eyector pasando de un diámetro de boquilla de 1 mm a 2,8 mm y la distancia entre la boquilla y la garganta paso de 3mm a 10 mm; a demás se aumentó la velocidad de flujo de líquido de 2,87 ml/min a 3,77 ml/min, para poder mantener las condiciones del proceso propuestas inicialmente en el diseño del reactor venturi. Aunque la formación de coque no disminuyó; si se evito los taponamientos del eyector, logrando desarrollar las siguientes corridas sin este inconveniente.

- **Problemas en el enfriamiento del sistema.**

Se presentaron inconvenientes para mantener temperaturas adecuadas en el burbujeador y la trampa de gases; al colocar la trampa de gases en contacto directo con el hielo seco se taponó la entrada de esta; debido a que las bajas temperaturas congelaron los gases entrantes, obstaculizando la entrada de los gases producidos posteriormente, y en el burbujeador el acetaldehído aumentaba considerablemente su viscosidad debido a las bajas temperaturas impidiendo que el nitrógeno lo arrastrara al sistema de reacción. Para solucionar este problema se mezcló el hielo seco con aserrín y mezclándolos en mayor o menor proporción se encontró el punto adecuado de mezcla hielo seco – aserrín que mantuviera las temperaturas adecuadas del burbujeador (253 K) y de la trampa de gas (203 K).

- **Ineficiente área de contacto en el sistema de condensación**

Inicialmente se diseñó el sistema de reacción con un condensador de doble tubo con longitud de transferencia de calor de 20 cm; al realizar la primera corrida se observó una formación exagerada de gases de reacción (este fenómeno no fue reportado en los estudios anteriores consultados en la literatura), y el condensador utilizado permitía el paso de estos gases ocasionando que el contenido de líquido en el reactor se secase; convirtiéndose en una limitante para los tiempos de reacción. Para solucionar este problema se cambió el condensador de doble tubo por un condensador en espiral de 40 cm de longitud y se disminuyó la temperatura del agua de enfriamiento de 288 K a 277 K, agregando más hielo al tanque de almacenamiento del agua. Estas soluciones lograron estabilizar el flujo de gases, condensándolos adecuadamente.

- **Condensación en tuberías de transporte de cetena**

La corriente de cetena producida en el sistema de reacción diseñado por Martínez contiene agua como subproducto de reacción en una proporción de 1:1 y esta cantidad de agua al condensarse en las tuberías reacciona con la cetena para producir ácido acético y generar problemas de corrosión. Para evitar este problema se colocó en las diferentes líneas de transporte de cetena resistencias de canutillo en espiral (50V, 1,3 A ) y en conjunto con variadores de voltaje se mantuvieron las líneas a una temperatura superior a los 373 K evitando de esa manera la condensación de agua.

#### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de los experimentos realizados para estudiar la síntesis del acetato de vinilo a través de la metodología presentada en el capítulo anterior.

##### 4.1. DETERMINACIÓN DE LA CETENA PRODUCIDA

Siguiendo el procedimiento presentado en la sección 3.2.3 se determina la cantidad de acetato de metilo y por lo tanto de la cetena presente en la corriente de reacción. Se obtuvo un flujo de cetena de 0,008900 g/min

**Tabla 9. Resultados de cromatografía del flujo de acetato de metilo**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Metanol	0,5145	0,5400	95,2829	50	47,6414
Acetato de metilo	0,0111		2,0502	50	1,0251
Ácido acético	0,0072		1,3410	50	0,6704
Otros	0,0072		1,3087	50	0,6543
Total			100		

Masa de cetena (g)	Flujo de cetena (g/min)
0,5340	0,0089

## 4.2. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CORRIDAS DISEÑADAS SEGÚN LOS BLOQUES O DIVISIONES PROPUESTOS EN EL MÉTODO FACTORIAL

Siguiendo la metodología experimental del análisis factorial  $2^2$  por bloques se dividieron las condiciones de reacción según lo propuesto en la sección 3.4.1.; a continuación se presentan los resultados de estas.

### 4.2.1. Resultados primera división

En la tabla 10 se presentan los valores de cada una de las combinaciones propuestas.

**Tabla 10. Condiciones experimentales de la primera división o bloque.**

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
<b>Peso de catalizador</b>	2.026 g	2.024 g	4.262 g	4.26 g
<b>Volumen de anhídrido acético (Solvente)</b>	85 ml	85 ml	85 ml	85 ml
<b>Peso de hidroquinona (Trampa)</b>	0.0800 g	0.0802 g	0.0801 g	0.0823 g
<b>Peso de hidroquinona (Reactor)</b>	0.0801 g	0.0867 g	0.0806 g	0.0815 g
<b>Volumen consumido de acetaldehído</b>	15 ml	14 ml	13 ml	16.5 ml
<b>Temperatura de reacción</b>	90 °C	110 °C	90 °C	110 °C
<b>Flujo de líquido bombeado</b>	3.73 ml/s	3.73 ml/s	3.73 ml/s	3.73 ml/s
<b>Tiempo de reacción</b>	240 min	240 min	240 min	240 min

Los resultados obtenidos para estas combinaciones utilizando cromatografía de gas para la determinación de la formación del AV<sup>8</sup> son los siguientes, están reportados en las tablas 11 a 14 y los cromatogramas se presentan en el anexo 2:

### Corrida No 1 – C1

**Tabla 11. Resultados (cromatografía) C1**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	0,0012	0,2765	0,4377	15	0,0657
Anhídrido acético	0,2082		75,3129	15	11,2969
Ácido acético	0,0493		17,8290	15	2,6743
Otros	0,0178		6,4205	15	0,9664

Masa de AV <sup>9</sup> (g)	Masa de AV teórico (g)	Rendimiento fraccional%
0,06106	3,3273	1,8350

**Peso Coque:** 1.971 g

### Corrida No 2 - C2

**Tabla 12. Resultados (cromatografía) C2**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	0,0041	0,4159	0,9882	14	0,1383
Anhídrido acético	0,1660		39,9125	14	5,5877
Ácido acético	0,1793		43,1175	14	6,0365
Otros	0,0665		15,9818	14	2,2374

<sup>8</sup> El pico que representa la cantidad de acetato de vinilo en la muestra esta en negrilla y subrayado a diferencia de los demás picos presentes en el cromatograma.

<sup>9</sup> AV: Acetato de vinilo.

Masa de AV (g)	Masa de AV teórico (g)	Rendimiento fraccional %
0,1287	3,3273	3,8669

**Peso Coque:** 0.066 g

**Corrida No 3 - C3**

**Tabla 13. Resultados (cromatografía) C3**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	0,0053	0,5079	1,0475	15	0,1571
Anhídrido acético	0,2246		44,2219	15	6,6333
Ácido acético	0,1675		32,9789	15	4,9468
Otros	0,1105		21,7516	15	3,2627

Masa de AV (g)	Masa de AV teórico (g)	Rendimiento fraccional %
0,1461	3,3273	4,3918

**Peso Coque:** 0.036 g

**Corrida No 4 - C4**

**Tabla 14. Resultados (cromatografía) C4**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	0,0157	0,5026	3,1277	15	0,4692
Anhídrido acético	0,2679		53,3108	15	7,9966
Ácido acético	0,1806		35,9272	15	5,3891
Otros	0,0384		7,6343	15	1,1451

Masa de AV (g)	Masa de AV teórico (g)	Rendimiento fraccional %
0,4363	3,3273	13,1134

**Peso Coque:** 1.971 g

Analizando los resultados obtenidos según el método factorial  $2^2$  para la primera división y realizando el cálculo de los efectos de las variables en el rendimiento de la producción de acetato de vinilo y en la formación de coque, que ocurre durante la reacción, se puede concluir que el efecto predominante en el rendimiento es la interacción de la cantidad de catalizador y la temperatura de reacción en conjunto, al igual que para la formación de coque. Esto se puede observar en forma resumida los valores reportados en las tablas 15 y 16.

**Tabla 15. Valores de rendimiento y formación de coque para las combinaciones de Cantidad de Catalizador y Temperatura**

Corrida	Temperatura (°C)	Catalizador (g)	Rendimiento fraccional	Coque
C1	90	2.026	1,835	1,971
C2	110	2,024	3,867	0,066
C3	90	4,262	4,392	0,036
C4	110	4,2	13,113	2,107

**Tabla 16. Valores de los Efectos A, B e interacción AB para el rendimiento y formación de Coque<sup>10</sup>.**

	Efecto A	Efecto B	Interacción AB
<b>Rendimiento</b>	5,3765	5,9015	3,3445
<b>Coque</b>	0,083	0,053	1,988

<sup>10</sup> Notación: A: Temperatura, B: Cantidad de catalizador, AB: interacción entre la temperatura y la cantidad de catalizador.

#### 4.2.2. Resultados Segunda División

En la tabla 17 se presentan los valores de cada una de las combinaciones propuestas.

**Tabla 17. Condiciones Experimentales segunda división o bloque.**

	<b>C5</b>	<b>C6</b>	<b>C7</b>	<b>C8</b>
<b>Peso de Catalizador</b>	4.8711 g	4.8001 g	5.8012 g	5.8312 g
<b>Volumen de Anhídrido Acético (Solvente)</b>	85 ml	85 ml	85 ml	85 ml
<b>Peso de Hidroquinona (Trampa)</b>	0.0839 g	0.0925 g	0.0899 g	0.0892 g
<b>Peso de Hidroquinona (Reactor)</b>	0.0811 g	0.0836 g	0.0884 g	0.0887 g
<b>Volumen consumido de Acetaldehído</b>	16.5 ml	16.5 ml	16.5 ml	16.5 ml
<b>Temperatura de Reacción</b>	140 °C	150 °C	140 °C	150 °C
<b>Flujo de líquido bombeado</b>	3.73 ml/s	3.73 ml/s	3.73 ml/s	3.73 ml/s
<b>Tiempo de Reacción</b>	240 min	240 min	240 min	240 min

Los resultados obtenidos para estas combinaciones, son analizados utilizando cromatografía de gas para la determinación de la formación del acetato de vinilo, son presentados en las tablas 18 a 21 y los cromatogramas de estas combinaciones se presentan en el anexo B:

**CORRIDA No 5 - C5****Tabla 18. Resultados (cromatografía) C5**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	6,3603	87,9851	7,2289	16	1,1566
Anhídrido acético	45,1415		51,3058	16	8,2089
Ácido acético	24,0237		27,3043	16	4,3687
Otros	12,4595		14,1609	16	2,2657

<b>Masa de AV (g)</b>	<b>Masa de AV teórico (g)</b>	<b>Rendimiento fraccional %</b>
1,0757	4,4364	24,2464

**Peso Coque:** 3.362 g

**CORRIDA No 6 - C6****Tabla 19. Resultados (cromatografía) C6**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	7,7893	84,9399	9,1703	14	1,2838
Anhídrido acético	40,9322		48,1896	14	6,7465
Ácido acético	36,1402		42,5479	14	5,9567
Otros	0,0782		0,0921	14	0,0129

<b>Masa de AV (g)</b>	<b>Masa de AV teórico (g)</b>	<b>Rendimiento fraccional %</b>
1,1940	4,4364	26,9133

**Peso Coque:** 5.531 g

**CORRIDA No 7 – C7****Tabla 20. Resultados (cromatografía) C7**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de Vinilo	0,0339	0,2664	12,7382	25	3,1845
Anhídrido acético	0,0681		25,5589	25	6,3897
Ácido acético	0,1398		52,5031	25	13,1258
Otros	0,0245		9,1998	25	2,2999

<b>Masa de AV (g)</b>	<b>Masa de AV teórico (g)</b>	<b>Rendimiento fraccional %</b>
2,9616	4,4364	66,7578

**Peso Coque: 3.073 g**

**CORRIDA No 8 – C8****Tabla 21. Resultados (cromatografía) C8**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	7,7892	90,9521	8,5641	20	1,7128
Anhídrido acético	40,9322		45,0042	20	9,0008
Ácido acético	36,1402		39,7354	20	7,9471
Otros	6,0904		6,6963	20	1,3393

<b>Masa de AV (g)</b>	<b>Masa de AV teórico (g)</b>	<b>Rendimiento fraccional %</b>
1,5929	4,4364	35,9061

**Peso Coque: 6.027 g**

Analizando los resultados obtenidos según el método factorial  $2^2$  para la segunda división o bloque y realizando el cálculo de los efectos de las variables en el rendimiento de la producción de acetato de vinilo y en la formación del coque, que ocurre durante la reacción, se puede concluir que el efecto predominante en el rendimiento a altos valores en la cantidad de catalizador y temperatura de reacción es la cantidad de catalizador y en la formación del coque el efecto que favorece dicha formación es la elevación de la temperatura de reacción. Como se puede observar en los valores reportados en las tablas 22 y 23.

**Tabla 22. Valores de rendimiento y formación de coque para las combinaciones de Cantidad de Catalizador y Temperatura**

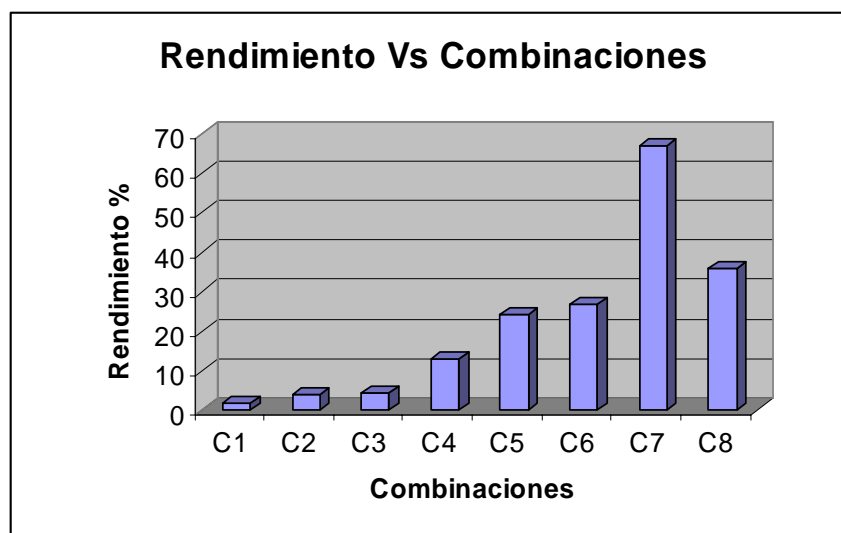
Corrida	Temperatura (°C)	Catalizador (g)	Rendimiento	Coque
C5	140	4,8711	24,246	3,3620
C6	150	4,8001	26,913	5,5310
C7	140	5,8012	66,758	3,0730
C8	150	5,8312	35,906	6,0270

**Tabla 23. Valores de los Efectos A, B e interacción AB para el rendimiento y formación de Coque<sup>10</sup>.**

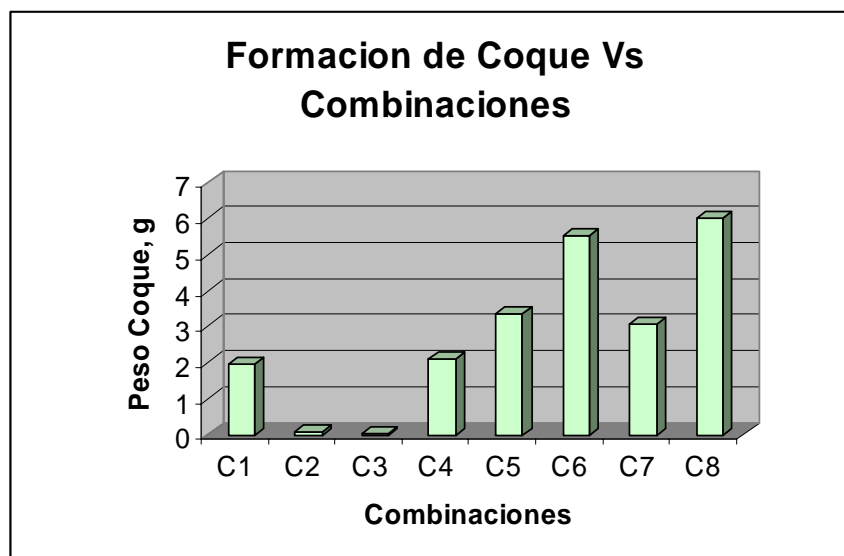
	Efecto A	Efecto B	Interacción AB
<b>Rendimiento</b>	-14,0925	25,7525	-16,7595
<b>Coque</b>	2,5615	0,1035	0,3925

La variación del Rendimiento fraccional y la formación de coque según las diferentes combinaciones se pueden observar en las figuras 9 y 10.

**Figura 9. Rendimiento Vs Combinaciones.**



**Figura 10. Formación de Coque Vs Combinaciones**



Con base en los resultados obtenidos en la divisiones uno y dos y en los fenómenos observados durante la experimentación se puede concluir que la

temperatura de reacción es el factor preponderante en el rendimiento de la reacción de producción del acetato de vinilo. A altas temperaturas de reacción se favorece la formación del coque y debido a que la reacción de producción del AV y la reacción de formación de coque son competitivas la cantidad de catalizador actúa en el sistema favoreciendo la formación del AV.

#### 4.3. ANÁLISIS DE LA REACCIÓN SIN PRESENCIA DE CATALIZADOR (BLANCO)

Utilizado el procedimiento expuesto en la sección 3.3.2. pero sin presencia de catalizador se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 24.

**Tabla 24. Resultados (cromatografía) Blanco**

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	0,00637	0,82341	0,7736	14	0,1083
Anhídrido acético	0,4568		55,4812	14	7,7674
Ácido acético	0,2242		27,2258	14	3,8116
Otros	0,1360		16,5191	14	2,3127

Masa de AV (g)	Masa de AV teórico (g)	Rendimiento fraccional
0,100724305	4,4364	2,300527236

**Peso Coque:** 2,298 g

Con los resultados de este experimento se confirma el análisis hecho en la sección 4.1. en donde se propone como principal promotor de la reacción a la temperatura del sistema; ya que al comparar el rendimiento obtenido en el análisis

del blanco con los rendimientos obtenidos a bajas temperatura y en presencia de catalizador; el rendimiento sin catalizador y a altas temperatura es mayor; confirmando además que la temperatura es el factor preponderante en la formación de coque, ya que formó una cantidad considerable en el experimento.

#### 4.4. ANÁLISIS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS UTILIZANDO EL REACTOR TIPO VENTURI Vs EL REACTOR DE BURBUJEO

Como complemento al estudio de la reacción de cetena y acetaldehído para formar acetato de vinilo se realizó una comparación entre el sistema de reacción propuesto (reactor venturi) y el sistema tradicional (reactor de burbujeo). La comparación se realizó utilizando en el sistema de burbujeo las condiciones de reacción en donde se obtuvo el mejor rendimiento para el sistema venturi; las condiciones se presentan en la tabla 25 y el análisis cromatográfico de la corrida de burbujeo se presenta en la tabla 26. Los rendimientos de la corrida realizada con el reactor de Burbujeo y el reactor venturi se presentan a continuación en la tabla 27.

**Tabla 25. Condiciones de reacción sistema venturi – sistema de burbujeo**

	<b>C7</b>	<b>Burbujeo</b>
<b>Peso de Catalizador</b>	5.8012 g	5.8047 g
<b>Volumen de anhídrido acético (Solvente)</b>	85 ml	85 ml
<b>Peso de hidroquinona (Trampa)</b>	0.0899 g	0.0862 g
<b>Peso de hidroquinona (Reactor)</b>	0.0884 g	0.0871 g
<b>Volumen consumido de acetaldehído</b>	16.5 ml	16 ml
<b>Temperatura de reacción</b>	140 °C	140 °C
<b>Tiempo de reacción</b>	240 min	240 min

## CORRIDA No 9 – C9 (Sistema de Burbujeo)

Tabla 26. Resultados (cromatografía) C9

Compuesto	Área	Área Total	% Área	Volumen (ml)	Volumen Compuesto
Acetato de vinilo	10,7893	84,9499	12,7007	14	1,7781
Anhídrido acético	37,9322		44,65248	14	6,2513
Ácido acético	36,1002		42,4958	14	5,9494
Otros	0,1283		0,1509	14	0,02113

**Peso Coque:** 0.0281 g

Tabla 27. Rendimientos del reactor de burbujeo y reactor venturi

Sistema	Masa de AV (g)	Masa de AV Teórico (g)	Rendimiento fraccional %
Reactor de burbujeo	1,6536	4,4364	<b>37,2745</b>
Reactor venturi	2,9616	4,4364	<b>66,7578</b>

Al comparar los rendimientos que se presentan en los dos sistemas de reacción se observó que el sistema de reacción tipo venturi supera sustancialmente al rendimiento del sistema tradicional de reacción (sistema de Burbujeo). Esto se debe a que el reactor venturi incrementa el contacto entre las fases reaccionantes, aumentando el área de transferencia de masa y facilitando la interacción química entre los reactivos, cetena y acetaldehído, en presencia de un catalizador. Por lo tanto se demuestra que el reactor venturi es un sistema de reacción idóneo para la reacción de cetena y acetaldehído para producir acetato de vinilo.

#### 4.5. DETERMINACIÓN DEL AVANCE DE LA REACCIÓN EN EL TIEMPO

Con el fin de observar el tiempo en el cual se obtiene la mayor producción de acetato de vinilo<sup>7</sup> se adiciono al sistema un Soxhlet de vidrio a forma de toma - muestras; retirando del sistema una muestra cada intervalo de tiempo y realizando su análisis cromatográfico para determinar la cantidad de acetato de vinilo presente. Los resultados de estos análisis cromatográficos se presentan en las tablas 28 a 35.

#### CORRIDA No 11 – C11

**Tabla 28. Condiciones Iniciales**

<b>Peso de catalizador (ácido p-toluensulfónico)</b>	4.8 g
<b>Volumen de anhídrido acético (solvente)</b>	85 ml
<b>Peso de hidroquinona (trampa)</b>	0.0848 g
<b>Peso de hidroquinona (reactor)</b>	0.0847 g
<b>Volumen de acetaldehído (reactivo)</b>	17 ml
<b>Temperatura de reacción</b>	140 °C
<b>Tiempo de reacción</b>	240 min

#### Resultados (cromatografía)

**Tabla 29. Muestra No 1, tiempo: 15 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0009	0,9778	0,0961	1	0,0010
Anhídrido acético	0,5343		54,6504	1	0,5465
Ácido acético	0,3280		33,5461	1	0,3355
Otros	0,1145		11,7074	1	0,1171

**Tabla 30. Muestra No 2, tiempo: 60 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0052	0,4949	1,0446	1	0,0105
Anhídrido acético	0,2739		55,3393	1	0,5534
Ácido acético	0,1422		28,7386	1	0,2874
Otros	0,0736		14,8775	1	0,1488

**Tabla 31. Muestra No 3, tiempo: 90 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0178	0,4040	4,4036	1	0,0440
Anhídrido acético	0,2886		71,4333	1	0,7143
Ácido acético	0,0457		11,3098	1	0,1131
Otros	0,0785		12,8532	1	0,1285

**Tabla 32. Muestra No 4, tiempo: 120 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0278	0,4058	6,8477	1	0,0685
Anhídrido acético	0,2856		70,3692	1	0,7037
Ácido acético	0,0348		8,5651	1	0,0857
Otros	0,0577		14,2180	1	0,1422

**Tabla 33. Muestra No 5, tiempo: 150 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0220	0,4315	5,0879	1	0,0509
Anhídrido acético	0,3113		72,1403	1	0,7214
Ácido acético	0,0379		8,7807	1	0,0878
Otros	0,0604		13,9911	1	0,1399

**Tabla 34. Muestra No 6, tiempo: 180 minutos**

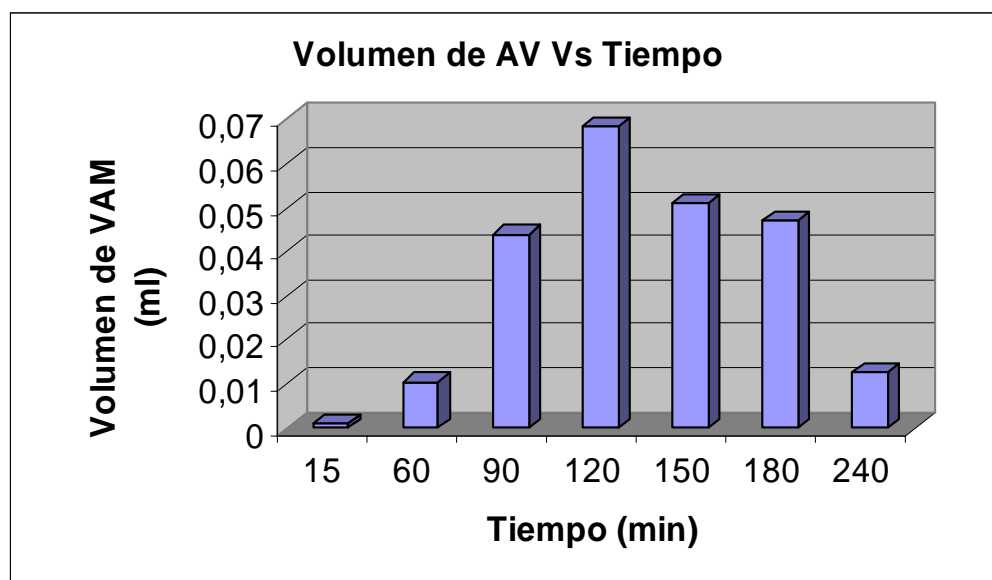
<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0183	0,3886	4,7202	1	0,0472
Anhídrido acético	0,2713		69,8197	1	0,6982
Ácido acético	0,0386		9,9385	1	0,0994
Otros	0,0603		15,5216	1	0,1552

**Tabla 35. Muestra No 7, tiempo: 240 minutos**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>Área Total</b>	<b>% Área</b>	<b>Volumen (ml)</b>	<b>Volumen Compuesto</b>
Acetato de vinilo	0,0048	0,3721	1,2814	1	0,0128
Anhídrido acético	0,2727		73,2774	1	0,7328
Ácido acético	0,0388		10,4307	1	0,1043
Otros	0,0559		15,0106		0,1501

La variación del volumen de acetato de vinilo presente en las muestras se puede observar en la tabla 36 y la figura 11, dando como resultado que la mayor producción del acetato de vinilo se da en el intervalo de las dos primeras horas, después de este, los rendimientos disminuyen; este fenómeno se apreció durante la experimentación; ya que en el rango cercano a las dos primeras horas se observó la formación de una gran columna de vapores pasando por el condensador y al ser condensado por este, se dio una renovación continua del líquido remanente en el soxhlet, posterior a este tiempo la columna de vapores disminuyó considerablemente; recuperando cantidades pequeñas del líquido condensado en el soxhlet. Además de este fenómeno se pudo apreciar que la viscosidad y la turbidez provocada por la formación de coque en el líquido aumentan a medida que se da el avance de la reacción en el tiempo.

**Figura 11. Volumen de Acetato de Vinilo Vs Tiempo**



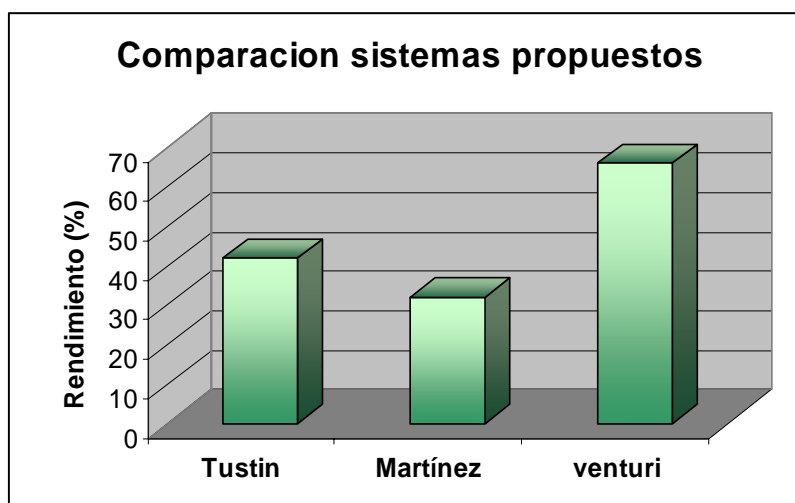
**Tabla 36. Volumen de Acetato de vinilo en la muestra Vs Tiempo**

Tiempo (min)	Volumen de AV (ml)
15	0,0009
60	0,0105
90	0,0440
120	0,0685
150	0,0509
180	0,0472
240	0,0128

#### **4.6. COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL SISTEMA TIPO VENTURI CON LOS SISTEMAS UTILIZADOS POR TUSTIN<sup>2</sup> Y MARTÍNEZ<sup>3</sup>**

Al comparar los rendimientos obtenidos en este trabajo con el sistema tipo venturi con los obtenidos con sistemas diferentes propuestos por Tustin<sup>2</sup> y Martínez<sup>3</sup> se encontró que el reactor venturi mejora considerablemente la producción de acetato de vinilo a condiciones de reacción similares. Los resultados se pueden observar en la figura 12.

**Figura 12. Comparación de diferentes sistemas de reacción propuestos para la formación de acetato de vinilo por contacto directo de cetena y acetaldehído**



Estos resultados adquieren gran importancia ya que a diferencia de los experimentos realizados por Tustin en este estudio las corridas se realizaron con una corriente continua y sin purificar de cetena como lo hizo Martínez en su experimentación pero utilizando un sistema de reacción diferente (reactor venturi), que incrementa el contacto entre las fases reaccionantes, aumentando el área de transferencia de masa y facilitando la interacción química entre los reactivos. Además es importante recalcar que se hizo el estudio del avance de la reacción, lo que permito disminuir de manera considerable los tiempos de reacción utilizados por Tustin y Martínez; pasando de 6 horas a solo 2 horas de reacción.

## CONCLUSIONES

- La producción de acetato de vinilo tiene sus valores mas altos a temperatura de reacción y cantidades de catalizador en un rango alrededor de 140°C y 5.8 g de catalizador.
- La formación de coque afecta directamente los rendimientos de la reacción para producir acetato de vinilo, ya que a valores elevados de coque se disminuye considerablemente la producción de acetato de vinilo.
- Altos valores en la temperatura de reacción favorecen la producción de acetato de vinilo pero a su vez contribuyen a la formación de cantidades considerables de coque, constituyéndose estas en un impedimento para el contacto entre las fases reaccionantes.
- La producción de acetato de vinilo alcanza su máximo alrededor de las dos primeras horas de reacción, después de este tiempo disminuye de manera considerable, aumentando la cantidad de anhídrido acético arrastrado y dificultando con esto la purificación del acetato de vinilo.
- La implementación del reactor tipo venturi en el sistema de producción de acetato de vinilo reduce el tiempo de reacción con respecto a los sistemas de reacción convencionales, optimizando la cantidad de reactivos utilizados.
- El sistema de reacción tipo venturi mejora de manera considerable la producción de acetato de vinilo por contacto directo de cetena y acetaldehído con respecto a los sistemas convencionales utilizados; ya que aumenta el área de contacto entre las fases y por lo tanto se obtienen

mejores rendimientos al permitir que los reactivos estén en contacto de una manera más eficaz.

- El estudio realizado con el sistema de reacción propuesto mejor notablemente la producción de acetato de Vinilo con respecto a los reportados en los trabajos realizados por Tustin anteriormente a pesar de trabajar con una corriente de cetena no purificada al igual que Martínez.

## RECOMENDACIONES

- Implementar un sistema de reciclo con el fin de recuperar el anhídrido acético (solvente) para optimizar el rendimiento del proceso y el gasto de reactivos en el sistema de estudio.
- Realizar un estudio en el cual se continúe con la experimentación realizada en este proyecto con el sistema de reacción tipo venturi buscando optimizar las condiciones de reacción, tales como la cantidad de catalizador, la temperatura, y el tiempo de reacción.
- Estudiar el comportamiento del sistema de reacción al modificar las velocidades de recirculación y entrada de la fase líquida al venturi con el fin de optimizar la producción de Acetato de Vinilo.
- Diseñar e implementar en el sistema de reacción tipo venturi un método para remover el coque formado durante la reacción, previniendo con esto taponamientos en las tuberías y en el eyector principalmente.
- Estudiar el sistema de sistema tipo venturi utilizando una corriente de cetena pura y compararlo con el estudio realizado para determinar si es necesario purificar la cetena antes de ingresar al sistema de reacción.

## BIBLIOGRAFIA

1. APHORNTATANA, S., CHUNGPAIBULPATANA, S., SRIKHIRIN, P. Experimental investigation of an ejector refrigerator: Effect of mixing chamber geometry on system performance, En: International journal of energy research. Vol25 (2001), p 397 – 411.
2. CRAMERS, P.H.M.R, BEENACKERS, A.A.. Hydrodynamics and mass transfer characteristics of a loop-venturi reactor with a downflow liquid jet ejector. En: Chemical engineering science, Vol 47 (1992), p 3557 – 3564.
3. DIERENDONCK, Laurent, ZAHRADNIK, Jindrich, LINEK, Vaclav. Loop Venturi Reactor. En: Industrial Engineering Chemical Research. Vol 37 (1998). P 734 – 738.
4. GUTIERREZ, Humberto, DE LA VARA, Román. Análisis y diseño de Experimentos. México. McGraw Hill. 2004. p200.
5. HILLS, John. Behavior of venturi scrubbers as chemical reactors. En: Industrial engineering research. Vol. 34 (1995), p 4254 – 4259.
6. JAIN, D.K., PATWARI, A.N., BHAGAWANTHA, Rao. Liquid circulation characteristics in jet loop reactors. En: canadian journal of chemical engineering. Vol 68 (1990). p 1047 – 1051.
7. KRICHELDORF, Hans. Handbook of Polymer Synthesis. New York: Marcel Dekker, Inc, 1992. p. 164.

8. MARTINEZ REY, Ramiro. Catalytic Synthesis of Ketenes on Silica Monoliths at Short Contact Times. Ph.D thesis: University of Delaware. 2001. p. 155 – 180.
9. MARTINEZ, R. HUFF, M.C., BARTEAU, M.A. Poggoda, U.S. Patent 6,232,504. 2001
10. OTHMER, Donald. Encyclopedia of chemical technology. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1970. p 317 – 350.
11. TUSTIN, Gerald, COLBERG, Richard, ZOELLER, Joseph. Synthesis of vinyl acetate monomer from synthesis gas. En: Catalysis Today. Vol. 58 (2000); p. 281 – 291.
12. VAIBHAV Kelkar. Screening procedure for synthesizing isothermal multiphase reactors. En: AIChE Journal. Vol. 44 (1998). P 1563 – 1578.
13. VEIRA, Feal. Lavadores de gases I, Mecanismos de separacion de particulas. En: Ingeniería Química. Marzo (2003); p. 100 – 106.
14. VEIRA, Feal. Lavadores de gases II, Diseño de torres de rociado y lavadores venturi. En: Ingeniería Química. Abril (2003); p. 187 – 192.
15. VEIRA, Feal. Lavadores de gases III, Rendimiento del venturi. En: Ingeniería Química. Mayo (2003); p. 153 – 159.

## Anexo 1

### Diseño factorial $2^2$

#### Definición

Con un diseño factorial  $2^2$  se estudia el efecto de dos factores considerando dos niveles en cada uno. Cada replica de este diseño consta de cuatro combinaciones o tratamientos que se pueden denotar de diferentes maneras. En la tabla A1 se muestran diferentes formas de denotar los cuatro tratamientos que conforman el diseño factorial  $2^2$ .

Tabla A1. Notación de los factores en un diseño factorial

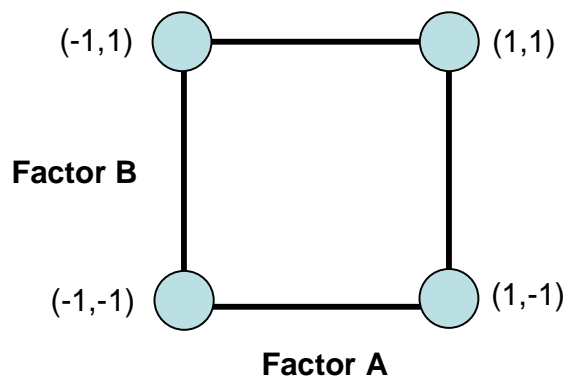
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>A B</b>	<b>Notación de Yates</b>
Trat 1	bajo	bajo	$A_1 B_1$	$A^- B^-$	- -	0 0	-1 -1	(1)
Trat 2	alto	bajo	$A_2 B_1$	$A^+ B^-$	+ -	1 0	1 -1	A
Trat 3	bajo	alto	$A_1 B_2$	$A^- B^+$	- +	0 1	-1 1	B
Trat 4	alto	alto	$A_2 B_2$	$A^+ B^+$	+ +	1 1	1 1	Ab

#### Representación gráfica

El diseño factorial  $2^2$  se representa geográficamente por los vértices del cuadrado de la figura A1. Cada vértice representa un unto de diseño o tratamiento. El área

limitada por este cuadrado se conoce como región experimental y en principio las conclusiones que se obtengan del experimento solo tienen validez sobre esta región.<sup>11</sup>

Figura A1. Representación Geométrica



### Cálculo de los efectos

En este diseño hay tres efectos de interés: los dos efectos principales (A y B) y el efecto de interacción (AB). Con el uso de la notación de Yates como los totales de las  $n$  repeticiones en cada uno de los puntos de diseño, se tiene que en el nivel alto del factor A se mide  $a$  y  $ab$  y en el nivel bajo del mismo se observa  $b$  y  $(1)$ . La media en el nivel alto de A es entonces  $(a + ab) / 2n$  y en el nivel bajo es  $(b + (1)) / 2n$ , donde la constante  $2n$  sale del hecho de que en cada nivel del factor se están sumando  $2n$  datos, que son la mitad de los datos del experimento. De aquí que el efecto A se calcule como

$$EfectoA = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] = \frac{[a + ab]}{2n} - \frac{[b + (1)]}{2n}$$

<sup>11</sup> GUTIERREZ, Humberto, DE LA VARA, Román. Análisis y diseño de Experimentos. México. McGraw Hill. 2004. p200

Y el efecto B es

$$EfectoB = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] = \frac{[b + ab]}{2n} - \frac{[a + (1)]}{2n}$$

En la parte derecha de estas expresiones se hace evidente que los efectos son diferencias de medias. En sentido geométrico, el efecto A equivale a promediar los datos del lado derecho del cuadrado de la figura A1 y restarles el promedio de los datos del lado izquierdo; mientras que párale efecto B se promedian los datos de lado de arriba y se les resta la media de los datos del lado de abajo.

El efecto de interacción entre los factores A y B esta dado por la diferencia entre el efecto A en el nivel alto de B y el efecto A en el nivel bajo de B, estos es,

$$EfectoAB = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] = \frac{[ab - b]}{2n} - \frac{[a - (1)]}{2n}$$

que también es una diferencia de medias. Geométricamente, la interacción es la diferencia entre las medias de las diagonales del cuadrado de la figura A1.

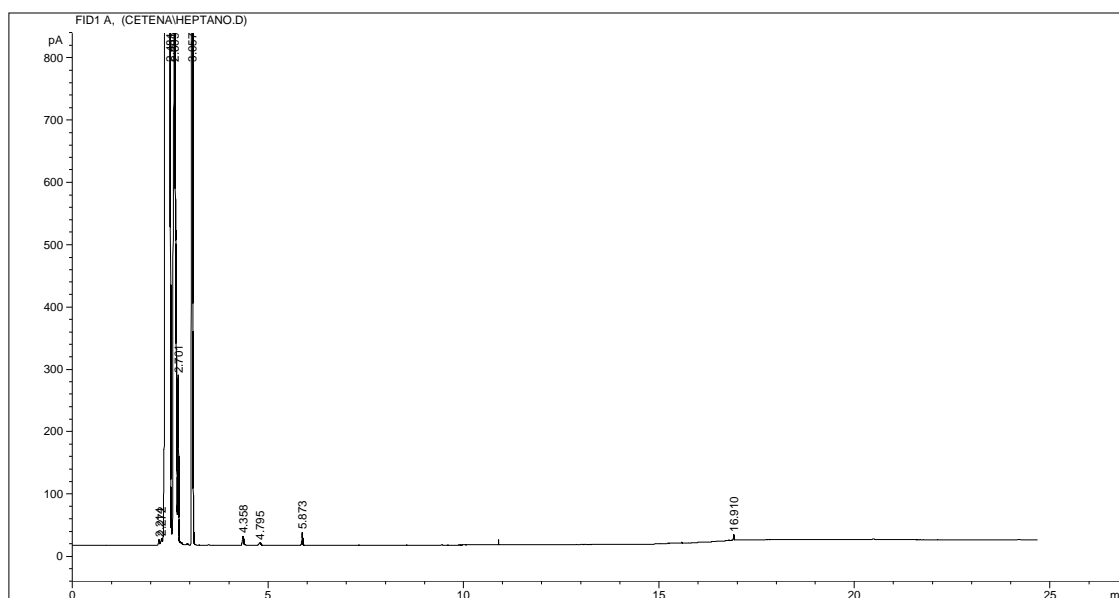
## Anexo 2

### Cromatogramas de las diferentes corridas de laboratorio

Observando los cromatogramas se tiene que los tiempos de retención son los siguientes:

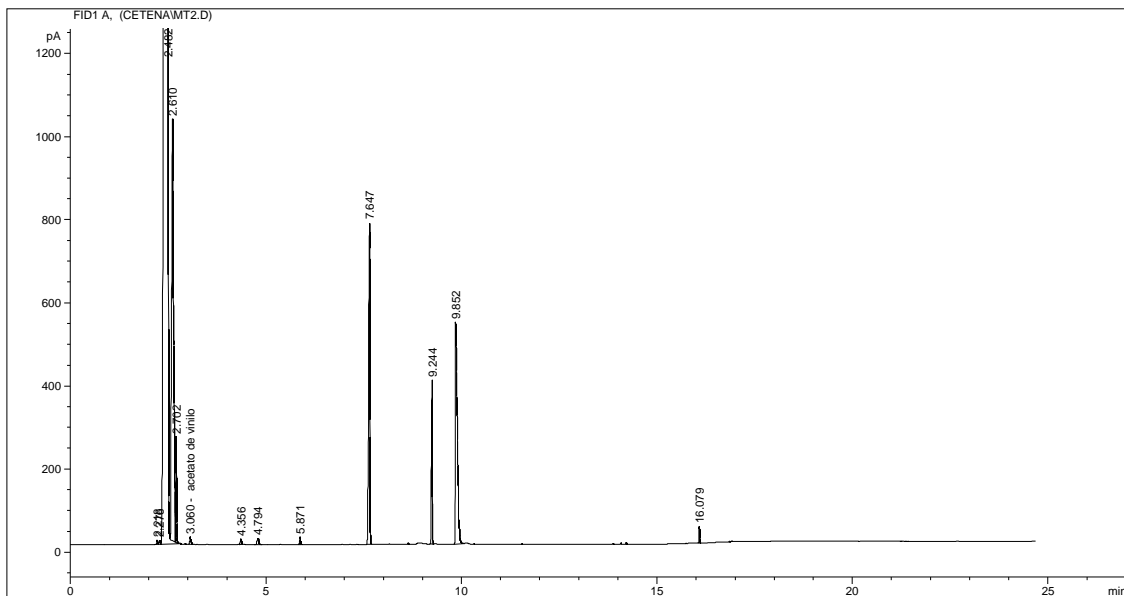
Compuesto	Tiempo de retención
Heptano e impurezas	2,272, 2,481 2,609 2,701 4,385 4,795 5,873 16,910
Acetato de vinilo	3,177 ± 0,5
Anhídrido acético	7,693
Ácido acético	9,875

### Solvente: Heptano

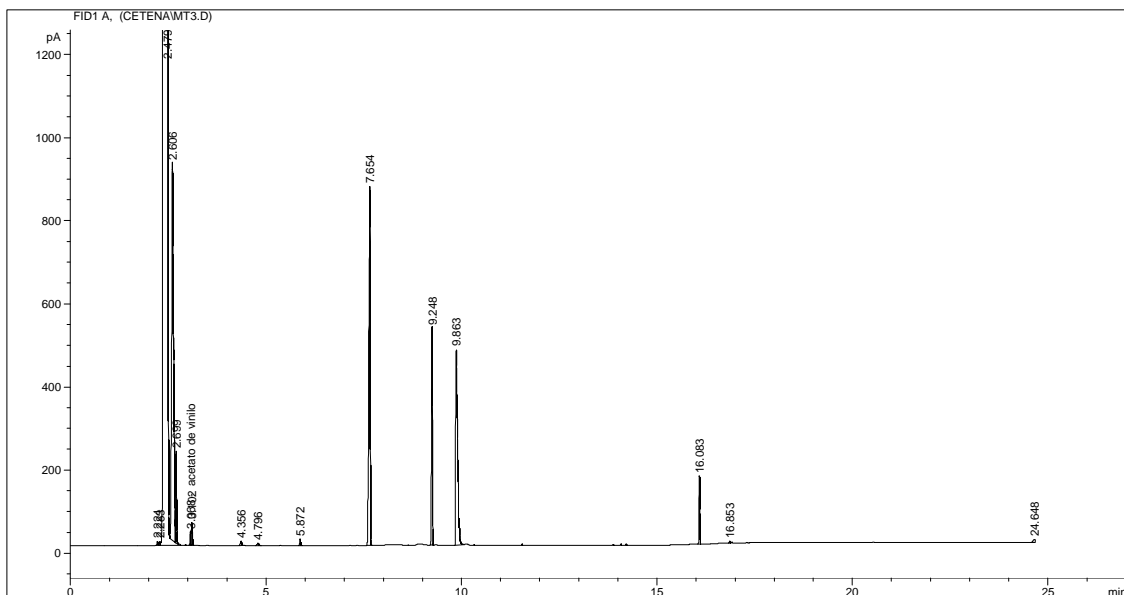




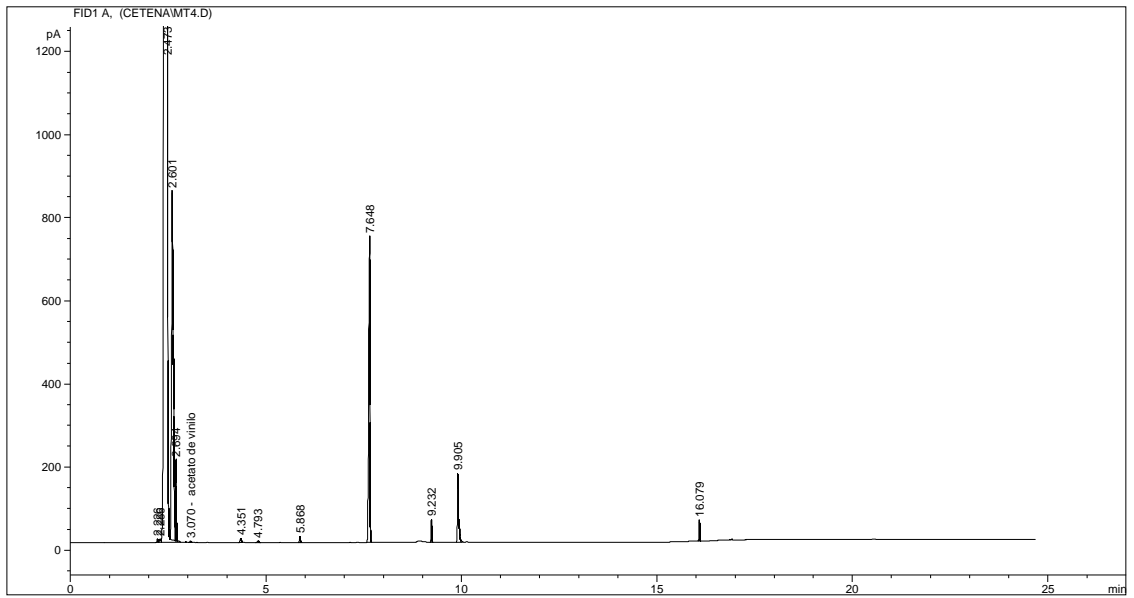
## MT2



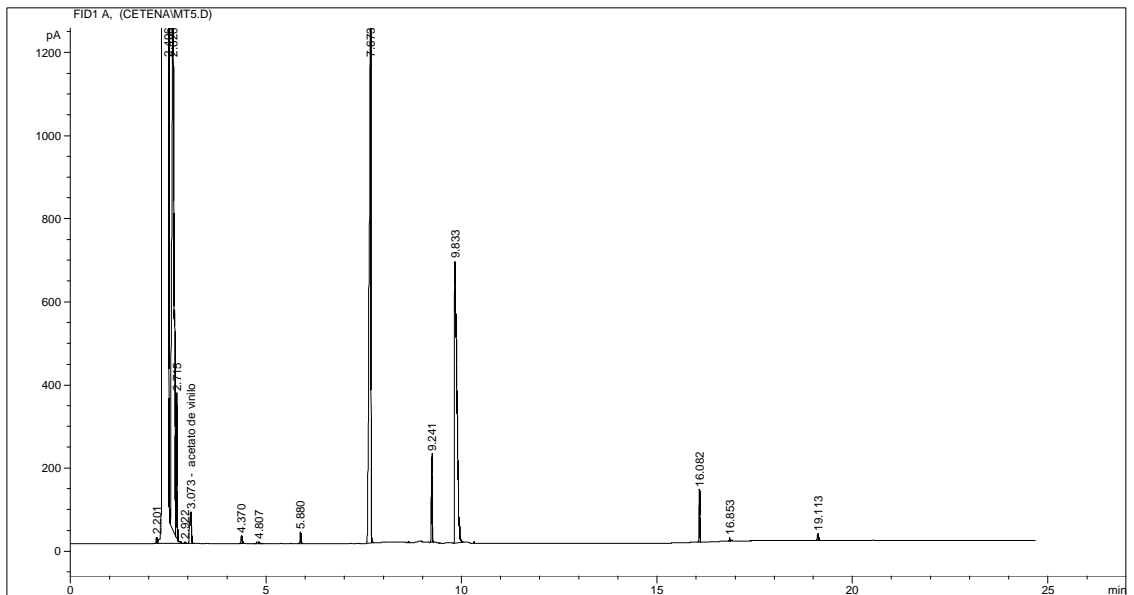
## MT3



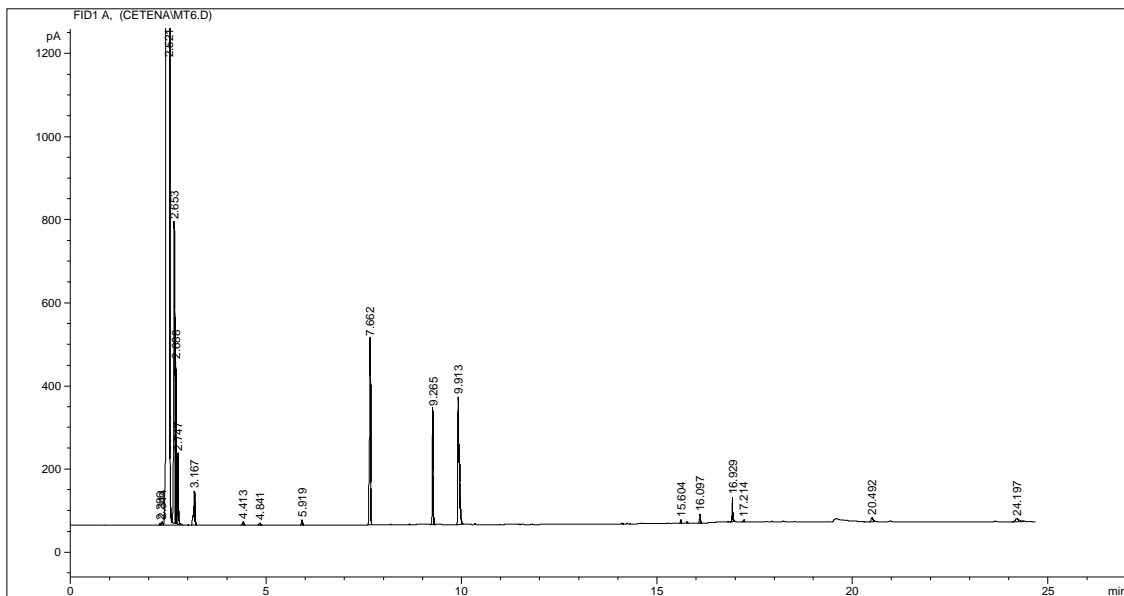
## MT4



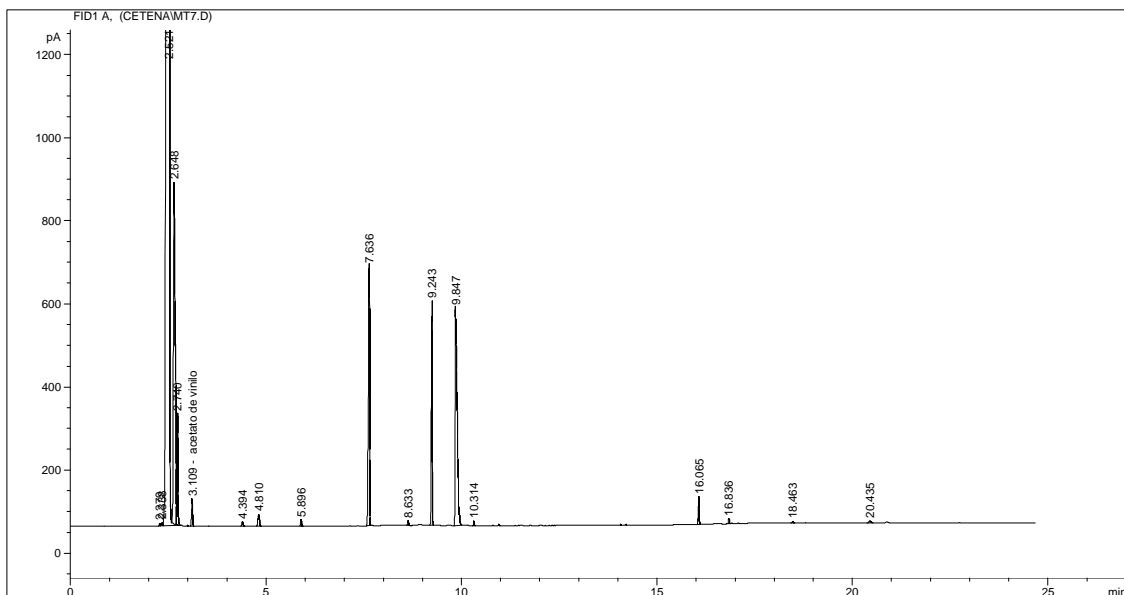
## MT5



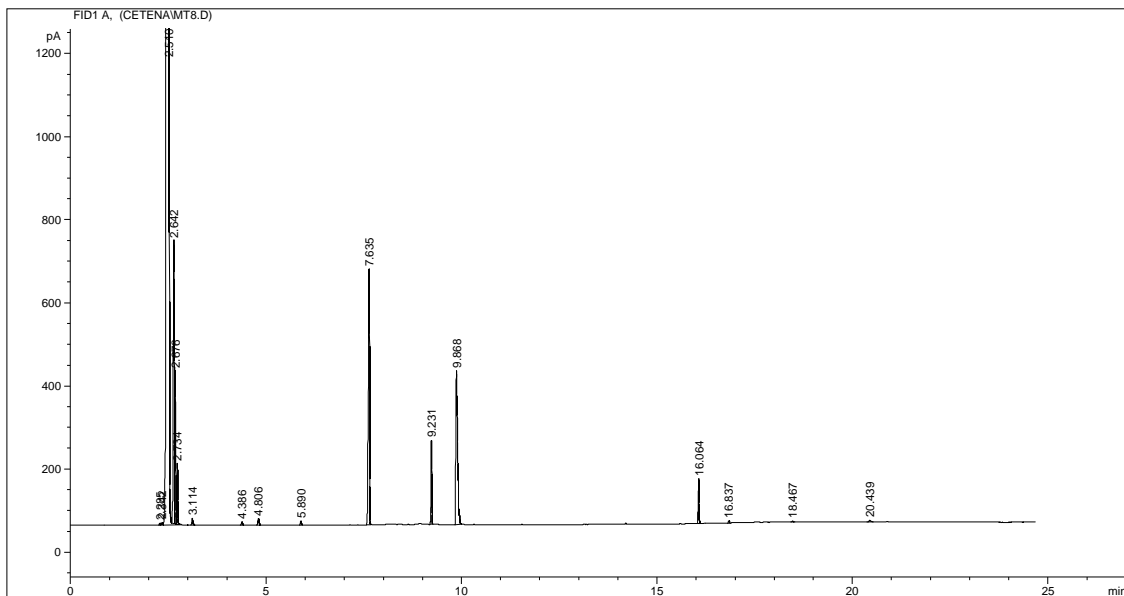
## MT6



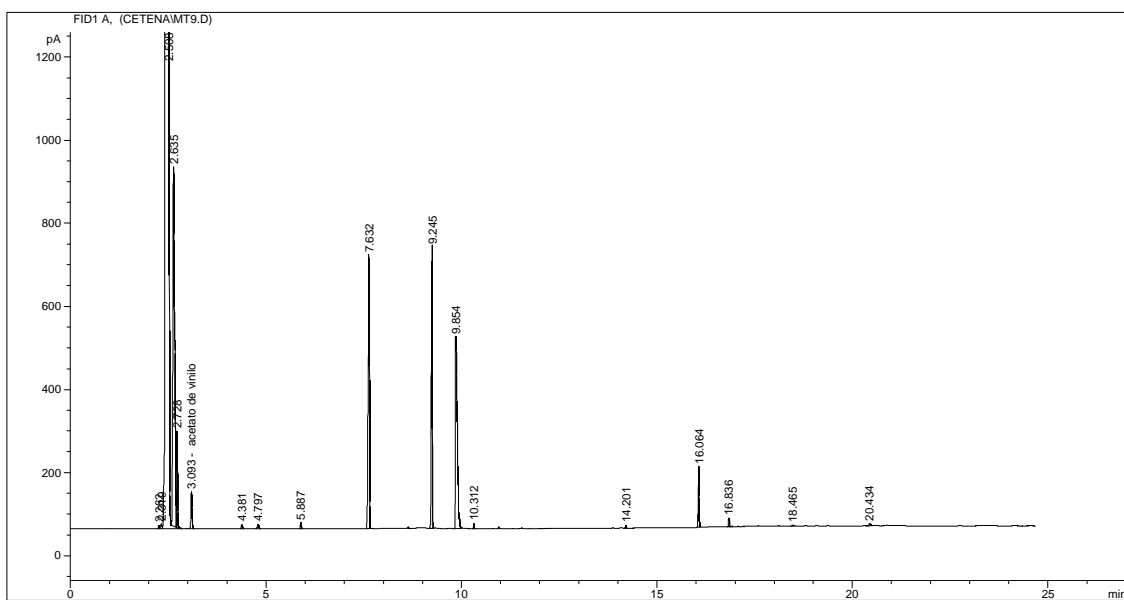
## MT7



# MT8



# MT9



### Anexo 3

#### Curvas de calibración bomba

Voltaje (V)	Corriente (A)	Tiempo (s)	Volumen (ml)	Potencia	Flujo (ml/s)
4	1,2	60,24	170	4,8	2,83
5	1,3	59,96	223	6,5	3,71
6	1,4	60,24	282	8,4	4,68
7	1,4	59,95	322	9,8	5,37
8	1,6	60,23	361	12,8	6,00
9	1,8	60,1	436	16,2	7,25
10	1,9	60,08	501	19	8,34

Voltaje (V)	Corriente (A)	Tiempo (s)	Volumen (ml)	Potencia	Flujo (ml/s)
4	1,3	59,91	172	5,2	2,87
5	1,4	60,34	225	7	3,73
6	1,4	59,83	285	8,4	4,76
7	1,5	60,18	325	10,5	5,40
8	2	60,3	365	16	6,05
9	2	60,05	440	18	7,33
10	2	60,32	506	20	8,39

Voltaje (V)	Corriente (A)	Tiempo (s)	Volumen (ml)	Potencia	Flujo (ml/s)
4	1,3	59,64	171	5,2	2,87
5	1,4	59,36	224	7	3,77
6	1,4	59,64	284	8,4	4,75
7	1,5	59,35	323	10,5	5,45
8	2	59,63	363	16	6,09
9	2	59,50	438	18	7,36
10	2	59,48	503	20	8,46

Voltaje (V)	Corriente (A)	Tiempo (s)	Volumen (ml)	Potencia	Flujo (ml/s)
4	1,3	59,31	169	5,2	2,86
5	1,4	59,74	222	7	3,71
6	1,4	59,23	281	8,4	4,74
7	1,5	59,58	320	10,5	5,37
8	1,8	59,70	360	14,4	6,02
9	1,9	59,45	433	17,1	7,29
10	2	59,72	498	20	8,35

