

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Producción de metilaminas mecanismo y estudio cinético

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Gonzalo Vázquez Uña

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM



530012541X

Serie A-n.º 88

SECCION DE QUIMICAS

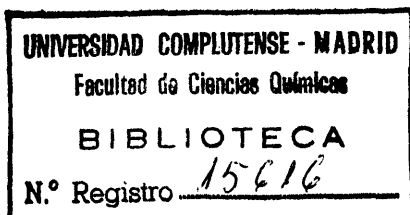


PRODUCCION DE METILAMINAS
MECANISMO Y ESTUDIO CINETICO

TESIS DOCTORAL

por

GONZALO VAZQUEZ UÑA



Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID, 1969

La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, en quien siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor , y a quien expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, he de agradecer tanto a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, como al Instituto "Alonso Barba" del Patronato "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, a la Comisaría de Protección Escolar y a la Fundación "Juan March", la ayuda económica para la adquisición del material indispensable y las becas que me otorgaron durante el desarrollo de mi trabajo.

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1 GENERALIDADES	5
2.2 APLICACIONES DE LAS METILAMINAS	5
2.3 PRODUCCION DE LAS METILAMINAS	7
2.4 OBTENCION INDUSTRIAL DE LAS METILAMINAS	9
2.5 ESTUDIO TERMODINAMICO	11
2.6 CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS	13
3. APARATO	16
3.1 DESCRIPCION GENERAL	16
3.2 VAPORIZADOR	19
3.3 REACTOR	21
3.4 SISTEMAS DE CALEFACCION	23
3.5 CONTROL DE TEMPERATURA	25
4. PROCEDIMIENTO	26
4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	26
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	29
5.1 SELECCION DEL CATALIZADOR	29

5.2 ESTUDIO CINETICO	32
5.2.1 Experimentos previos	32
5.2.2 Experimentos cinéticos	36
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	43
6.1 SELECCION DEL CATALIZADOR	43
6.1.1 Catalizadores ensayados	43
6.1.2 Estudio comparativo	44
6.2 ESTUDIO CINETICO	48
6.2.1 Experimentos previos	48
6.2.2	
6.2.1.1 Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización	49
6.2.1.2 Selección de las condiciones para realizar los experimentos cinéticos	48
6.2.2 Experimentos cinéticos	51
6.2.2.1 Consideraciones sobre las curvas de distribución	51
6.2.2.2 Consideraciones previas al estudio de la catálisis heterogena	61
6.2.2.3 Interpretación cinética del proceso	61
6.2.2.3.1 Influencia de las etapas de transferencia de materia	62
6.2.2.3.2 Influencia de las etapas superficiales	65
6.2.2.3.3 <u>1ª hipótesis</u> : c_1 constante	73
6.2.2.3.4 <u>2ª hipótesis</u> : reacciones elementales irreversibles	78

6.2.2.3.5	<u>3ª hipótesis: c_1 constante y reacciones elementales irreversibles</u>	79
6.2.2.3.6	Resumen de la interpretación cinética del proceso	93
6.2.2.4	Utilización de los datos cinéticos: ecuaciones de diseño	96
7.	CONCLUSIONES	117
8.	RECOMENDACIONES	119
9.	APENDICES	120
9.1	DETALLES DEL APARATO	120
9.1.1	Manómetros	120
9.1.2	Diafragmas medidores	121
9.1.3	Rotámetros	126
9.2	DETALLES DEL PROCEDIMIENTO	126
9.2.1	Preparación de catalizadores	126
9.2.1.1	Fosfato de Boro	126
9.2.1.1.1	Preparación	126
9.2.1.1.2	Activación	126
9.2.1.2	Silal	129
9.2.1.2.1	Preparación	129
9.2.1.2.2	Activación	129
9.2.1.3	Fosfato de boro-silal	129
9.2.1.3.1	Preparación	129
9.2.1.3.2	Activación	130
9.2.2	Experimentos de fludización	130
9.2.3	Métodos analíticos	136

9.2.3.1	Determinación de la alcali- nidad total	140
9.2.3.1.1	Reactivos	140
9.2.3.1.2	Método experimental	140
9.2.3.2	Análisis de la suma de MMA y DMA	140
9.2.3.2.1	Reactivos y aparatos	140
9.2.3.2.2	Método experimental	141
9.2.3.3	Análisis de DMA	141
9.2.3.3.1	Reactivos y aparatos	141
9.2.3.3.2	Método experimental	141
9.2.3.4	Análisis de TMA	142
9.2.3.4.1	Reactivos y aparato	142
9.2.3.4.2	Método experimental	143
9.2.3.5	Análisis de metanol	143
9.2.3.5.1	Reactivos y aparato	143
9.2.3.5.2	Separación	143
9.2.3.5.3	Método experimental	144
9.2.4	Cálculos	144
9.2.4.1	Previsiones	144
9.2.4.2	Cálculo de la temperatura	149
9.2.4.3	Cálculo del caudal de me- tanol	149
9.2.4.4	Cálculo del caudal de amo- niaco	151
9.2.4.5	Cálculo de la relación mo- lar	151
9.2.4.6	Cálculo de la relación M/A	153
9.2.4.7	Cálculo de los rendimien- tos	153
9.3	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	155
9.3.1	Precisión de los datos experimen- tales	155

9.3.1.1	Errores en la determinación de los productos de reacción	155
9.3.1.2	Error en la determinación del alcohol metílico alimentado	156
9.3.1.3	Error en la determinación de los rendimientos	156
9.3.1.4	Error en la determinación de la relación M/A	157
9.3.1.5	Error en la determinación de la relación molar	157
9.3.1.6	Error en la determinación de la temperatura	158
9.3.1.7	Error en la determinación de la presión	158
9.3.2	Tratamiento de las reacciones entre gases catalizadas por sólidos	158
9.3.2.1	Etapas de transferencia de materia	160
9.3.2.2	Etapas superficiales	160
9.3.2.2.1	Deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes al sistema I	160
9.3.2.2.2	Deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes al sistema VII	166
9.3.2.2.3	<u>1ª hipótesis</u> : Deducción de ecuaciones de velocidad	172
9.3.2.2.4	<u>2ª hipótesis</u> : Deducción de ecuaciones de velocidad	181
9.3.2.2.5	<u>3ª hipótesis</u> : Deducción de ecuaciones de velocidad	183
9.3.3	Consideraciones previas al estudio de la catálisis heterogénea	202
9.3.4	Ajuste de las curvas de rendimiento	208

9.3.5	Determinación de la velocidad de formación de las metilaminas	215
9.3.6	Determinación de las ecuaciones de velocidad =	217
9.3.7	Determinación de las ecuaciones de diseño	244
9.4	ESTUDIO TERMODINAMICO	247
	NOMENCLATURA	258
	BIBLIOGRAFIA	261

1. RESUMEN

En esta memoria se informa sobre los resultados alcanzados al estudiar la obtención de metilaminas a partir de metanol y amoniaco.

La producción mundial de estas aminas ha progresado con ritmo creciente durante los últimos 25 años y no es previsible disminución del mismo. En nuestro país no se fabrican metilaminas pero es muy apreciable el consumo de derivados de las mismas de aplicación en agricultura y ganadería.

Los escasos trabajos de investigación publicados sobre este proceso se han desarrollado con catalizadores en lecho fijo, y son de carácter cualitativo. Por ello se pensó podría resultar de interés una investigación sistemática sobre la obtención de metilaminas a partir de metanol y amoniaco en lecho catalítico fluidizado, con miras a la obtención selectiva de cualquiera de las tres metilaminas y a ser posible conseguir datos cinéticos precisos que permitieran la evaluación cuantitativa del proceso. Se consideró que podrían derivarse evidentes ventajas del empleo de un catalizador fluidizado, que permitiría un estrecho control de la temperatura, variable fundamental en cuanto a los rendimientos relativos de las tres aminas se refiere.

Se montó una instalación con un reactor integral, para catalizador en lecho fluidizado, que permitió un control riguroso de las distintas variables. Concretamente la temperatura en el lecho catalítico nunca varió más de 1°C.

Se pusieron a punto los oportunos métodos analíticos, rápidos y precisos, de los productos de reacción.

Se ensayaron una serie de catalizadores de deshidratación resultando mejor el silicato aluminico que ofrecía marcadas ventajas sobre otros descritos en la bibliografía: fácil preparación, resistencia mecánica, selectividad del 100% en la producción de metilaminas y actividad constante y prolongada.

Los experimentos útiles fueron 82, de los que 54 se programaron para la obtención de datos cinéticos en el siguiente intervalo de variables:

Temperatura °C 350 a 410

Relación molar $\frac{\text{moles de amoniaco}}{\text{mol de metanol alimentado}}$ 2,0 a 5,0

Relación M/A $\frac{\text{gramos de catalizador}}{\text{mol de metanol alimentado/hr}}$ 17 a 500

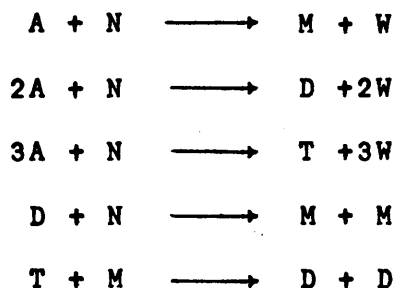
Experimentos previos demostraron que el proceso era catalítico y que tanto los reaccionantes como los productos de reacción se adsorbían apreciablemente sobre la superficie del catalizador.

El estudio termodinámico del proceso puso de manifiesto la probabilidad de 8 reacciones reversibles y por tanto la complejidad del sistema. La dificultad de su interpretación de acuerdo con las ideas de Langmuir y Hinshelwood fue tal, que hubo que ir introduciendo progresivamente hipótesis simplificativas. Demostrada la no influencia de las etapas de transferencia de materia en todos los casos, se supuso que sólo una de las tres etapas superficiales controlaba la velocidad de cada reacción individual y que ésta era la misma para todas las que se consideraban conjuntamente en cada esquema interpretativo. Se

consideró a continuación que la concentración de centros activos libres del catalizador permanecía constante; posteriormente que las reacciones individuales transcurrían irreversiblemente; y por último, que se daban simultáneamente ambas circunstancias.

Solamente se alcanzaron conclusiones cualitativas sobre el mecanismo del proceso:

- En condiciones lejanas al equilibrio (valores pequeños de la razón M/A), las reacciones individuales se comportan como irreversibles y están controladas por etapas de adsorción de reaccionantes.
- En condiciones próximas al equilibrio (valores elevados de la razón M/A), parece controlar por su lentitud en todas las reacciones individuales la reacción química superficial.
- El siguiente grupo de reacciones:



consideradas irreversibles y con etapas de adsorción controlante, interpreta cualitativamente la formación de las tres metilaminas. Sin embargo, no se pudo llegar, con el mismo, a establecer ecuaciones de velocidades netas que reprodujesen con suficiente precisión los datos experimentales, a elevados valores de la relación M/A.

A partir de las curvas de distribución se ha conseguido deducir ecuaciones de diseño para las tres metilaminas. Estas ecuaciones tienen por expresión general

$$\frac{M}{A} = C_1 e^{C_2 x} + C_3/T$$

con valores de las constantes independientes para cada amina y relación molar.

Esta ecuación relaciona la razón M/A con la conversión y temperatura y reproduce los datos experimentales con un error del 18%. A la relación molar 3,0 las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados con dicha ecuación son solamente del 12%.

2. INTRODUCCION

2.1 GENERALIDADES

En las condiciones ordinarias de presión y temperatura, las metilaminas son gases parecidos al amoniaco, pero combustibles, de olor picante y muy solubles en agua y metanol. Como todas las aminas, conservan la estructura electrónica del amoniaco y por ello tienen carácter básico debido al par de electrones no compartido del átomo de nitrógeno. Se utilizan como agentes de neutralización cuando no resultan convenientes bases inorgánicas fuertes, pues son solubles en disolventes orgánicos y poseen bajo peso molecular. El aludido par de electrones de su átomo de nitrógeno les comunica elevada reactividad, resultando muy útiles en la síntesis de compuestos orgánicos, fundamentalmente para la introducción de grupos amino.

2.2 APLICACIONES DE LAS METILAMINAS

Puras o mezcladas con agua, amoniaco, etc., se utilizan como disolventes en procesos de extracción, por ejemplo, para la separación de hidrocarburos aromáticos y alifáticos. La dimetilformamida, que se obtiene por reacción de la dimetilamina y formiato de metilo o monóxido de carbono, es un excelente disolvente del poliacrilonitrilo y del acetileno. Otros poderosos disolventes, también derivados de la dimetilamina, son la dimetilacetamida y la hexametilfosforamida.

La mono y la trimetilamina inhiben la corrosión de los metales férreos a concentraciones de 600 partes por millón inhibiendo también la última el ataque del aluminio.

La dimetilamina se utiliza como estabilizador del latex de caucho natural, cuando se requiere para ello un compuesto menos volátil que el amoníaco, pero fácil de separar en el ulterior tratamiento de aquél. Diversas sales del ácido dimetilditiocarbámico (Safex, Tuax, Monex, Unads, etc.), ácido que se obtiene a partir de la dimetilamina y sulfuro de carbono, constituyen los llamados ultraaceleradores en vulcanización.

La dimetilamina se utiliza, en forma de sulfato, como agente de curtido; su acción sobre el pelo es muy suave y es aconsejable su empleo siempre que se desee conservar éste en las pieles.

El explosivo "titriilo" deriva de la monometilamina y fue muy utilizado durante la segunda guerra mundial. La dimetilhidracina, que se obtiene a partir de la dimetilamina, es un combustible muy utilizado para la propulsión de cohetes y proyectiles. El cloruro de dimetilamina se emplea como anti-detonante, y otros derivados como aditivos en carburantes para aviación.

A partir de la monometilamina y del naftol se obtiene un producto (Sevin) de gran poder insecticida sobre el algodón, frutas y otros vegetales. También se utiliza como insecticida del algodón la octametilpirofosforamida, que se prepara a partir de la dimetilamina; este último insecticida tiene un empleo muy limitado a consecuencia de su toxicidad sobre los animales de sangre caliente. La dimetilamina solubiliza al ácido 2-4 diclorofenoxiacético produciendo una sal soluble en agua que se emplea como herbicida. Algunas sales del ácido dimetilditiocarbámico tienen importantes aplicaciones como fungicidas de frutales, tabaco y otros vegetales; se pueden citar el ferbam (sales férricas) y el ziram (sales de cinc). La monometilamina mezclada en cantidades equimoleculares con ciclohexano forma un complejo que es de gran utilidad como repelente de insectos. Para la esterilización de suelos se emplean sales alcalinas o amónicas del ácido metilditiocarbámico (Va-

pam) derivado de la monometilamina.

La monometilamina se utiliza como punto de partida para la preparación de un gran número de productos farmacéuticos: alcaloides sintéticos, cafeína, efedrina y otros estimulantes y analgésicos poderosos del tipo de la morfina que no presentan los perjudiciales efectos secundarios de ésta. De la dimetilamina se obtienen poderosos analgésicos locales, antihistamínicos, tranquilizantes, etc.

La trimetilamina es producto de partida del cloruro de colina muy utilizado como pienso de aves de corral y de otros animales.

A partir de la monometilamina y de la antraquinona se prepara el "azul de celliton B", colorante de la lana. Numerosos colorantes de este tipo tienen como base de partida esta metilamina, la cual sirve también para preparar el Metol, utilizado como revelador fotográfico.

La condensación de cualquiera de las tres metilaminas con el hidruro de boro conduce a reductores enérgicos, comparables al borohidruro de sodio, pero con la propiedad de ser solubles en disolventes orgánicos.

2.3 PRODUCCION DE LAS METILAMINAS

Citadas las principales aplicaciones de las metilaminas, el reparto porcentual de la producción (1) viene a ser el indicado en la siguiente tabla:

TABLA 2.1

Herbicidas y fungicidas (DMA y MMA)	23
Productos químicos y textiles (DMA)	28
Aceleradores de vulcanización (DMA)	16
Detergentes (MMA y DMA)	9
Productos nutritivos (TMA)	15
Otros derivados (MMA, DMA y TMA)	9
	<hr/>
	100

lo que se traduce en la siguiente proporción de consumo de las tres metilaminas:

MMA	20
DMA	60
TMA	20
	<hr/>
	100

Durante la última guerra mundial la fabricación de las metilaminas recibió un gran impulso debido a sus aplicaciones como intermedios en la fabricación de explosivos y de aceleradores en la vulcanización del caucho. Terminada aquella, hubo necesidad de estudiar nuevas aplicaciones de las metilaminas para dar salida al exceso de producción. El éxito de dichos estudios fue tal, que en el decenio 1950-1960, hubo que ampliar las instalaciones de producción. En 1961 se produjeron en los E.E.U.U. 50.000 Tm., cifra que ha sido rebasada en los últimos años.

Actualmente, siguen instalándose nuevas plantas para la producción de metilaminas (siempre como productos intermedios), pero no se dispone de datos concretos de estas últimas instalaciones, pues las metilaminas están consideradas co-

mo productos de interés militar dadas sus aplicaciones en la fabricación de explosivos.

En 1.957 se finalizó una ampliación de las instalaciones existentes en Ghent (Bélgica) donde se alcanza ahora la producción anual de 14.000 Tm. En el curso de 1.968 se espera entren en funcionamiento plantas en Rotterdam (Holanda) y en Sydney (Australia) para obtener respectivamente 5.000 y 1.300 Tm/año de cloruro de colina. En Japón, también durante el año en curso, se prevee la puesta en marcha de nuevas plantas para la producción de dimetilformamida y de metionina (2).

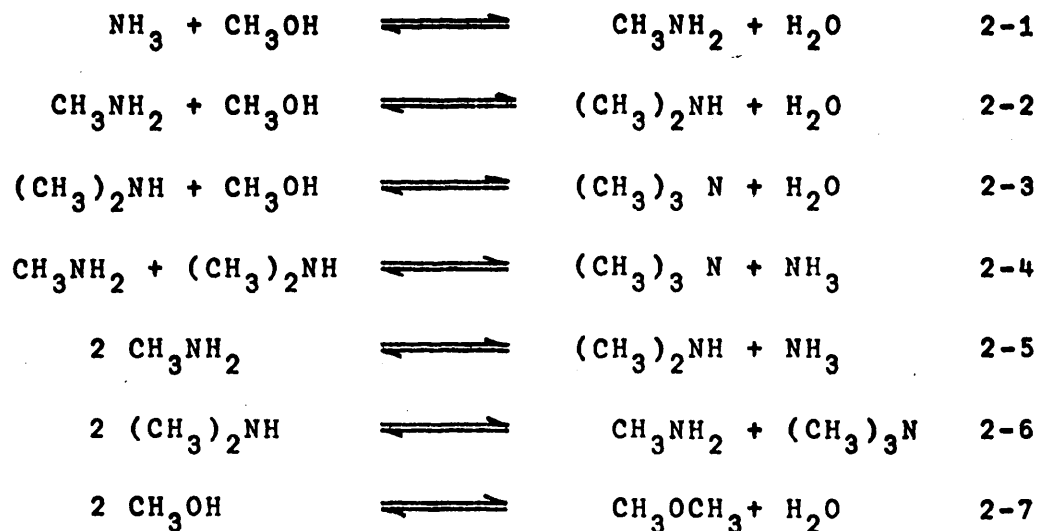
En España no se fabrican industrialmente, siendo de esperar se inicie su producción por ser un país con una creciente economía agrícola y ganadera y una desarrollada industria textil; en productos derivados de las metilaminas relacionados con dichos aspectos se viene a consumir prácticamente el 50% de la producción (véase Tabla 2.1).

2.4 OBTENCION INDUSTRIAL DE LAS METILAMINAS

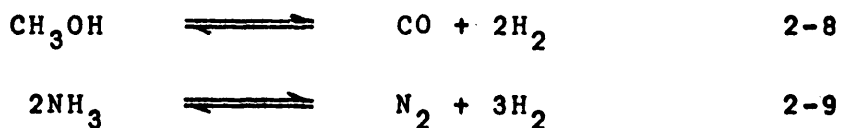
En 1.909 Sabater y Mahile (3) descubrieron que al hacer reaccionar un alcohol con amoniaco, se obtienen las alquilaminas correspondientes al alcohol. Desde tal fecha se encuentran en la bibliografía trabajos y patentes sobre este tipo de reacción, sobre todo referente a las metilaminas, y en menor proporción a las etil y butilaminas. Puede decirse que por este procedimiento se obtienen aminas alifáticas de 1 a 20 átomos de carbono (4) y aminas cíclicas y aromáticas (5).

Actualmente las metilaminas se fabrican por reacción del metanol con amoniaco en fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidratación, a temperaturas que oscilan entre 300 y 500°C, en reactores continuos. En el proceso resultan las tres aminas en proporciones que dependen de las condiciones de operación; las reacciones que se desarrollan simul-

táneamente son las siguientes:



A temperaturas elevadas, por encima de 450°C, pueden tener lugar reacciones de descomposición del metanol y del amoniaco que conducen a la formación de gases incondensables:



A mayores temperaturas todavía, se desarrollan reacciones de craqueo de las que resultan gases como metano, etileno, hidrógeno y en ocasiones productos del tipo de los pirroles (6).

Se han probado numerosos catalizadores: alúmina, (7) (8) (9) (10); óxido de thorio (11) (12); mezclas de óxidos, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (13) (14), $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ (15); en ocasiones éstos u otros óxidos depositados sobre geles porosos, casi siempre de carácter ácido, por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 (16) y en ocasiones se aconseja que el catalizador contenga fósforo combinado químicamente (17) (18) (19). Todos estos catalizadores se han utilizado siempre en lecho fijo.

La presión apenas afecta al proceso (20), pues por no haber variación en el número de moles en ninguna de las reacciones implícitas (2-1 a 2-7) sus relaciones de equilibrio no son alteradas por aquella. Únicamente se justificará el empleo de presiones superiores a la atmosférica, para reducir el volumen de las instalaciones o para aumentar la capacidad de producción en las ya existentes.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre el proceso (10) (26) (21). Se llega a la conclusión de que la temperatura oscila siempre alrededor de 300°C. Es difícil hablar de una temperatura óptima, puesto que ésta habría que referirla a una de las aminas, pues nunca es objeto de una instalación obtener el máximo rendimiento del conjunto de aminas.

También se ha estudiado el efecto de la relación de los reaccionantes (22) y de la reciclación de alguno de los productos de reacción, aminas o agua (8), con miras a favorecer el rendimiento de algunas de las aminas producidas, aún a costa de elevar su precio.

2.5 ESTUDIO TERMODINAMICO

Como se ha visto, las metilaminas se fabrican industrialmente desde hace bastante tiempo, por ello el estudio termodinámico realizado no pretendía demostrar la evidente viabilidad del proceso, sino precisar la influencia de los factores que puedan afectar al equilibrio. Por otra parte, se querían conocer las concentraciones teóricas máximas alcanzables para poder evaluar los verdaderos rendimientos.

Los factores que pueden afectar al equilibrio son: presión, temperatura y concentración relativa de reaccionantes.

En algunos estudios anteriores se comprobó que, como era de esperar, la presión no afecta al equilibrio puesto que las únicas reacciones en que hay variación del número de

moles son los números 2-8 y 2-9, reacciones de degradación del metanol y del amoniaco que no tiene lugar si la temperatura de trabajo es inferior a 425°C , nunca rebasada en esta investigación. Como ya se ha indicado, la única justificación para utilizar presiones elevadas sería aumentar la capacidad de producción de una determinada instalación.

Se ha estudiado pues la influencia de la temperatura y de la relación molar de los reaccionantes sobre el equilibrio.

Para determinar las concentraciones de equilibrio se ha seguido un método sencillo pero teniendo en cuenta también en el cálculo el éter dimetílico ignorado siempre hasta ahora (23). Se requerían los valores de las constantes de equilibrio en función de la temperatura; aunque estas relaciones son expresables teóricamente (24), se han preferido relaciones obtenidas experimentalmente (6) (25). En el Apéndice 9 se detalla el método seguido.

Los resultados se han representado gráficamente de dos maneras: en una de ellas (Figura 9.26) se representan los rendimientos teóricos frente a la temperatura, para una relación molar constante (3,0 moles de amoniaco/mol de metanol, valor elegido por ser el más utilizado en los procesos industriales). Se observa que al aumentar la temperatura aumentan linealmente los rendimientos de MMA y DMA, disminuyendo los de TMA.

En la otra (Figura 9.27), para una temperatura intermedia (350°C), se representan los rendimientos frente a la relación molar de reaccionantes. Se observa un máximo para la formación de la MMA a valores muy elevados de la relación molar amoniaco/metanol, para la DMA aparece un máximo a valores comprendidos entre 9,0 y 3,0 moles de amoniaco/mol de metanol y para la TMA el máximo se encuentra aproximadamente para una relación molar de 0,4.

Las concentraciones teóricas de éter dimetílico son siempre muy pequeñas y sólo apreciables a valores muy bajos de la relación molar amoniaco/metanol.

Las curvas resultantes de este estudio teórico, junto con experimentos realizados al efecto, sirvieron para seleccionar los valores de las variables necesarias para el desarrollo del estudio cinético.

2.6 CONSIDERACIONES SOBRE LA OBTENCION DE DATOS CINETICOS

Los datos experimentales necesarios en el estudio cinético se han obtenido utilizando un reactor integral con catalizador en lecho fluidizado.

Por tanto, las velocidades de reacción se calculan indirectamente midiendo las pendientes de las tangentes a las curvas de distribución de productos (rendimientos frente a la relación M/A), y por ello vendrán afectadas de la imprecisión implícita en la deducción gráfica o analítica de aquellas. A pesar de este inconveniente, los métodos analíticos disponibles obligaron a experimentar con un reactor de tal naturaleza.

Por otra parte, el catalizador en lecho fluidizado y su característica uniformidad de la temperatura proporcionaría la posibilidad de controlar perfectamente tal variable que se consideraba como uno de los factores importantes sobre el rendimiento relativo de las tres aminas. Sobre este tipo de lechos catalíticos se disponía de amplia experiencia en los Laboratorios en que se debía realizar este trabajo.

2.7 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

De las páginas precedentes se deducen las siguientes consecuencias:

1. La producción de metilaminas ha progresado con ritmo

creciente durante los últimos 25 años, y no es previsible disminución del mismo.

2. En nuestro país no se fabrican metilaminas pero es muy apreciable el consumo de derivados de las mismas de aplicación en agricultura y ganadería. Precisamente por importarse estos derivados con nombres comerciales variados no ha sido posible reunir datos sobre la cuantía de tales importaciones; sin embargo, dadas las características de nuestro país, parece lógico preveer un aumento del consumo de productos derivados de las metilaminas.

3. Todos los procesos industriales de fabricación de metilaminas se desarrollan en reactores con catalizador en lecho fijo y conducen inevitablemente a una mezcla de las tres, aunque lógicamente en la mayoría de las plantas el interés se centra en alguna de ellas.

4. Entre las variables que controlan el rendimiento relativo de las tres metilaminas destaca la temperatura, más fácilmente controlable en lechos catalíticos fluidizados.

5. Todos los trabajos de investigación publicados sobre este proceso, se han desarrollado con catalizadores en lecho fijo, no siendo demasiados numerosos y sistemáticos.

Por ello, se pensó podría resultar de interés una investigación sistemática sobre el proceso de obtención de metilaminas a partir de metanol y amoníaco en lecho fluidizado, estudiando: catalizador adecuado, influencia de las variables, etc. con miras a la obtención selectiva de cualquiera de las tres metilaminas y a ser posible obtener datos cinéticos precisos que permitieran la evaluación cuantitativa inicial del proceso. Asimismo se consideró que podrían derivarse evidentes ventajas del empleo de un catalizador en lecho fluidizado, que permitiría un estrecho control de la temperatura, variable fundamental en cuanto a los rendimientos relativos de las tres aminas se

refiere.

Con tal fin se programó el siguiente plan de trabajo:

- 1) Montaje de una instalación con un reactor integral, para catalizador en lecho fluidizado, que permita un control riguroso de las distintas variables.
- 2) Puesta a punto de los oportunos métodos analíticos para los productos de reacción.
- 3) Ensayo de una serie de catalizadores de deshidratación.
- 4) Estudio de la vida y regeneración del catalizador elegido.
- 5) Selección de los valores óptimos de las variables con miras al máximo rendimiento de cada una de las aminas.
- 6) Experimentos a valores variables de temperatura, relación masa de catalizador/caudal de reaccionantes, a fin de obtener las curvas de distribución de productos que nos permitiesen profundizar al máximo en el mecanismo y evaluación cuantitativa del proceso.

3. APARATO

3.1 DESCRIPCION GENERAL

En la Figura 3.1 se representa el diagrama de flujo de la instalación utilizada.

A la zona de reacción se hace llegar, arrastrado por una corriente de amoníaco gaseosa, vapor de metanol procedente de un vaporizador situado en la parte inferior, previa al reactor.

El metanol se alimenta líquido desde una bureta de 50 c.c., cerrada por su parte superior, pero conectada a la atmósfera por un tubo capilar a través del que burbujea aire, desde la parte inferior de la bureta, a medida que sale metanol. Esto es, en definitiva un tubo de Mariotte cuya finalidad es mantener constante la altura manométrica de alimentación. Se consigue de esta forma una gran constancia del caudal de metanol, lo que se comprueba con un rotámetro Fischer & Porter, modelo 08 F-1/16 08-4/36. A la salida de la bureta, antes del rotámetro, se ha intercalado en la conducción de líquido un termómetro para poder conocer la densidad del metanol a la temperatura a que se ha medido su volumen. La temperatura del líquido también afecta bastante a la posición del flotador del rotámetro, por lo que es conveniente conocerla a fin de tenerla en cuenta.

El metanol pasa a continuación a través de una válvula especial con la que se regula su caudal. La particularidad de esta válvula es que el vástago, que es una aguja muy fina, se desplaza mediante un doble sistema de roscas, una a derechas y otra a izquierdas con pasos de $8/10$ y $7/10$ respectivamente, por lo que el avance real de dicha aguja es de solamente $1/10$ de mm. por cada vuelta completa del volante. Dadas las medidas reales del vástago (cono de 2,1 mm \varnothing y 13,5 cm. de altura) se ha calculado que teóricamente el paso anular que quede abierto al dar el

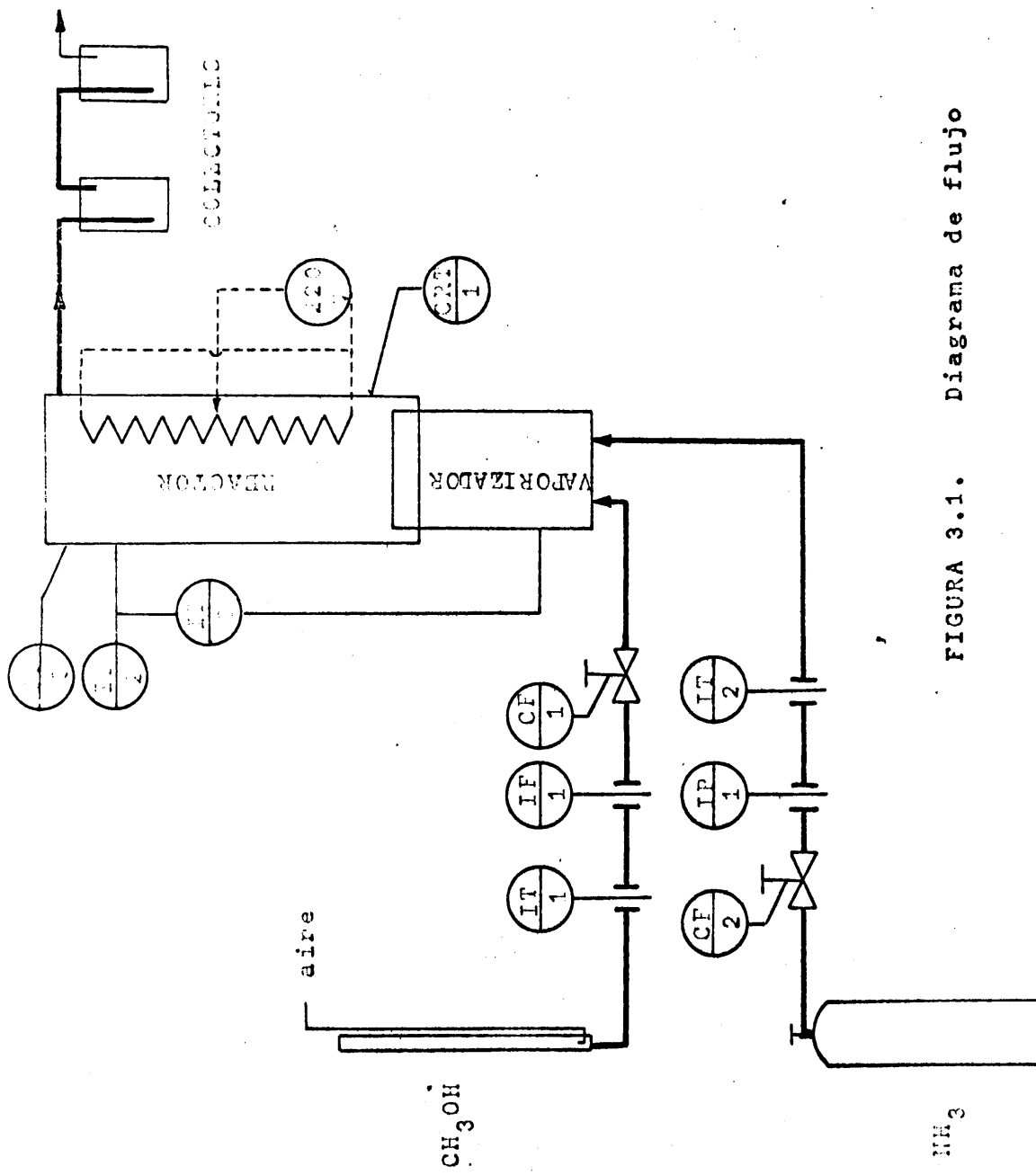


FIGURA 3.1. Diagrama de flujo

volante la primera vuelta es de $0,05 \text{ mm}^2$, sección que es menor en las vueltas posteriores.

El caudal así regulado se determina bien por la curva de calibrado del rotámetro o por diferencia entre las lecturas final e inicial de la bureta. Se ha utilizado el segundo método, más exacto, empleando el rotámetro para comprobar la constancia del caudal.

En la conducción se colocaron las purgas de aire necesarias, pues se observó que la presencia de éste produce alteraciones intermitentes en el rotámetro que coinciden con la salida de burbujas a través del tubo de Mariotte. La lectura en el rotámetro no es afectada por las fluctuaciones del lecho catalítico fluidizado por estar intercalada entre rotámetro y reactor una válvula de regulación del caudal, que tiene un marcado efecto de amortiguación.

El amoniaco procede de un cilindro de acero en el que se encuentra en estado líquido a presión. Se vaporiza por expansión sin que se produzcan efectos térmicos apreciables, por tratarse de cantidades muy pequeñas.

El caudal se regula mediante una válvula de aguja de las mismas características que las de la descrita en el sistema de alimentación de metanol y se mide con un diafragma de vidrio calibrado a partir de las lecturas del manómetro diferencial correspondientes y de la presión y temperatura post-diafragma.

Al vaporizador se hacen llegar las dos corrientes de reaccionantes. El amoniaco se precalienta en su ascenso hacia el reactor mezclándose con el metanol, ya en forma de vapor, y se completa la mezcla íntima al atravesar una placa de vidrio poroso, a partir de la cual comienza la zona de reacción.

Los productos que abandonan el reactor se recogen en dos burbujeadores de vidrio con agua, sumergidos en un baño de hielo. De esta forma se favorece la solubilidad de todos los productos resultantes de la reacción, consiguiéndose que se disuelvan sin que escape gas alguno a través del último de los colectores. Se ha comprobado que aún en las condiciones más desfavo-

rables un papel indicador humedecido y colocado a la salida del segundo colector no da reacción alcalina durante todo el tiempo que dura un experimento.

Se observó que la entrada del gas en el primer colector debe hacerse a través de un estrechamiento para que sea pequeña la superficie de contacto entre gas y agua. Los productos de reacción son normalmente muy ricos en amoníaco, por lo que serán muy solubles en agua y hay que evitar que la rápida disolución del mismo origine bajas presiones que pueden hacer pasar el líquido de los colectores al reactor. De este modo, también se consigue un burbujeo continuo en los colectores, lo que ayuda a mantener la presión constante.

A la entrada y a la salida del reactor se han colocado dos manómetros que permiten conocer la pérdida de presión del gas al atravesar el lecho catalítico así como la presión a la salida del reactor.

3.2 VAPORIZADOR

El sistema de alimentación se esquematiza en la Figura 3.2

Consta de una rötula Afora n° 3335 que se adapta perfectamente a la base del reactor y a través de la cual pasa un tubo concéntrico que se conecta mediante un esmerilado a la conducción de metanol. El tubo central acaba en un tubo graduado que queda, en su posición normal, muy cerca de la placa del reactor.

Al ascender el metanol por este tubo, hierve en la zona graduada sin que se produzca burbujeo ni agitación, alcanzándose un determinado nivel que depende de la temperatura y de los caudales alimentados pero que debe mantenerse constante durante todo el experimento, lo que puede comprobarse visualmente. El amoníaco entra lateralmente y circula por el espacio anular que queda entre el tubo graduado y la pared de la zona baja del reactor, precalentándose gradualmente en su ascenso.

El calor necesario es suministrado por el sistema de

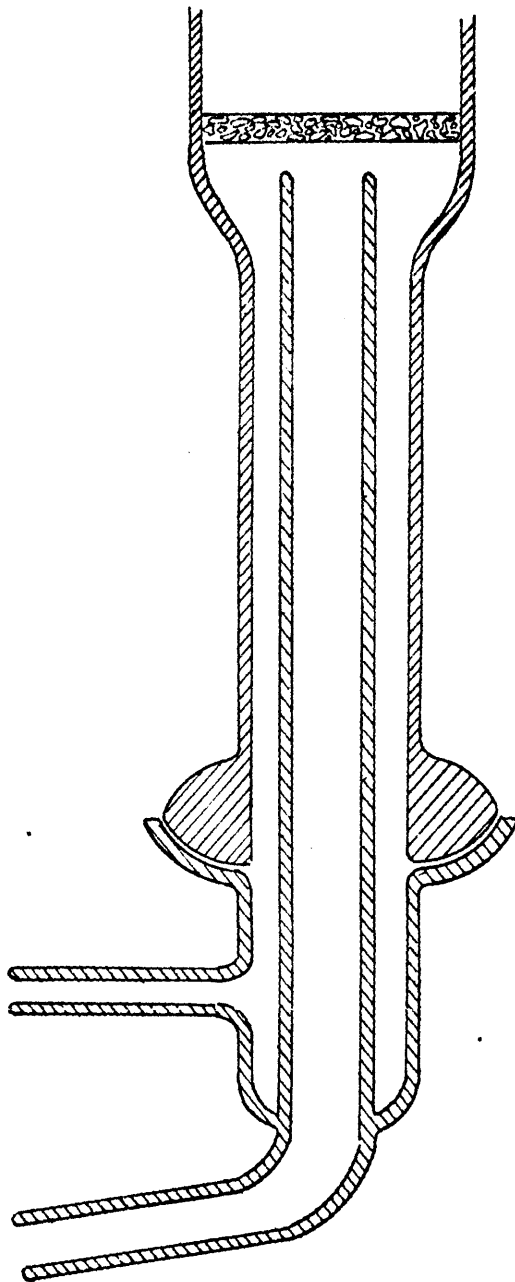


FIGURA 3.2. Sistema de alimentación. Escala 1:1

calefacción del reactor que en el funcionamiento normal comienza unos 5 cm. por debajo de la zona de reacción. Se ha previsto la posibilidad de desplazar el reactor hacia arriba introduciendo placas de amianto con un orificio del tamaño del reactor por debajo del ensanchamiento con lo que se aumentaría la zona de precalefacción y por tanto el aporte calorífico al vaporizador con lo que se podría también así regular el nivel del líquido en el mismo si fuese necesario.

3.3 REACTOR

El reactor utilizado en los experimentos está representado en la Figura 3.3

Consta de un tubo de vidrio Pyrex neutro de 29,8 mm. de diámetro y de 64 cm. de longitud que tiene soldada una placa de vidrio poroso a 12 cm. de la parte inferior. Esta placa soporta al catalizador y distribuye y uniformiza los gases reaccionantes. En la base del reactor existe una rótula Afora nº 3325 que permite ensamblarlo fácilmente y con cierta movilidad con el vaporizador.

En la parte superior del tubo principal, que constituye la zona de reacción, se ha soldado un tubo más ancho de unos 14 cm. de largo por 10 cm. de diámetro que a modo de ciclón aminora la pérdida de finos del catalizador. Su mayor sección de paso hace que la velocidad del gas en esta zona sea menor que la correspondiente a la de reacción por lo que las partículas finas arrastradas volverán a la zona de reacción si en el ensanchamiento no se alcanza la velocidad de arrastre de las mismas.

En el ensanchamiento hay tres bocas: una para salida de los productos de reacción, otra para la carga y descarga del catalizador así como para la medida y control de temperatura del lecho catalítico y una tercera para medida de la temperatura y presión en el ensanchamiento.

La boca de salida de los productos de reacción se une a través de una rótula, mediante una pinza, al primer colector del tren de retención.

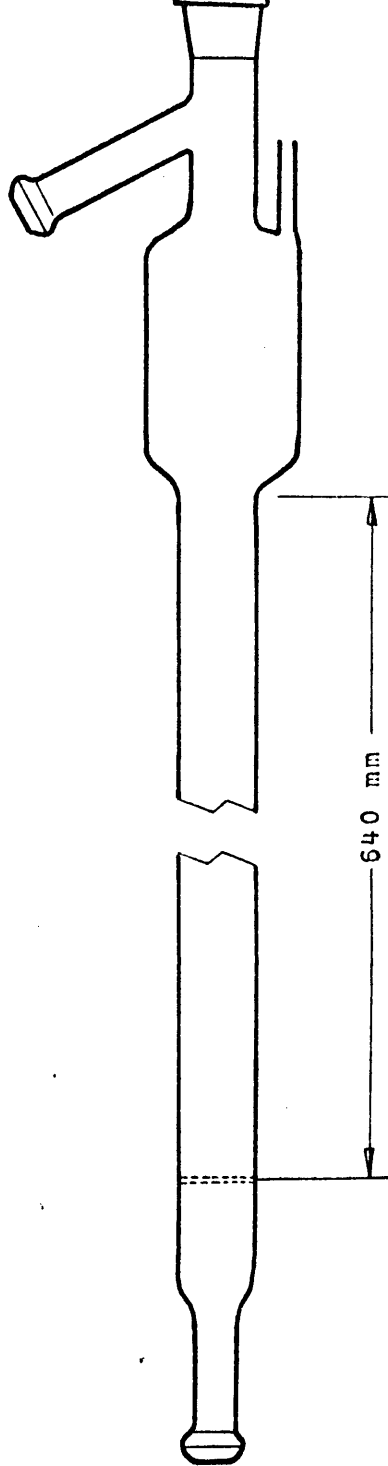


FIGURA 3.3. Esquema del reactor. Escala 1:3

Un esmerilado B-29 situado en la parte más alta del ensanchamiento (como prolongación del tubo de reacción) permite un fácil acceso a la zona del catalizador para su limpieza. El cierre de esta entrada se realiza con un esmerilado B-29 macho, que va unido a un tubo de vidrio de 5 mm. de diámetro externo que llega hasta la zona de reacción. Este tubo, cerrado por su parte inferior, alberga el elemento sensible necesario para el registro y control de la temperatura. Se ha procurado que fuese lo más fino posible para no disminuir excesivamente la sección de paso del gas.

En el ensanchamiento se mide la temperatura directamente con un termómetro de mercurio, al que se ha protegido con una tela metálica de acero inoxidable para uniformizar la temperatura y con ello evitar la posible rotura del mismo. Mediante un tubo en T se ha hecho una toma de presión para conocer la pérdida de carga a través del lecho y la presión absoluta a la salida del reactor.

El reactor es independiente del sistema de calefacción lo que facilita su limpieza, especialmente en los ensayos destinados a la selección del catalizador.

3.4 SISTEMAS DE CALEFACCION

En posición vertical, paralelamente al reactor, se sitúan seis varillas metálicas sujetas en sus extremos por placas de Calorit, material aislante y de buena resistencia mecánica y térmica. Las varillas están fijadas en su parte superior y sujetas con muelles a la parte inferior para evitar los efectos de la dilatación, bastante notables a la temperatura de trabajo. Las placas de calorit dejan pasar justamente al reactor por una ventana central, apoyándose en la superior el ensanchamiento del reactor. (Se puede variar la posición relativa del reactor colocando anillos supletorios de material aislante sobre la placa de calorit superior). También en dichas placas se han practicado unas ranuras circulares de 4 mm. de profundidad en las que se alojan los bordes de un tubo de vidrio Pyrex de 100 mm. de diámetro, que aísla a la zona de calefacción del exterior. El conjunto está sos-

tenido por chapas metálicas, solidarias de las placas de calorit y que se prolongan hasta un soporte vertical.

Las varillas metálicas antes citadas pasan por el interior de otras tantas barras de material refractario, roscadas en su parte exterior. Sobre las ranuras de la rosca -bastante profundas- va arrollada helicoidalmente al reactor el hilo de calefacción (Tophet C) de 6.06 ohmios/m. con una resistencia total de 220 Ohmios.

El circuito eléctrico está dividido en dos ramas conectadas en paralelo y alimentado con una tensión regulable entre 0 y 250 V. a través de un autotransformador Variac de 1 Kw. Los dos extremos exteriores se conectan a una misma fase y la conexión interna se hace mediante un cursor que se desplaza sobre la resistencia sin que se le permita girar y que por ir montado sobre una varilla totalmente roscada se hace móvil al girar ésta desde el exterior. Este sistema permite poder variar la resistencia global del circuito y aportar mayor cantidad de calor, si fuese necesario, a la zona inferior del reactor (zona de vaporización).

Por encima de la zona de reacción interesa poder mantener una temperatura adecuada para que no condensen los productos de reacción. Esto se consigue fácilmente teniendo en cuenta que el más fijo de todos los productos que atraviesan esa zona es el agua procedente de la deshidratación. Se mantiene una temperatura de unos 200°C con una resistencia de Nichrom V de 4,34 ohmios/m (un total de 50 ohmios) que, revestida de abalorios cerámicos está arrollada entre dos tubos concéntricos de uralita, por cuyo interior también se hacía pasar el reactor. El sistema se conecta a 125 V y se puede regular la temperatura mediante un reostato de 100 ohmios.

El conjunto se apoya en el sistema de calefacción de la zona de reacción.

3.5 CONTROL DE TEMPERATURA

En el reactor se controla la temperatura con ayuda de un teletermómetro regulador tipo TTRM 15 de Fischer & Porter que utiliza como elemento sensible una resistencia de platino (función de la temperatura), cuyo valor a 0°C es de 100 ohmios. Este elemento sensible está situado en el interior de un cilindro cerámico de 2 mm. de diámetro externo y de 3 cm. de longitud. El conjunto se enfunda en la vaina de vidrio, que penetra en el lecho catalítico por el ensanchamiento superior. Hasta allí se conectan los terminales con hilo de plata, aislados éstos entresí con fundas individuales de lana de vidrio. Desde la salida del reactor se conecta el regulador utilizando un circuito compensador auxiliar, para corregir la posible resistencia que pueda ofrecer la línea. El sistema de regulación se ha adaptado para que en vez de constituir un sistema de todo o nada, al sobrepasar una determinada temperatura no se desconecte la calefacción sino que se intercale una resistencia en el circuito de calefacción con lo que ésta no sería suficiente para mantener la temperatura deseada y el resultado es un enfriamiento muy lento. De esta forma las oscilaciones de la temperatura son muy pequeñas, no sobrepasándose en ningún caso los tres grados de temperatura y manteniéndose en la mayoría de ellos en un intervalo de dos ($\pm 1^\circ\text{C}$). Con un sistema de este género hay que cuidar la posición del variac para que la calefacción resultante sea ligeramente superior a la necesaria para mantener la temperatura deseada y por otra parte la resistencia auxiliar intercalada debe ser suficiente para disminuir la calefacción por debajo del mínimo requerido.

En la misma pieza cerámica pero en un circuito totalmente independiente, existe otro elemento sensible, análogamente instalado, pero conectado a un potenciómetro electrónico registrador tipo "Pelemct" de Fischer & Porter con el que se registra la temperatura del lecho. El aparato hace una medida de la temperatura cada 80 segundos.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Las variables que se fijan en cada experimento son:

Temperatura

Relación M/A

Relación molar amoníaco/metanol en la mezcla reaccionante inicial.

Elegida la masa de catalizador (M), de la relación M/A deseada se deducía el caudal de metanol adecuado (A) y con este valor y el deseado de la relación molar, se determinaba el caudal de amoníaco.

Se regulaba el control automático de temperatura para alcanzar el valor deseado.

Dada la avidez del catalizador por el agua, antes de pesar la cantidad adecuada para cada experimento, se desecaba en estufa a 110°C y se dejaba enfriar fuera del contacto del aire. Se introducía en el reactor el catalizador fluidizándolo en corriente de amoníaco iniciando seguidamente la calefacción del lecho hasta alcanzar la temperatura prevista. En la parte superior del reactor se mantuvo durante todos los experimentos una temperatura de aproximadamente 200°C, suficiente para evitar condensaciones.

A medida que la temperatura del lecho aumentaba, se iba disminuyendo el caudal de amoníaco hasta llegar finalmente al valor requerido. Cuando la temperatura alcanzaba el valor deseado, aproximadamente una hora después de iniciado el experimento, se empezaba la alimentación de metanol con el caudal previsto que además de quedar indicado por la posición del flotador del rotámetro, se comprobaba midiendo en la bureta la

cantidad alimentada a pequeños intervalos de tiempo. Asimismo, se procuraba que el nivel de metanol en el vaporizador permaneciese constante.

Aproximadamente media hora después de iniciada la alimentación de metanol, terminaba el periodo de estabilización, durante el cual se recogían los productos de reacción en un tren de retención provisional. Comprobados los valores de todas las variables, se iniciaba el experimento cambiando el tren de retención de productos.

En cada experimento se medían las siguientes magnitudes:

M	Masa de catalizador
L	Lectura del nivel de metanol en la bureta (realizada cada 5 minutos)
Δh_m	Lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma medidor de amoniaco (comprobada cada 5 min.)
$T_{p.d}$	Temperatura post-diafragma medidor
t_a	Temperatura ambiente
T	Temperatura del lecho catalítico (registrada cada 80 seg.)
T_e	Temperatura del ensanchamiento superior del reactor.
P_{atm}	Presión atmosférica
ΔP	Diferencia entre la presión a la salida del diafragma y la presión atmosférica
ΔP_{sup}	Diferencia entre la parte superior del reactor y la presión atmosférica
θ	Tiempo de duración

La duración de los experimentos dependía de las condiciones experimentales procurando siempre recoger una cantidad de productos suficiente para asegurar la precisión del análisis.

Cada vez que debía variarse la masa de catalizador se pesaba éste en las condiciones ya indicadas y por supuesto se

llevaba un riguroso control del tiempo de utilización de las diversas fracciones de catalizador.

Una vez terminado el experimento, se recogían los productos de reacción, se lavaba repetidamente con agua el tren de retención y se aforaba hasta 250 c.c.

Para realizar los análisis se tomaban porciones de la solución resultante. La técnica analítica se detalla en el Apéndice 9.2.3.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las magnitudes utilizadas en la presentación de resultados son las siguientes:

Rendimiento (%) = (moles de metanol transformados en la amina correspondiente/moles de metanol alimentados) 100

Conversión (%) = (moles de metanol transformados en productos/moles de metanol alimentados) 100

Selectividad (%) = (moles de metanol transformados en aminas/moles de metanol transformados en productos) 100

Cuando el rendimiento se refiere al total de aminas existe la siguiente relación entre estas magnitudes:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Rendimiento}}{\text{Conversión}} 100$$

5.1 SELECCION DE CATALIZADOR

Se probaron tres catalizadores con los que se hicieron en total 12 experimentos. En todos ellos la presión fue la atmosférica. Se utilizó una relación molar amoníaco/metanol = 3 (valor más frecuente en los procesos industriales) y una relación M/A = 290 gr. de catalizador/(moles de metanol/hr). En estas condiciones se ensayaron los tres catalizadores a las temperaturas de 290, 330, 370 y 410°C. Los resultados se resumen en las Tablas 5.1 y 5.2 y corresponden a los experimentos números 1 a 12.

TABLA 5.1

Selección de catalizador: Condiciones de reacción

Exp. No	Catalizador utilizado	Masa de catalizador gr.	Temperatura °C	Duración del experimento min.	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{gr. catalizador}}{\text{mol metanol/hr}}$
1	PO ₄ B	67,2	292	90	2,89	274,6
2	"	67,2	335	90	2,92	280,0
3	"	67,2	372	90	2,92	276,9
4	"	67,2	412	90	2,90	280,9
5	Silal	67,2	292	90	2,92	280,0
6	"	67,2	335	90	2,99	288,0
7	"	67,2	370	90	2,98	288,0
8	"	67,2	410	90	2,73	259,8
9	Silal+PO ₄ B	134,4	293	90	2,82	282,7
10	"	134,4	334	90	2,89	280,0
11	"	134,4	369	90	3,04	290,0
12	"	134,4	409	90	2,81	269,5

TABLA 5.2

Selección de catalizador: Resultados experimentales

Temperatura °C - 350

Relación molar mol amoniaco/mol metanol - 2,89

Relación M/A gr. catalizador/(mol metanol/hr) - 279,2

Experimento Nº	Rendimientos				Conversión %	Selectividad %
	% MMA	% DMA	% TMA	% éter		
1	11,8	9,8	20,0	14,2	55,8	74,5
2	11,6	14,7	55,0	8,7	90,5	90,5
3	27,3	15,2	46,5	8,5	97,5	91,0
4	15,0	23,9	50,5	5,8	99,0	90,0
5	6,3	6,2	43,9	9,9	65,5	84,6
6	8,1	11,1	71,5	-	91,0	99,0
7	9,6	19,6	68,7	-	97,1	100,0
8	14,0	26,8	58,0	-	98,8	100,0
9	9,4	5,9	4,2	0,5	20,0	99,7
10	28,0	33,0	25,8	-	86,8	100,0
11	21,2	32,0	46,5	-	99,7	100,0
12	13,1	29,0	57,5	=	99,6	100,0

5.2 ESTUDIO CINETICO

5.2.1 Experimentos previos

A fin de estudiar la actividad del catalizador seleccionado en función del tiempo, se trabajó con una cantidad determinada del mismo durante un período de 80 horas a razón de 8 horas diarias en las siguientes condiciones:

Temperatura = 350°C

Relación M/A = 290 gr. catalizador/(mol metanol/hora)

Relación molar amoníaco/metanol = 3,0

Durante seis períodos de una hora convenientemente distanciados se analizaron cuantitativamente los productos de reacción. Los resultados de estos seis experimentos (números 13 a 18) se resumen en la Tabla 5.3.

Para seleccionar los valores de las relaciones molares amoníaco/metanol más convenientes para el estudio cinético, se efectuaron cuatro experimentos (19 a 22) con relaciones molares 2,0; 3,0; 5,0 y 9,0. Los resultados de los mismos se presentan en la Tabla 5.4. Para la selección de las temperaturas adecuadas se utilizaron los experimentos 5 a 8, realizados previamente y que figuran en las Tablas 5.1 y 5.2.

Con objeto de estudiar las etapas de transferencia de materia se realizaron 8 experimentos (números 23 a 30), todos ellos a temperaturas de 350°C, relación molar amoníaco/metanol 3,0 y utilizando cuatro masas de catalizador (25; 50; 67,2 y 100 gr.), se abarcó un amplio margen de la relación M/A consiguiéndose valores de la citada relación comprendidos todos en el intervalo deseado para las distintas masas de catalizador utilizadas. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 5.5. Con el mismo objeto, como se verá en la discusión de los resultados, también se realizaron otros experimentos (números 31, 32 y 33). En la Tabla 5.5 se incluyen los resultados

TABLA 5.3

Experimentos previos: Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización

Temperatura °C - 350

Relación molar mol amoniaco/mol metanol - 3,0

Relación M/A gr. catalizador/(metanol/hr) - 290,0

Masa de catalizador gramos - 67,2

Experimento Nº	Tiempo de utilización			Rendimientos		
	inicial min.	final min.	medio hr.	% MMA	% DMA	% TMA
13	35	95	1,1	16,2	16,0	51,0
14	290	300	5,3	16,5	17,4	53,1
15	630	690	11,0	18,7	15,4	48,2
16	770	830	13,3	-	17,7	53,1
17	1.540	1.600	26,2	18,1	14,8	51,3
18	4.800	4.860	80,5	15,5	16,4	51,0

TABLA 5.4

Experimentos previos: Influencia de la relación molar

Temperatura °C - 350
 Relación M/A gr. catalizador/(mol metanol/hr) - 513,8
 Masa de catalizador gr. - 100,0

Experimento Nº	Relación molar mol amoníaco/mol metanol	duración min.	Rendimientos		
			% MMA	% DMA	% TMA
19	2,24	180	14,7	16,7	61,6
20	3,15	120	14,8	24,5	49,3
21	5,40	60	28,6	22,2	42,7
22	9,23	60	39,2	16,7	32,8

TABLA 5.5

Experimentos previos: Influencia de las etapas de transferencia de materia

Temperatura °C - 350

Relación molar mol amoniaco/mol metanol - 3,0

Experimento	Relación M/A		Masa de catalizador		Rendimientos		
	Nº	gr.catalizador/(mol metanol/hr)	gr.	gr.	% MMA	% DMA	% TMA
23	403,8	100,0	18,0	17,9	59,8		
24	337,3	100,0	19,8	13,7	50,2		
25	325,7	67,2	17,2	18,1	50,2		
26	167,5	50,0	17,3	11,9	45,8		
27	151,1	25,0	16,1	13,0	45,4		
28	119,5	67,2	15,0	10,2	37,6		
29	103,0	50,0	16,2	11,3	44,4		
30	52,1	25,0	12,2	8,5	24,1		
31	200,5	25,0	18,3	15,6	47,8		
32	196,5	67,2	16,5	15,5	46,1		
33	190,9	100,0	17,5	11,3	52,7		
17	286,7	67,2	18,1	14,8	51,3		
20	504,8	100,0	14,8	24,5	49,3		

correspondientes a éstos. También se repiten los experimentos números 17 y 20 pues posteriormente se hace uso de ellos conjuntamente con los resultados de esta Tabla.

5.2.2 Experimentos cinéticos

Para el estudio cinético se realizaron en total 54 experimentos útiles (números 19, 20, 21, 24, 26 y del 34 al 82). Con el catalizador seleccionado se estudiaron como variables: la temperatura, la relación molar del alimento y la relación M/A.

Se hicieron experimentos a temperaturas de 350, 380 y 410°C y a relaciones molares amoníaco/metanol 2,0; 3,0 y 5,0. La relación M/A varió entre 17,4 y 500 gr. de catalizador/(mol de metanol/hr), para lo que fue necesario utilizar cuatro masas de catalizador (100, 50, 25 y 8,7 gr.).

El siguiente esquema (Tabla 5.6) presenta el programa y numeración de los experimentos, cuyos resultados se resumen en las Tablas 5.7 a 5.11.

TABLA 5.6

Experimentos cinéticos: Programa, numeración y localización

Masa de catalizador (M) gramos		100	50	25	8,7			
Metanol alimentado (A) moles/hr		0,2	0,3	0,3	0,3			
Relación M/A correspondiente gr.catalizador/(mol metanol/hr)		500	333,3	166,7	83,3			
				29,0	17,4			
Temperatura °C	Relación molar mol amoníaco/mol metanol	19	34	48	56	65	68	Localización Tabla Figura
350	2,0	19	34	48	56	65	68	5.7 6.6
	3,0	20	24	26	57	66	69	5.7 6.7
	5,0	21	35	49	58	67	70	5.9 6.8
380	2,0	36	39	50	59	71	74	5.8 6.9
	3,0	37	40	51	60	72	75	5.8 6.10
	5,0	38	41	52	61	73	76	5.9 6.11
410	2,0	42	45	53	62	77	80	5.10 6.12
	3,0	43	46	54	63	78	81	5.10 6.13
	5,0	44	47	55	64	79	82	5.11 6.14

TABLA 5.7

Experimentos cinéticos: Temperatura 350°C . Relaciones molares 2,0 y 3,0

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{gr. catalizador}}{(\text{mol metanol/hr})}$	% MMA	% DMA	% TMA	Rendimientos
19	350	2,24	521,9	14,7	16,7	61,6	
34	350	2,07	334,0	12,8	12,4	58,1	
48	350	2,05	168,0	12,9	10,8	53,4	
56	350	2,02	83,3	10,9	6,9	38,7	
65	350	2,01	28,5	8,7	3,3	17,5	
68	350	2,06	17,7	7,3	2,0	10,3	
20	350	3,15	504,8	15,3	23,5	51,9	
24	350	3,15	337,3	19,8	13,7	50,2	
26	350	3,00	167,5	17,3	11,8	45,8	
57	350	3,03	84,4	15,4	7,4	31,3	
66	350	3,10	29,6	9,7	5,8	13,6	
69	350	3,04	17,8	8,4	4,1	7,9	

TABLA 5.8

Experimentos cinéticos: Temperatura 380°C. Relaciones molares 2,0 y 3,0

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{Gr. catalizador}}{(\text{mol metanol/hr})}$	Rendimientos		
				% MMA	% DMA & TMA	
36	380	1,99	483,6	20,1	19,4	56,5
39	380	2,07	338,5	19,5	17,3	55,3
50	380	2,04	168,6	14,5	14,3	60,9
59	380	1,95	82,9	13,4	11,3	50,6
71	380	2,00	29,6	9,8	6,4	29,4
74	380	2,04	18,0	8,2	5,0	19,9
37	380	3,06	502,0	28,2	21,3	42,3
40	380	3,09	340,5	24,8	19,8	39,3
51	380	2,98	163,4	22,1	12,5	48,0
60	380	2,97	83,7	17,1	12,8	42,1
72	380	3,04	29,3	12,7	7,2	24,9
75	380	2,86	16,7	10,2	4,9	16,1

1
3
1

TABLA 5.9

Experimentos cinéticos: Temperaturas 350 y 380°C. Relación molar 5,0

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{gr. catalizador}}{(\text{mol metanol/hr})}$	% MMA	% DMA	% TMA
21	350	5,40	522,4	28,6	22,2	42,7
35	350	4,98	328,8	23,5	16,4	41,3
49	350	5,08	169,1	23,8	13,3	35,7
58	350	5,04	83,9	18,2	10,2	20,5
67	350	4,90	28,3	12,6	5,7	10,1
70	350	4,84	17,7	5,4	2,7	2,0
38	380	5,00	497,3	33,3	25,1	36,3
41	380	5,07	339,3	32,3	21,7	44,4
52	380	5,00	167,7	26,4	23,7	38,7
61	380	4,93	82,0	23,0	10,8	32,5
73	380	5,01	29,2	15,0	8,3	18,2
76	380	4,77	17,4	8,0	4,1	5,8

TABLA 5.10

Experimentos cinéticos: Temperatura 410. Relaciones molares 2,0 y 3,0

Experimento Nº	Temperatura °C	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{gr. catalizador}}{(\text{mol metanol/hr})}$	% MMA	% DMA	% TMA
42	410	2,06	506,8	22,8	23,7	53,5
45	410	2,04	335,6	22,3	20,9	45,0
53	410	2,05	167,8	18,5	18,1	52,1
62	410	2,02	84,4	16,8	20,4	49,3
77	410	1,99	29,6	13,2	10,2	42,6
80	410	1,97	17,2	11,1	7,6	33,1
43	410	3,02	500,0	32,8	20,3	43,1
46	410	3,05	337,3	29,6	22,3	42,5
54	410	2,97	167,3	23,5	19,1	43,4
63	410	2,99	83,1	22,9	16,3	45,8
78	410	3,05	29,3	16,9	10,4	36,9
81	410	2,95	17,2	14,8	8,1	27,3

TABLA 5.11

Experimentos cinéticos: Temperatura 410°C. Relación molar 5,0

Experimento N°	Temperatura °C	Relación molar $\frac{\text{mol amoniaco}}{\text{mol metanol}}$	Relación M/A $\frac{\text{gr. catalizador}}{(\text{mol metanol/hr})}$	Rendimientos		
				% MMA	% DMA	% TMA
44	410	4,89	488,3	51,2	23,9	35,1
47	410	4,98	336,4	36,8	24,6	33,2
55	410	5,05	167,6	35,5	24,0	34,0
64	410	5,01	83,2	29,4	15,8	30,4
79	410	5,06	29,6	21,3	12,2	26,6
82	410	4,71	17,2	18,0	10,4	20,2

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1 SELECCION DE CATALIZADOR

6.1.1 Catalizadores ensayados

Se prepararon tres catalizadores. Uno de ellos, fosfato de boro, que según la bibliografía es el de mejores resultados de los varios ensayados para este proceso; el segundo, silal, se probó teniendo en cuenta los resultados obtenidos en varios estudios de deshidratación realizados en este Laboratorio (28); y el tercero se preparó tomando como base el silal y depositando fosfato de boro sobre él.

La preparación de estos catalizadores se describe con detalle en el Apéndice 9.2 y sus composiciones se especifican en la Tabla 6.1:

TABLA 6.1

Composición de los catalizadores ensayados

Catalizador	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	P ₂ O ₅ %	B ₂ O ₃ %
Fosfato de Boro	-	-	50	50
Silal	60	40	-	-
Fosfato de Boro-Silal	28,3	18,8	40,2	12,6

Todos los % son en moles.

6.1.2 Estudio comparativo

Los rendimientos alcanzados en estos experimentos, (Tabla 5.2) se representan frente a la temperatura en las Figuras 6.1 a 6.3.

Aunque la comparación entre catalizadores para una determinada reacción deba hacerse en las condiciones óptimas de rendimiento para cada uno de ellos, fue suficiente esta serie de ensayos para demostrar que el silal es el que presenta mayores ventajas para el proceso en estudio.

El tercero de los catalizadores (fosfato de boro-silal) ofrecía muy malas condiciones de fluidización, lo que hizo necesario aumentar el caudal de reaccionantes, y para mantener condiciones comparables de la relación M/A hubo que aumentar también la masa de catalizador. Durante el período de activación así como durante los experimentos llevados a cabo con este catalizador, se observó que se desprendían pequeñas masas blancas deleznable que estaban formadas fundamentalmente por fosfato de boro, por lo que era de preveer que la composición del catalizador no se mantendría constante.

Como puede apreciarse en la Figura 6.1, el fosfato de boro produjo buenas conversiones, pero hubo que descartarlo a causa de su selectividad baja pues se producía éter dimetílico en cantidad apreciable. Sin embargo, los rendimientos en aminas obtenidos con este catalizador son bastante aceptables.

En la Figura 6.2 se observa que el silal produce una selectividad del cien por cien y conversiones elevadas, así como rendimientos en aminas comparables a los mejores resultados indicados en la bibliografía.

Como consecuencia de estos experimentos se eligió el silal como catalizador para realizar el estudio cinético.

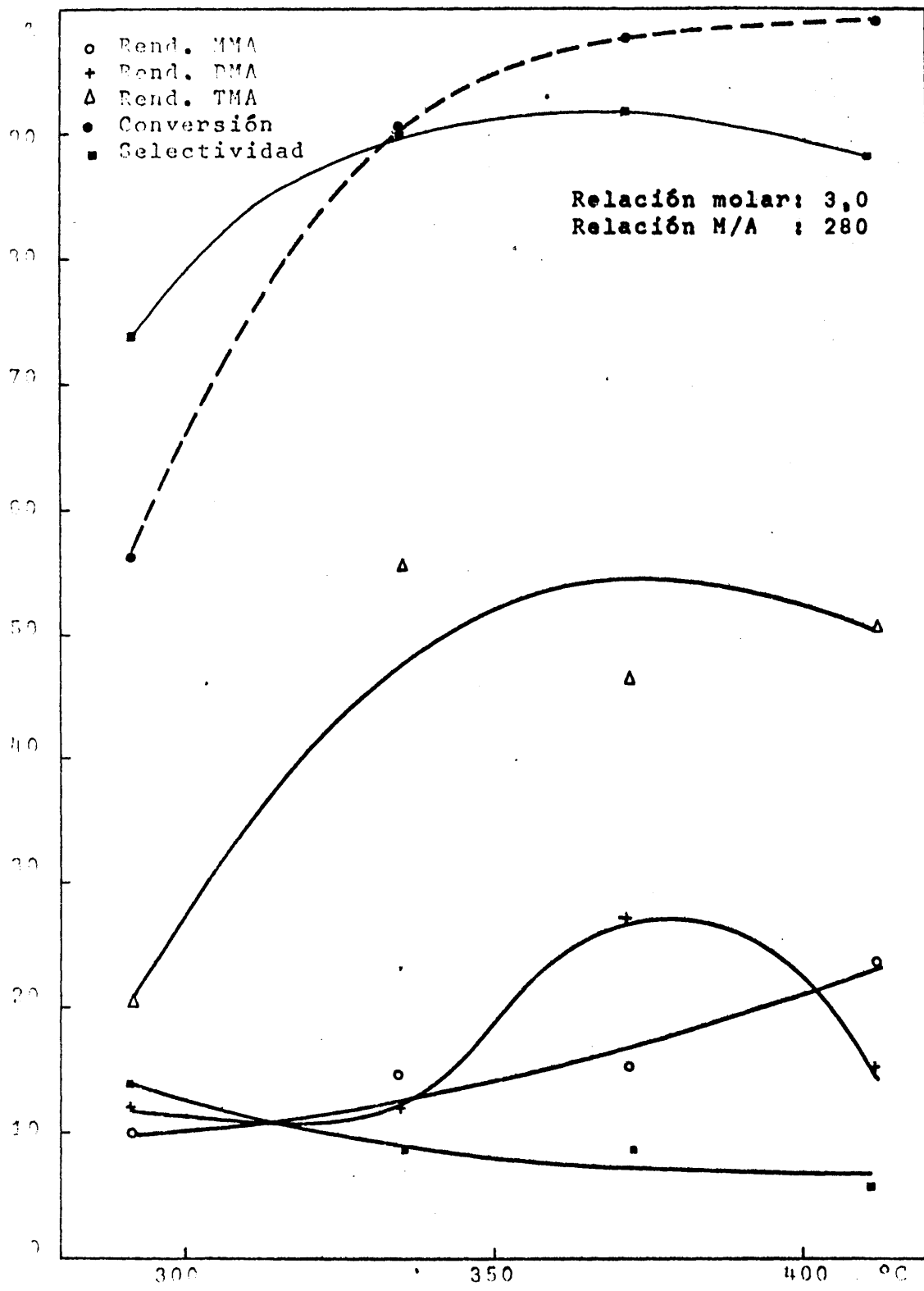


FIGURA 6.1 Selección de catalizador: Fosfato de boro.

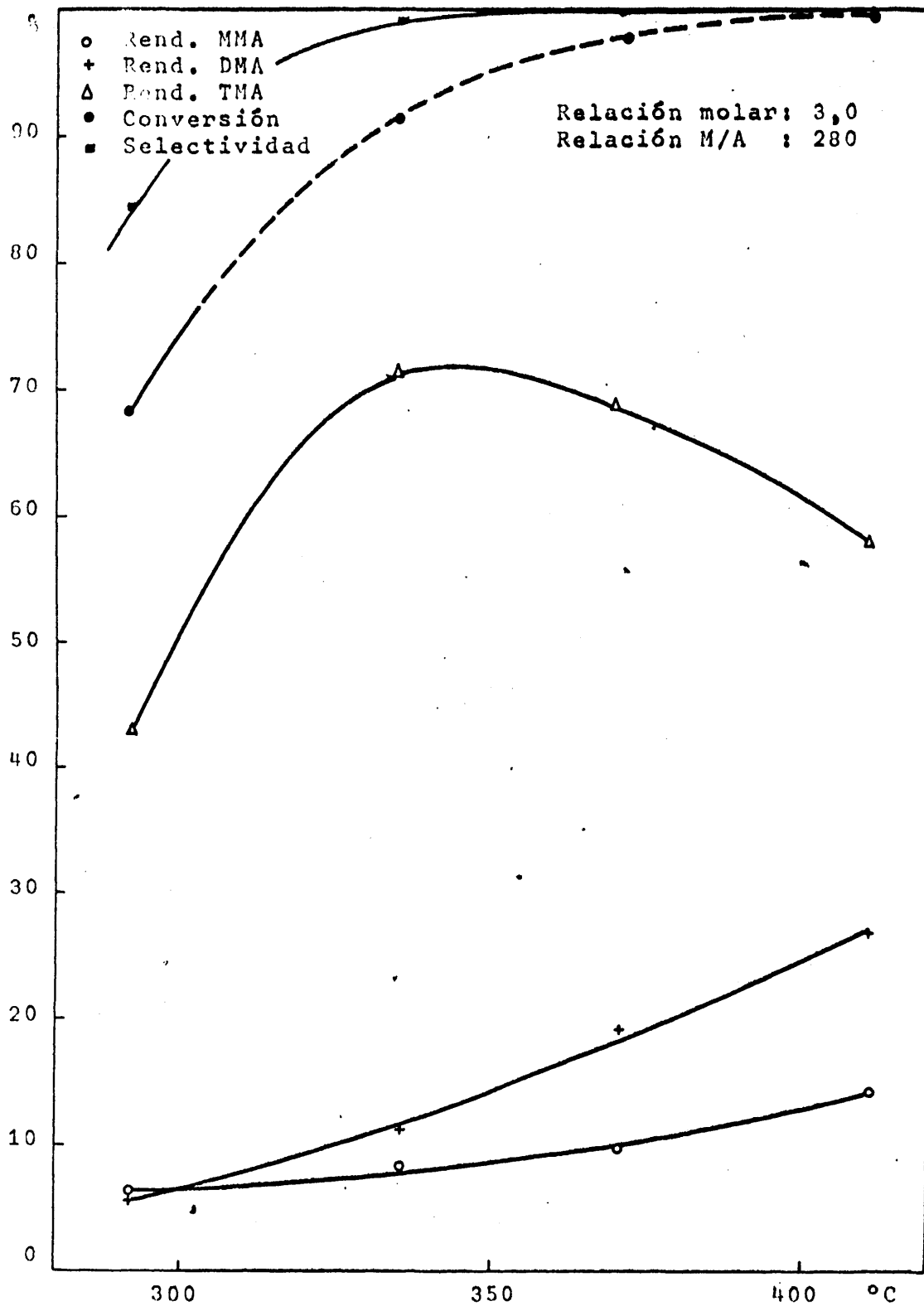


FIGURA 6.2 Selección de catalizador: Silal

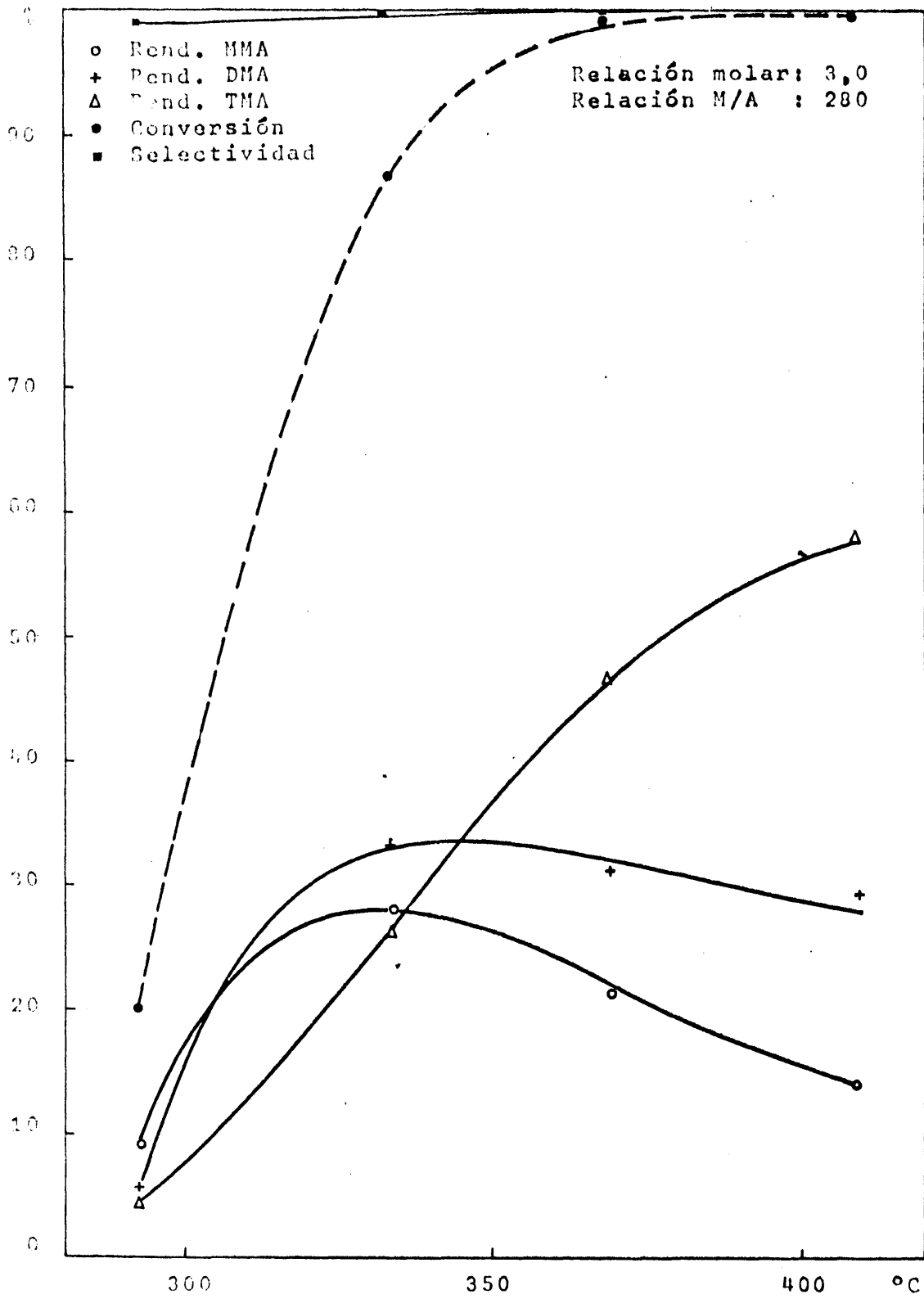


FIGURA 6.3 Selección de catalizador: Fosfato de Boro-Silal

6.2 ESTUDIO CINETICO

6.2.1 Experimentos previos

6.2.1.1 Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización

En la Figura 6-4 se han representado los rendimientos alcanzados en los experimentos resumidos en la Tabla 5-3 frente al tiempo de utilización. Se puede apreciar que durante un período prolongado (83 horas) no varían los rendimientos de aminas.

Todos los experimentos posteriores se realizaron sin rebasar nunca el tiempo de utilización ensayado.

6.2.1.2 Selección de las condiciones para realizar los experimentos cinéticos

En los experimentos realizados para la selección de catalizador se ensayaban diversas temperaturas (Fig. 6-2). Basándonos en las curvas de rendimiento de la DMA y TMA y dada la importancia industrial de la primera de ellas, se eligieron como temperaturas más adecuadas 350, 380 y 410°C correspondientes al tramo creciente de la curva de la DMA y al decreciente de la curva de la TMA, indudablemente de menor interés en el mercado. A temperaturas inferiores, los rendimientos de TMA siguen decreciendo pero entonces los valores obtenidos para la DMA son ya muy bajos.

En la Fig. 6-5 se representan los datos correspondientes a los experimentos resumidos en la Tabla 5-4. Puede apreciarse que la curva de la DMA presenta un máximo poco pronunciado en el intervalo comprendido entre valores de la relación molar 3,0 y 4,5. Por consiguiente y teniendo presente que del estudio termodinámico se deduce que el máximo está desplazado hacia valores más elevados de la relación molar (Apartado 9.4),

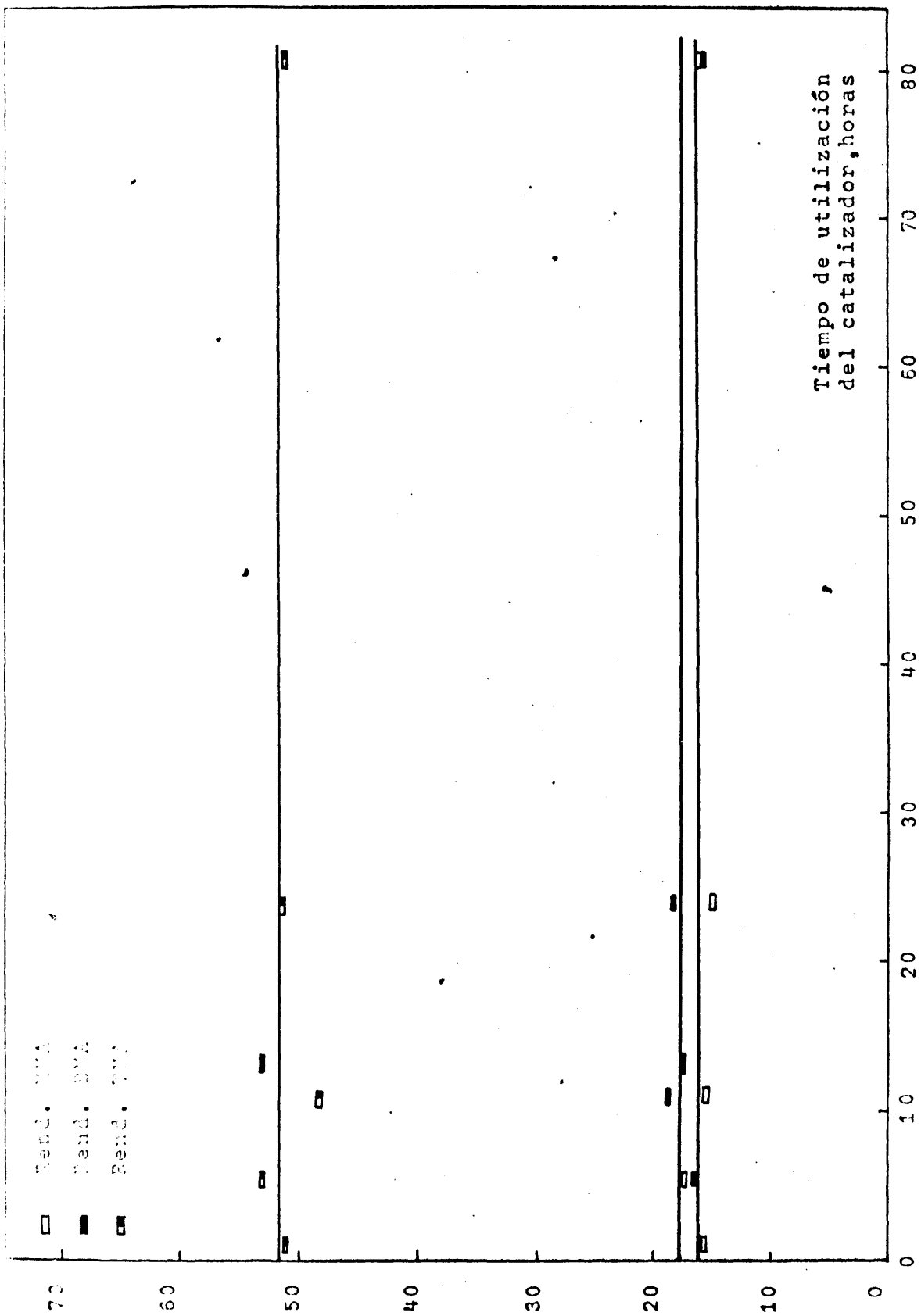


FIGURA 6.4 Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización

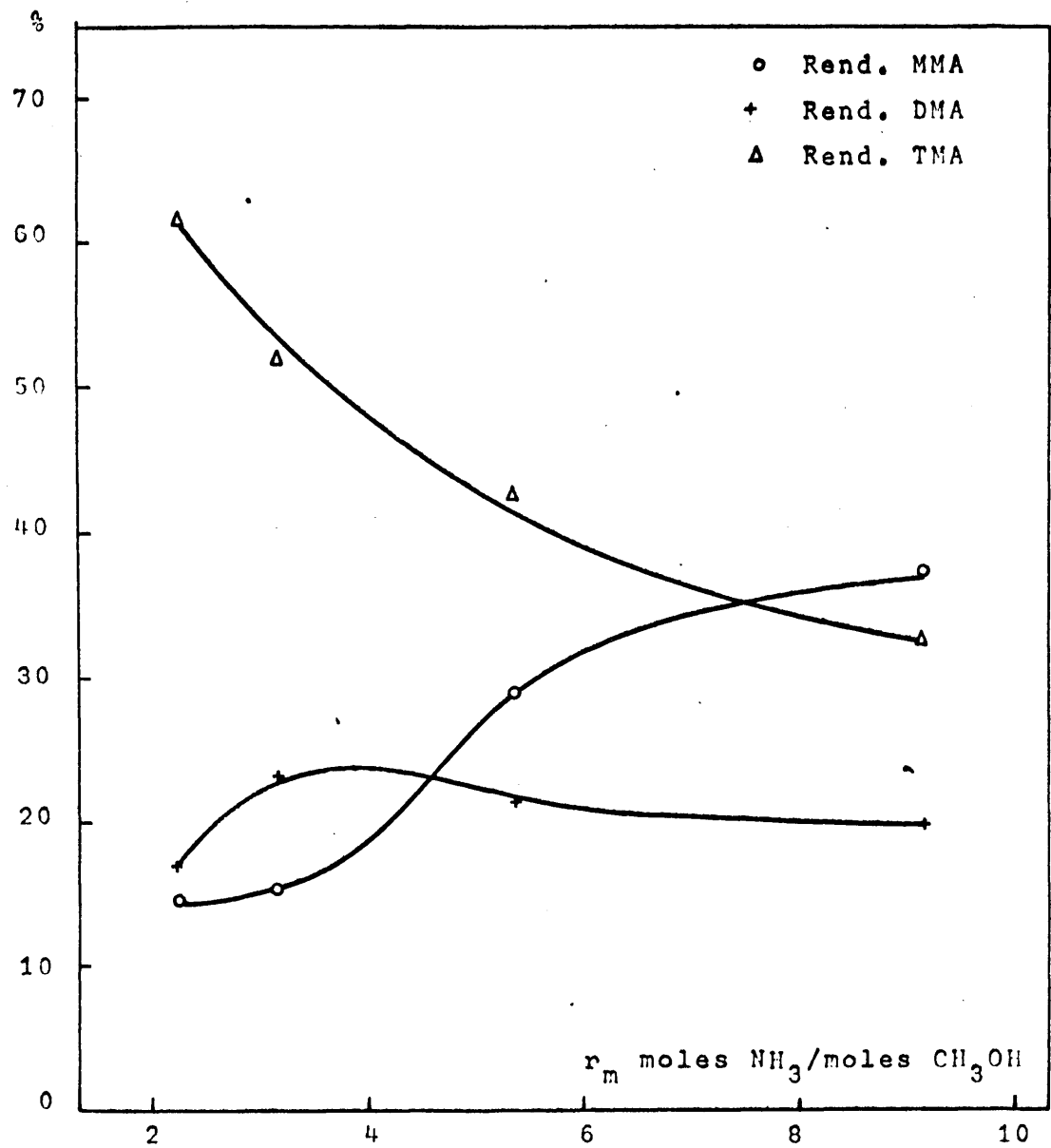


FIGURA 6.5 Influencia de la relación molar sobre los rendimientos de las tres aminas

así como que la relación estequiométrica para la obtención de la DMA exigiría una relación molar de reaccionantes 0,5 moles de amoniaco/moles de metanol, se ha elegido un intervalo de valores más amplio que el aconsejado por el estudio experimental. Los valores elegidos son 2,0; 3,0 y 5,0.

6.2.2 Experimentos cinéticos

La relación M/A se varió lo más ampliamente posible. Se emplearon cuatro masas de catalizador: la máxima, 100 gr., limitada por la capacidad del reactor y la mínima, 8,7 gr., necesaria para asegurar un reparto uniforme sobre la placa del reactor. El caudal de metanol alimentado (A) fue de 0,3 moles/hr. Los cuatro valores de M/A que así se obtenían, se complementaron con dos más, disminuyendo el caudal de metanol alimentado hasta 0,2 moles/hr, para el valor máximo de M y aumentándolo hasta 0,5 moles/hr, para su valor mínimo. Se consiguieron así 6 valores de la relación M/A comprendidos entre 17,4 y 500 gr. de catalizador/(mol de metanol/hr) a cada temperatura y relación molar.

Mediante los datos de los experimentos resumidos en las Tablas 5.7 a 5.11 se han representado las curvas de distribución de productos para las distintas condiciones de reacción en las Figuras 6.6 a 6.14. En cada una de ellas, la temperatura y la relación molar son constantes, representándose los rendimientos frente a la relación M/A.

6.2.2.1 Consideraciones sobre las curvas de distribución

Las curvas correspondientes a la MMA son continuamente crecientes en el intervalo de la relación M/A investigado.

Las curvas de la DMA presentan máximos únicamente para la relación molar 5,0 y solo a las temperaturas de 380 y 410°C, aunque siempre están poco definidos.

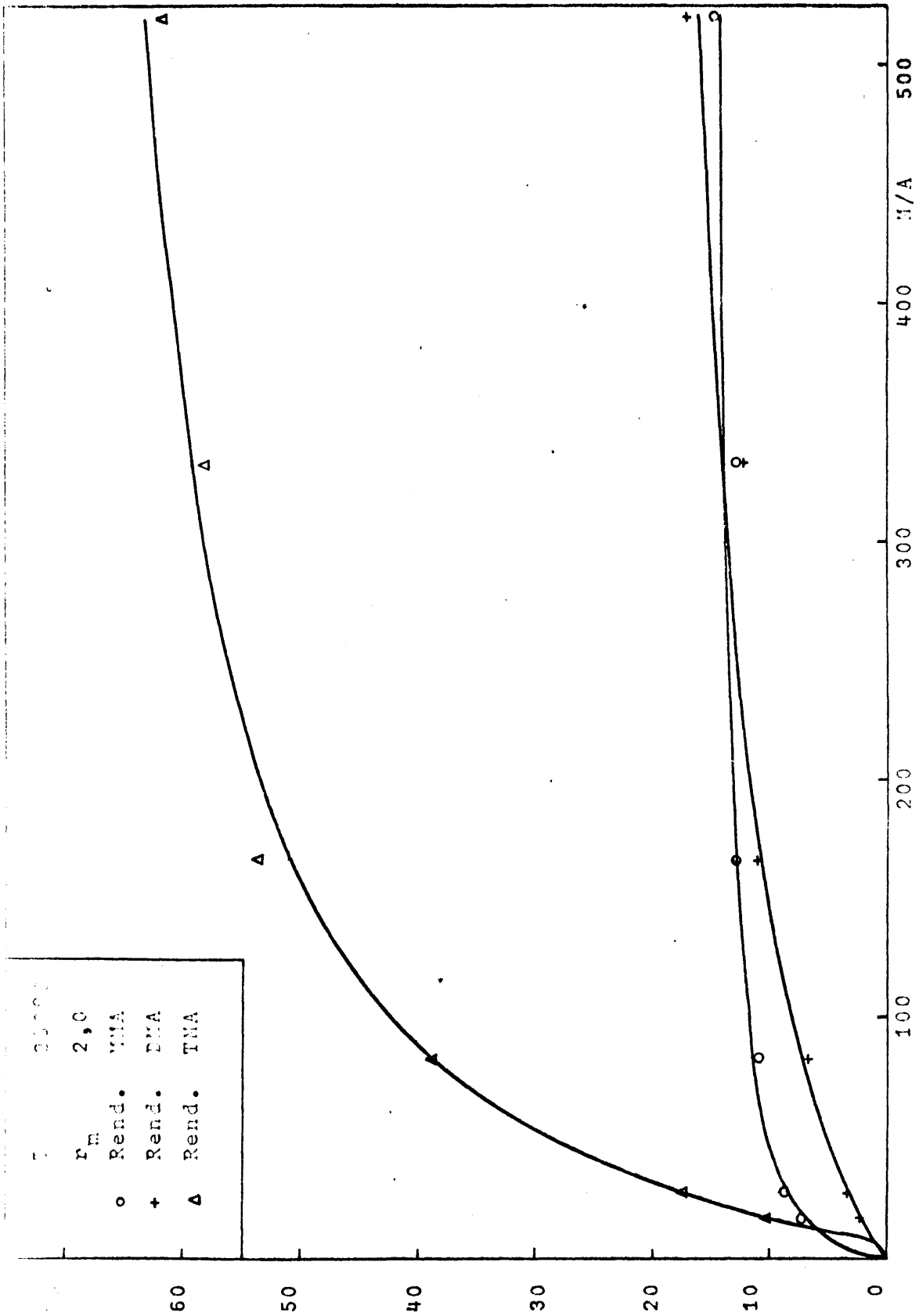


FIGURA 7. T_m vs. 1/A para los elementos citados (N^o 19, 34, 48, 56, 65 y 66)

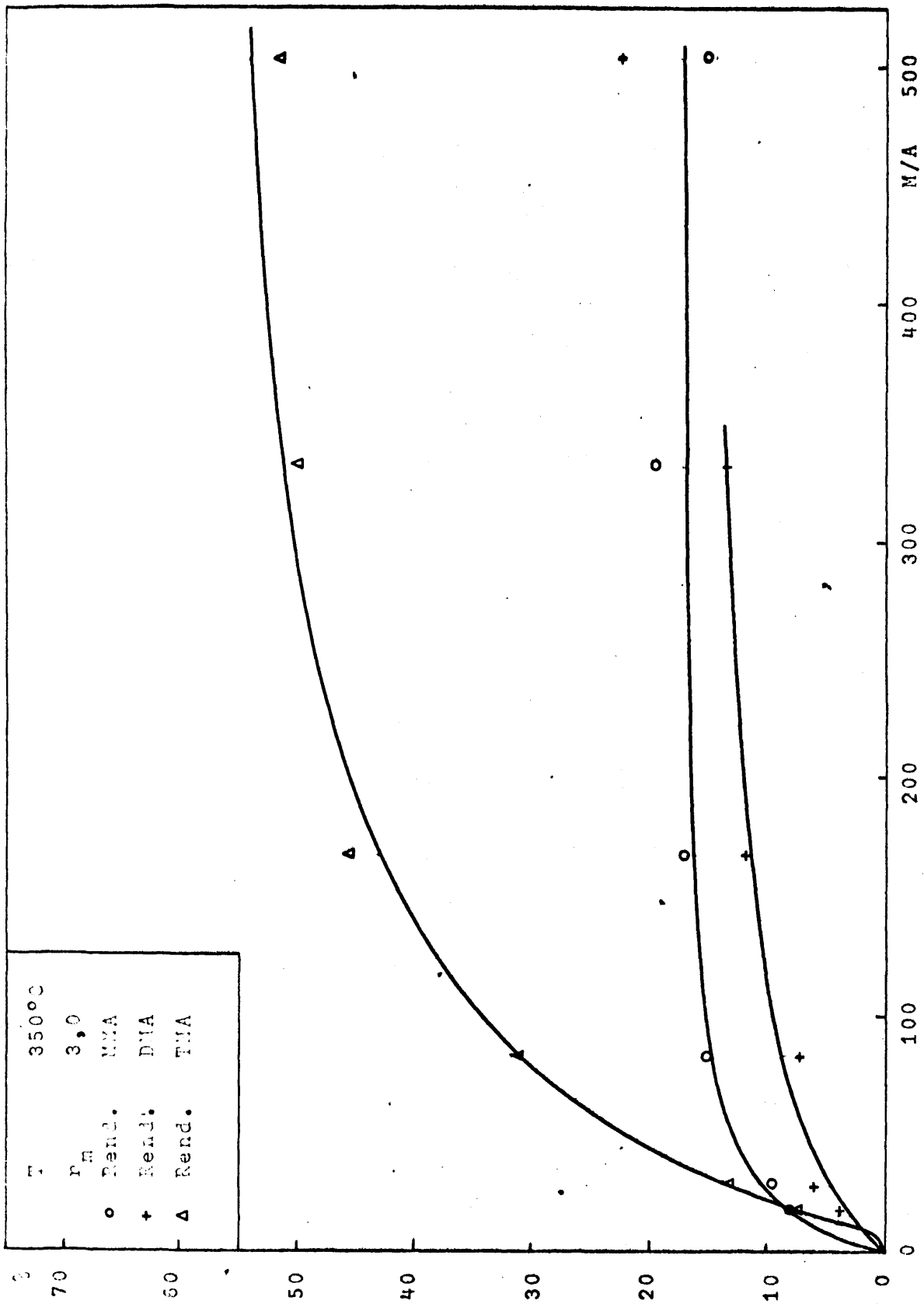


FIGURA 6.7 Experimentos cinéticos (N° 20, 24, 26, 57, 66 y 69)

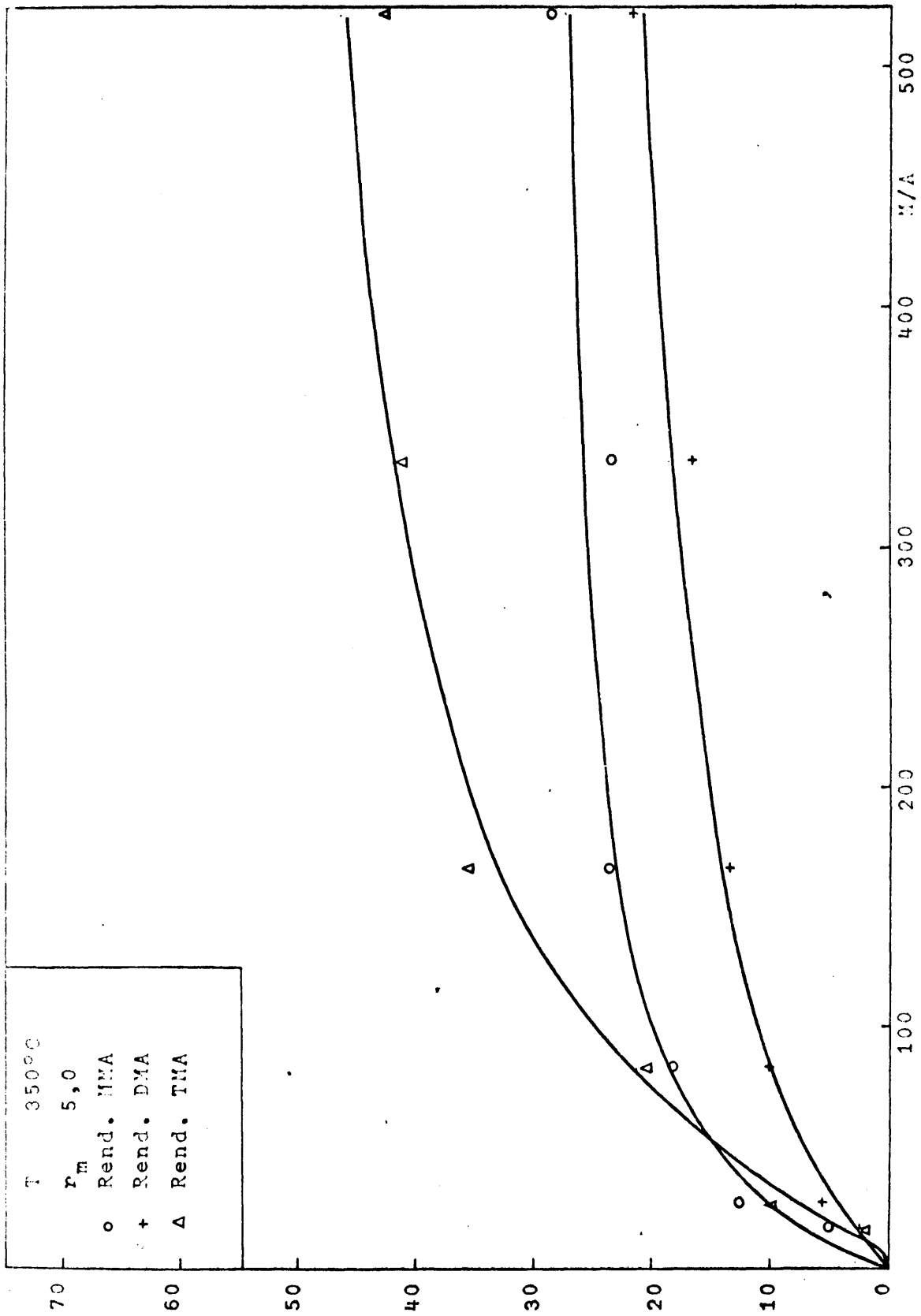


FIGURA 6.3 Experimentos cinéticos (Nº 21, 25, 49, 50, 57 y 70)

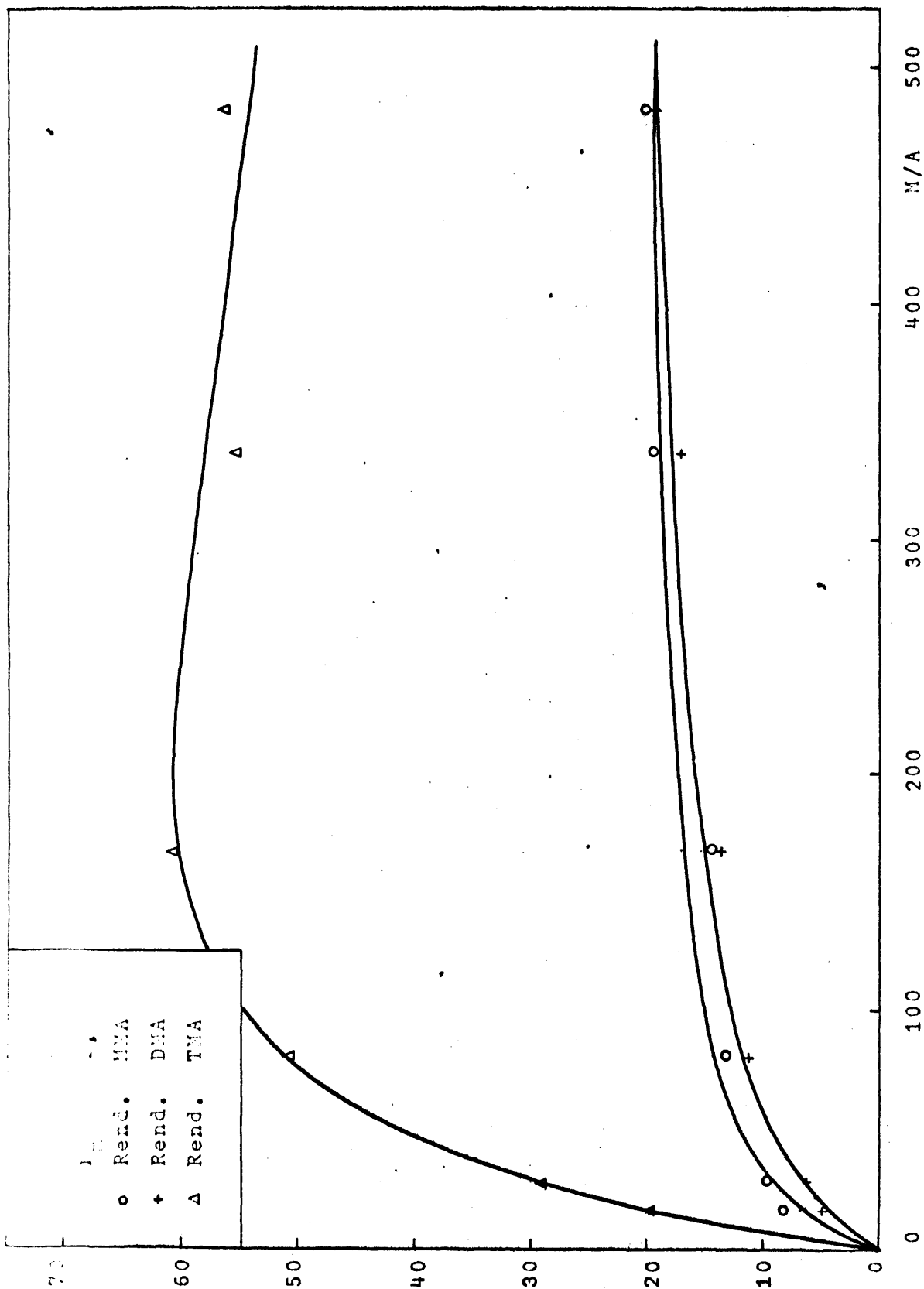


FIGURA 6.9 Experimentos cinéticos (Nº 26, 39, 50, 59, 71 y 74)

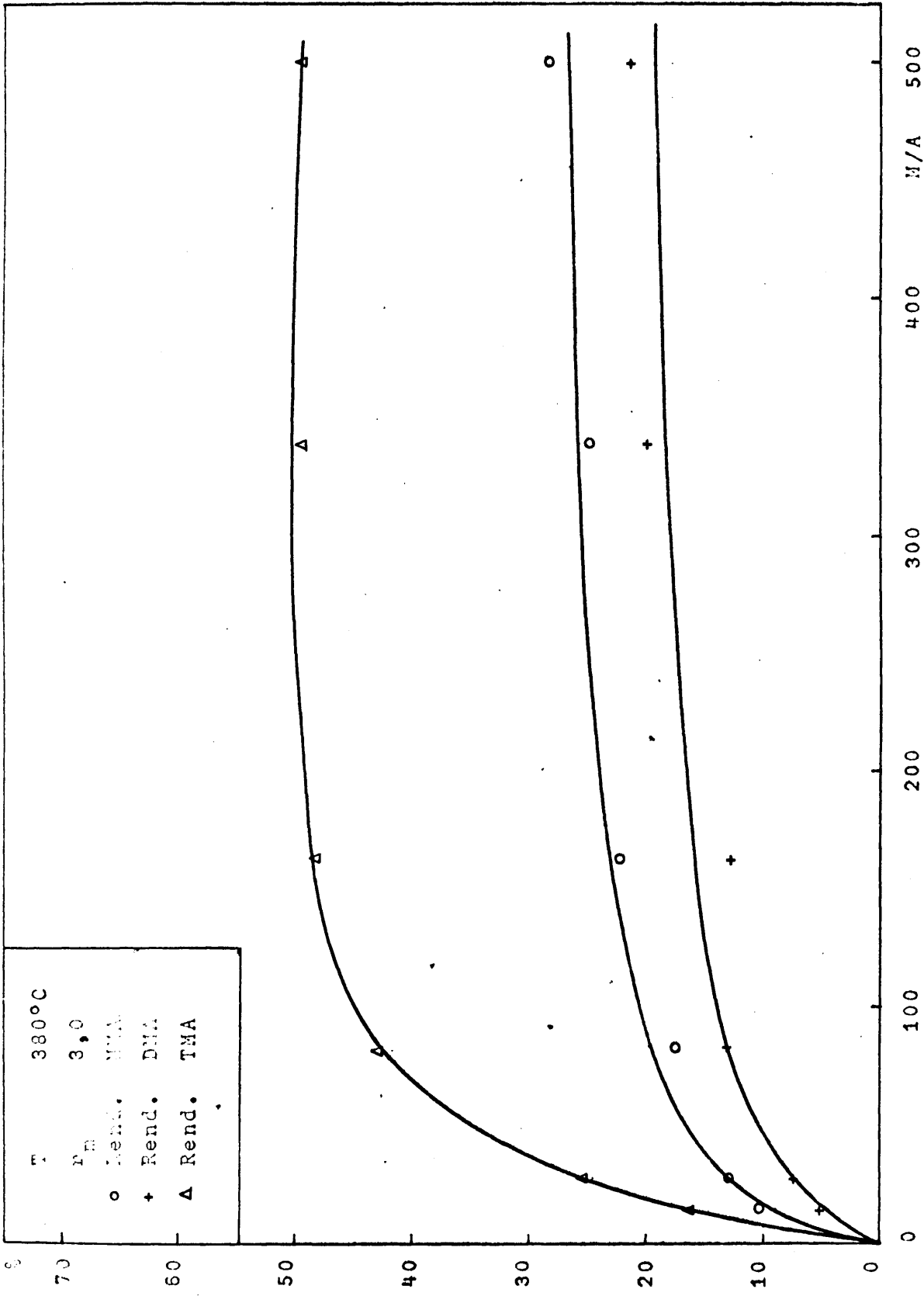


FIGURA 6.10 Experimentos cinéticos (Nº 37, 40, 51, 60, 72 y 75)

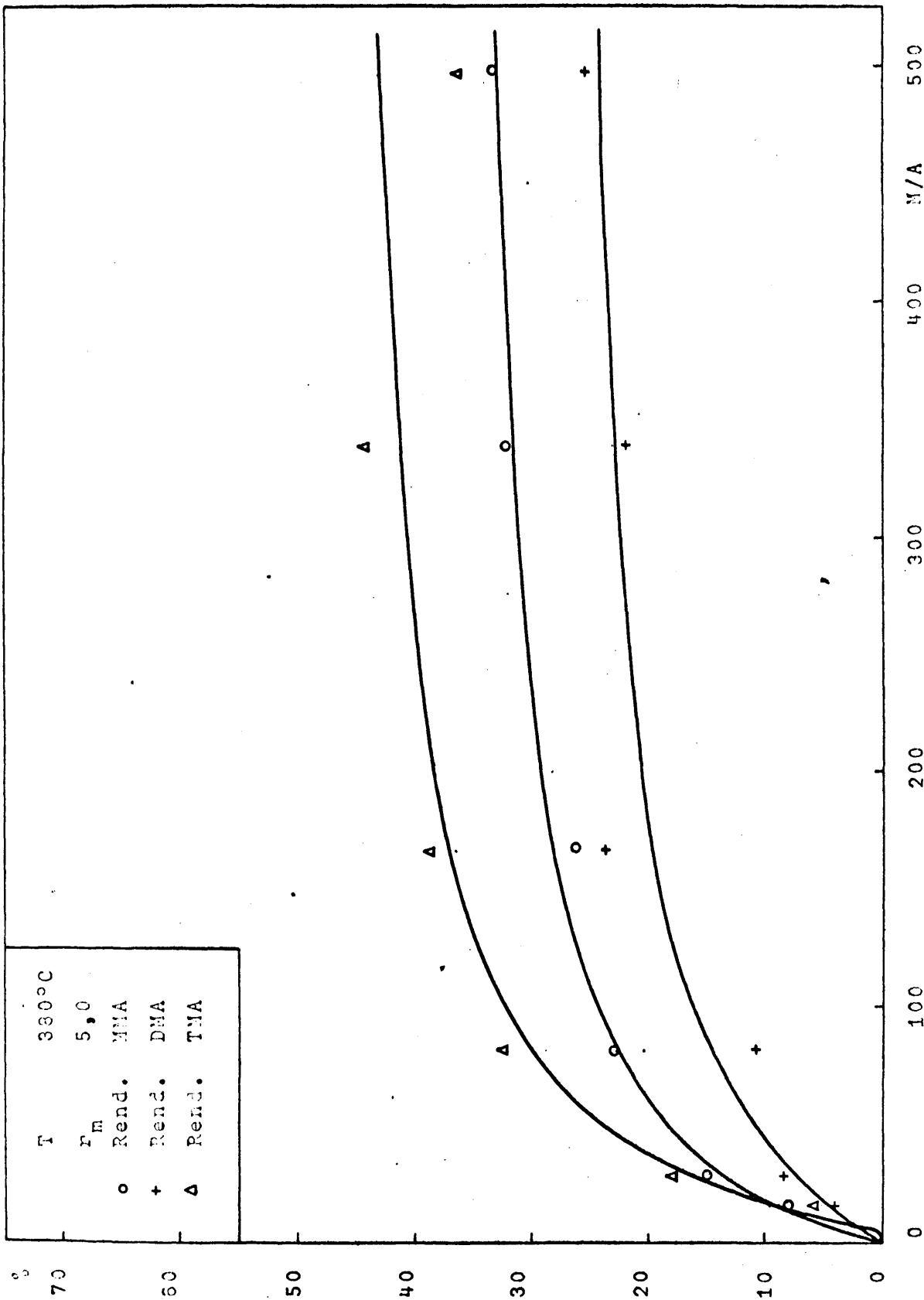


FIGURA 6.11 Experimentos previos (Nº 35, 41, 52, 61, 73 y 76)

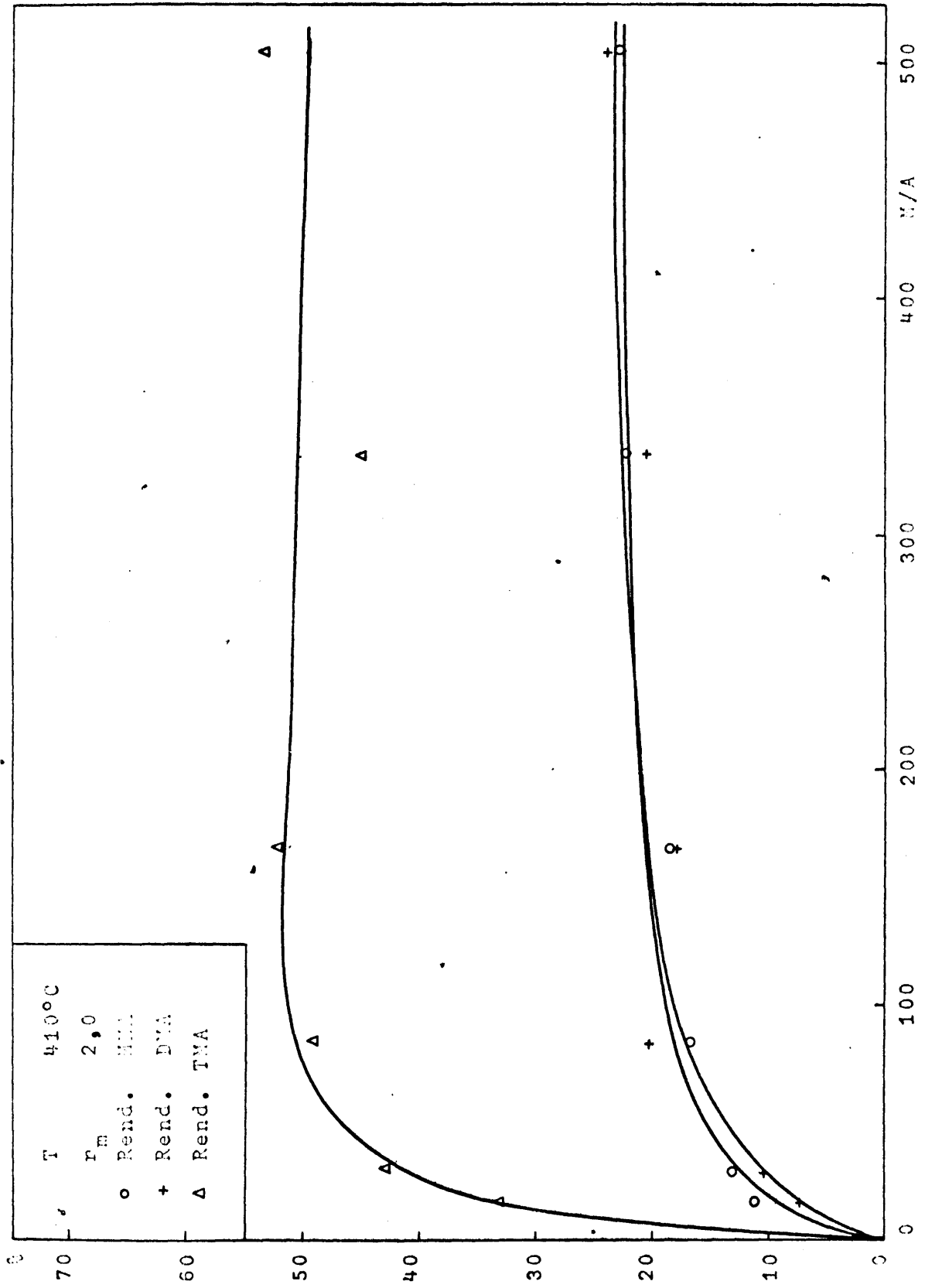


FIGURA 6.12 Experimentos previos (Nº 42, 45, 53, 52, 77 y 80)

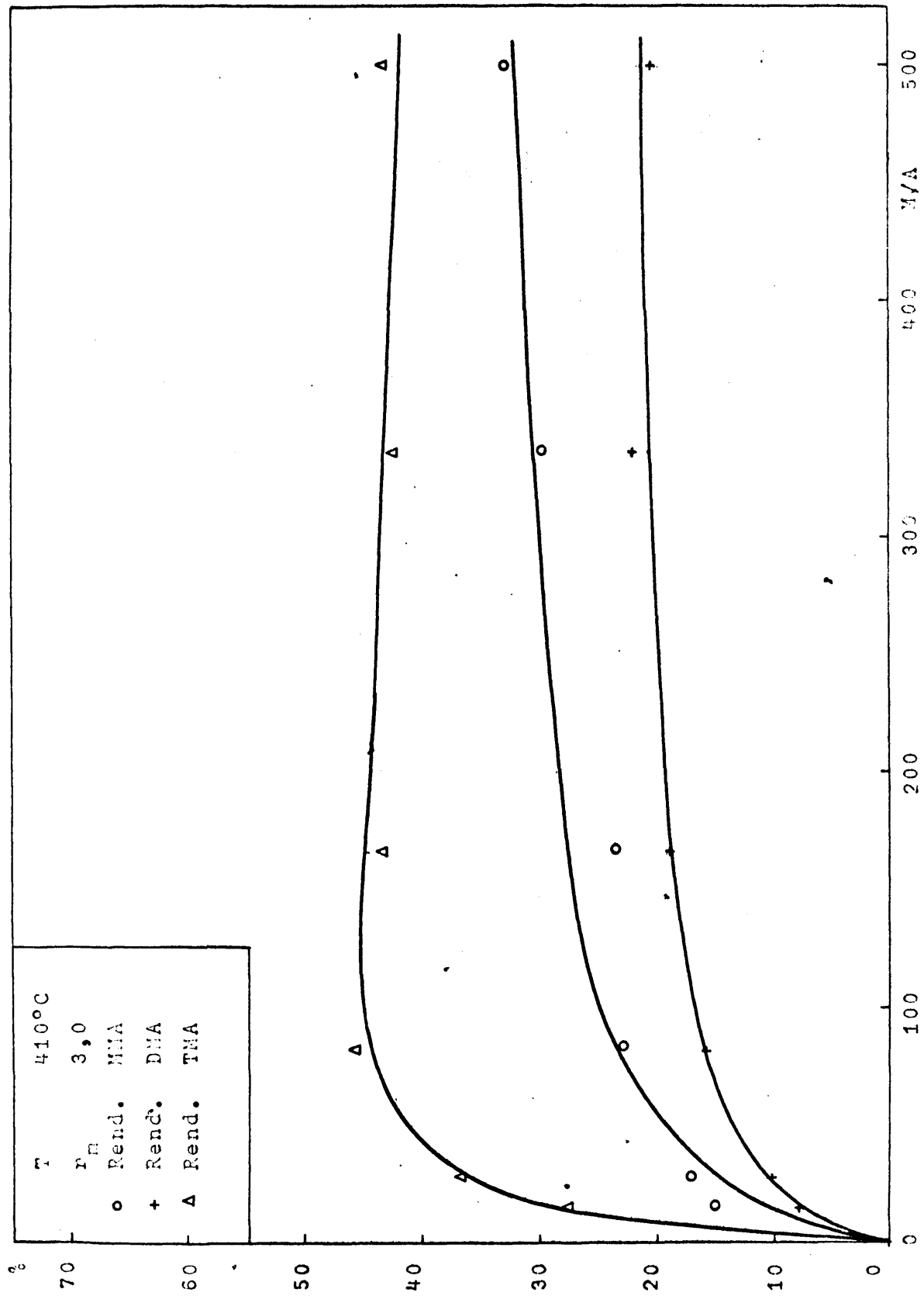


FIGURA 5.10 Experimentos cinéticos (Nº 43, 45, 54, 63, 78 y 81)

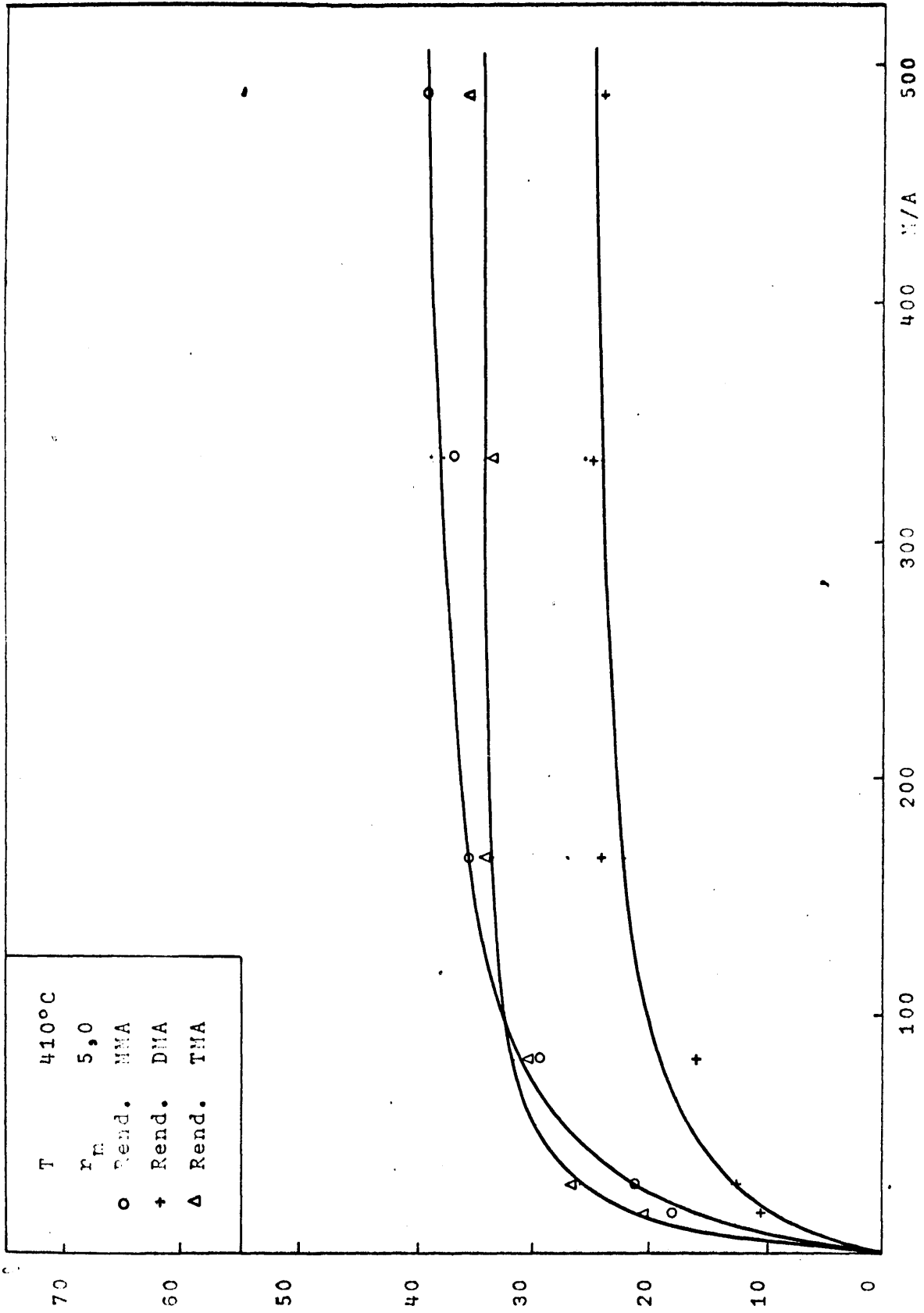


FIGURA 6.14 Experimentos cinéticos (Nº 44, 47, 55, 64, 79 y 82)

Las curvas de la TMA presentan máximos a temperaturas también elevadas y solamente para las relaciones molares más bajas (2,0 y 3,0). A la temperatura de 380°C y relación molar 3,0 el máximo no se aprecia con claridad.

Se observa que muchas de las curvas de distribución tienden a hacerse paralelas al eje de abscisas.

6.2.2.2 Consideraciones previas al estudio de la catalítisis heterogénea

Como consecuencia de una serie de ensayos realizados tanto en el reactor como en un cromatógrafo de gases y que se describen con detalle en el Apéndice 9.3.3, se pudieron establecer las siguientes conclusiones:

- a) La reacción de formación de aminas es catalítica.
- b) La formación de éter dimetílico, es también catalítica.
- c) El amoniaco y el agua se adsorben considerablemente sobre la superficie del catalizador a temperatura ambiente.
- d) A temperatura elevada se adsorben fuertemente todos los productos implicados en el proceso a excepción del éter dimetílico que, o no se adsorbe, o lo hace muy debilmente con respecto a los demás.

6.2.2.3 Interpretación cinética del proceso

Como quiera que el proceso que se estudia es catalítico, se basará su interpretación en la teoría de Langmuir-Hinshelwood. Según esta teoría, cada reacción individual del proceso se desarrolla por una serie escalonada de pasos (ver Apéndice 9.3.2). A partir de las velocidades de cada uno de los pasos de todas las reacciones posibles, se puede llegar a determinar

la velocidad con que transcurre la formación de cualquiera de las metilaminas.

6.2.2.3.1 Influencia de las etapas de transferencia de materia

Con la finalidad de estudiar la influencia de estas etapas se realizaron los experimentos números 23 a 33 cuyos resultados están resumidos en la Tabla 5.6. Dichos resultados se presentan en la Figura 6.15, en la que se han representado rendimientos frente a la razón M/A en una serie de experimentos realizados a este fin con distintas masas de catalizador. Puede apreciarse la coincidencia de los resultados sobre una curva única. Para abarcar un amplio margen de la razón M/A se emplearon cuatro masas de catalizador.

Por otra parte, se han representado en la Figura 6.16 los resultados correspondientes a tres experimentos (números 31, 32 y 33) en los que se ha variado el caudal de metanolalimentado (A) manteniendo constantes las demás condiciones.

En definitiva, en ambas series de experimentos se ha variado la velocidad de circulación de la mezcla reaccionante a través del lecho catalítico. Al variar la velocidad de circulación del gas sobre las partículas del catalizador se varía el espesor de la capa laminar que se forma sobre las mismas. Estas variaciones influirán sobre el coeficiente de transferencia, pero dado que no se han observado diferencias en los rendimientos obtenidos, se deduce que la influencia de estas etapas es despreciable, es decir, que las fuerzas impulsoras para el transporte de los distintos reaccionantes desde el seno del gas a la superficie del catalizador o de los productos desde ésta hasta el seno del gas, son nulas y por tanto las presiones parciales de los reaccionantes y productos en la interfase son iguales a los correspondientes valores en el seno de la masa gaseosa.

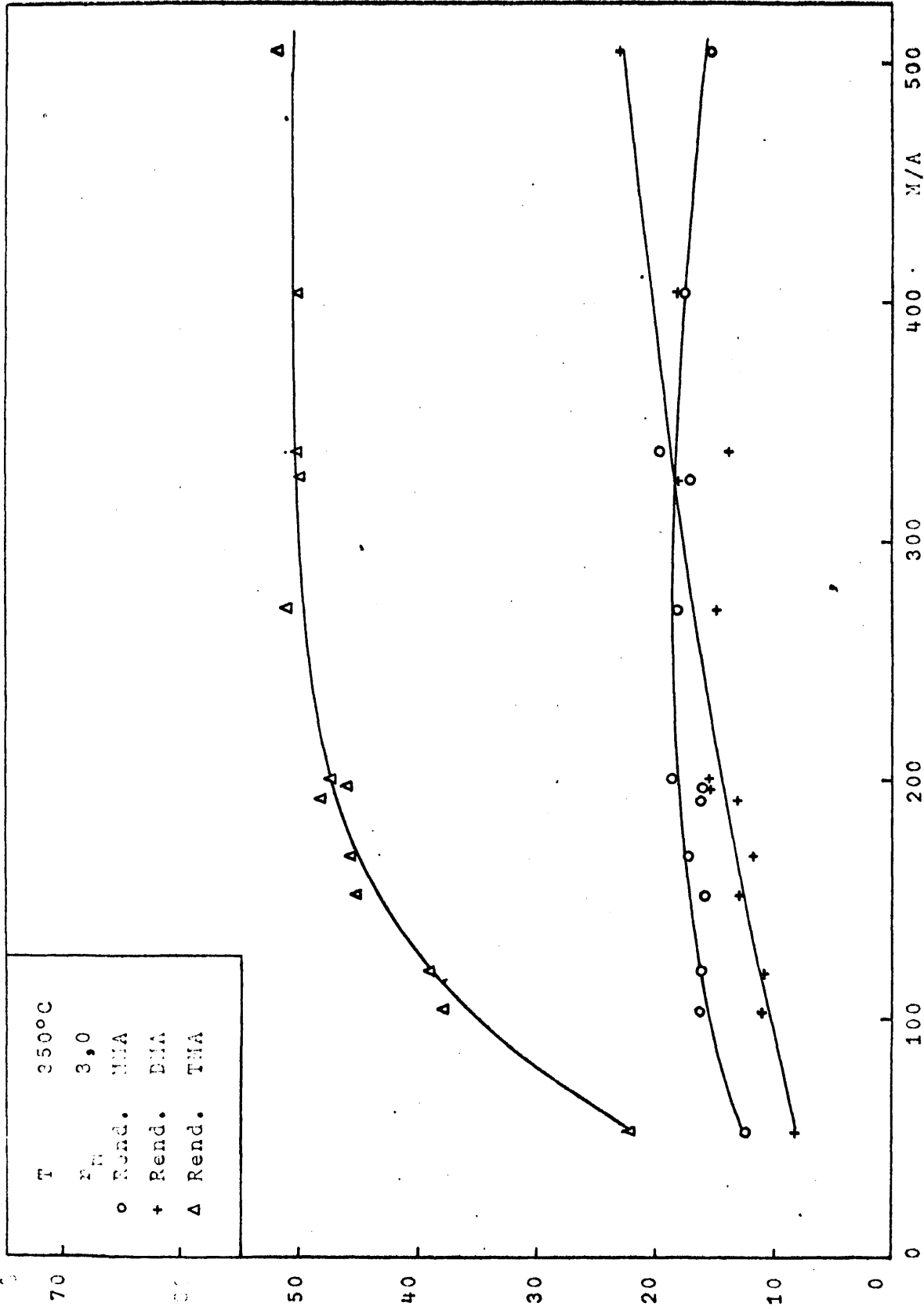


FIGURA 6.15 Influencia de las etapas de transferencia de materia.
Rendimiento frente a la relación M/A.

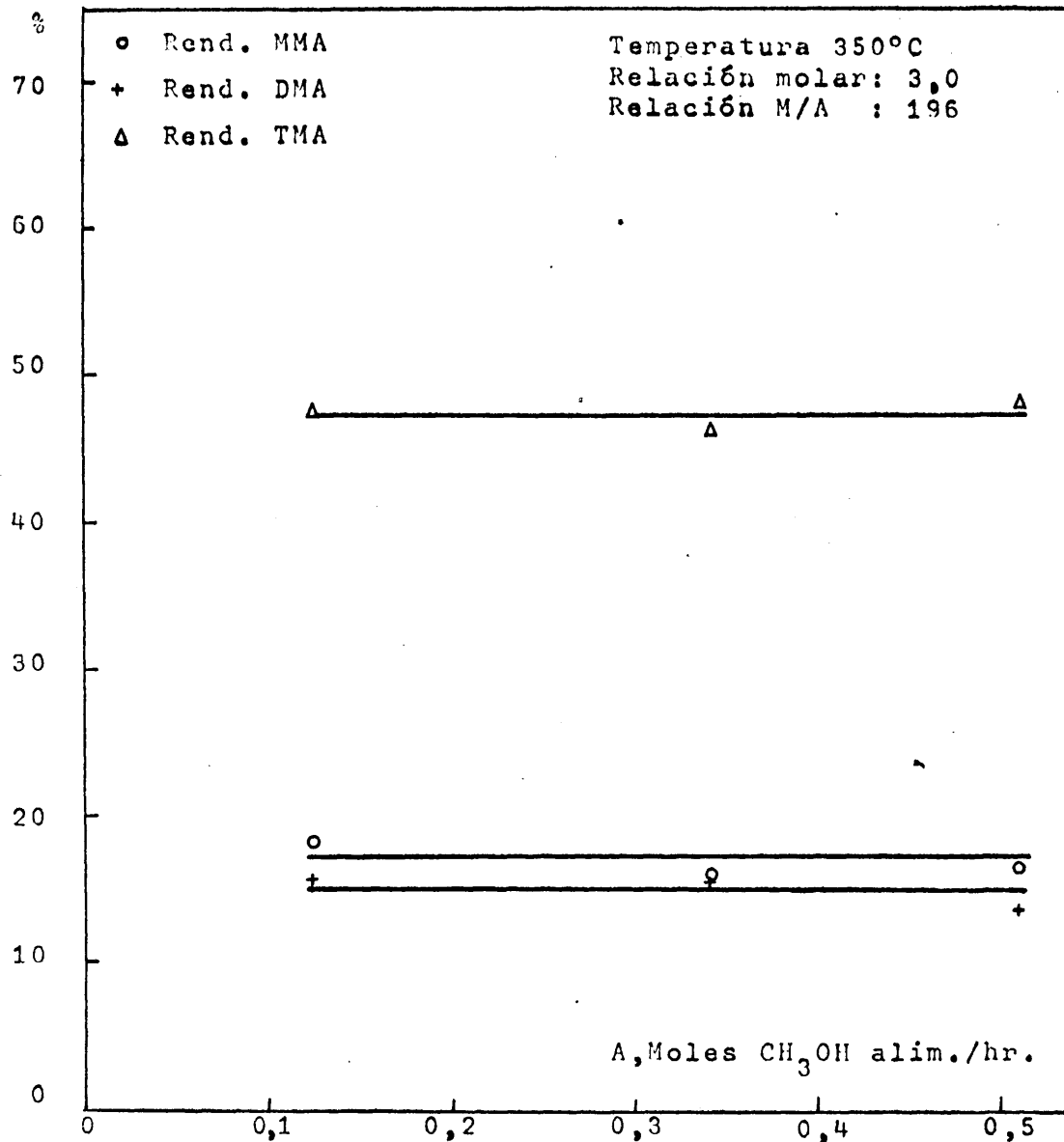
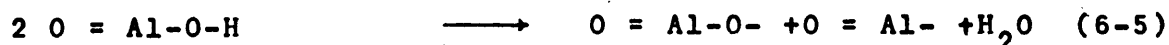
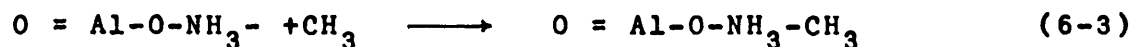
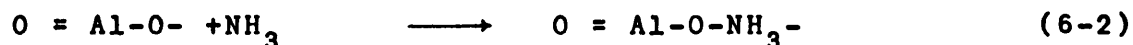
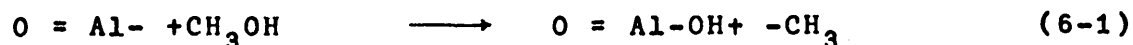


FIGURA 6.16 Influencia de las etapas de
 transferencia de materia.
 (Experimentos N° 31, 32 y 33)

6.2.2.3.2 Influencia de las etapas superficiales

Dadas las conclusiones a que se ha llegado en los experimentos previos al estudio cinético (apartado 6.2.2.2), resta como mecanismo más probable la reacción entre el amoníaco y el metanol adsorbidos ambos previamente sobre la superficie del catalizador. En efecto, descartada la reacción en fase homogénea y dadas las fuertes adsorciones de A y N sobre el catalizador, que por otra parte son de un orden muy semejante, lo más razonable es que ambos compuestos actúen del mismo modo, no siendo tampoco probable la reacción entre uno de ellos adsorbido sobre la superficie del catalizador y el otro en fase gaseosa.

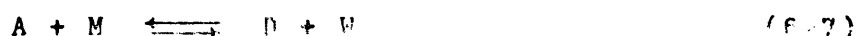
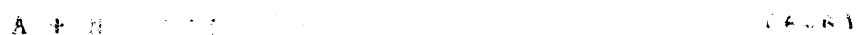
Cabría también la posibilidad de que la reacción tuviese lugar entre el amoníaco adsorbido y radicales libres $-CH_3$ que resultasen de la adsorción del metanol sobre el catalizador según el esquema siguiente:



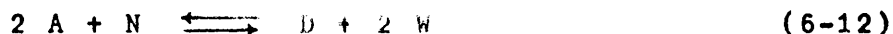
Este mecanismo se propone en un estudio teórico realizado por A. Krause (26) pero no se ha tenido en cuenta por no haber sido detectado el etano, producto que sería inmediato si existiesen radicales metilo libres.

Con el mecanismo indicado son de preveer expresiones demasiado complejas, así que se intentará simplificarlas mediante suposiciones razonables.

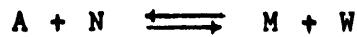
De todas las reacciones posibles en este proceso, (un total de 23 sin tener en cuenta las reacciones de descomposición de productos) se descartaron aquellas en las que figuraba el éter dimetilico por haberse comprobado que éste no se forma en presencia del catalizador utilizado. En principio se descartaron también aquellas reacciones en que participan más de dos moléculas reaccionantes por considerarlas menos probables sobre la superficie del catalizador. Por tanto, resultaban como más probables las reacciones siguientes:



Ahora bien, como quiera que se calcularon las variaciones de energías libres en función de la temperatura de todas las posibles reacciones, se llegó a la conclusión de que convenía incluir dos reacciones más, a pesar de que el orden aparente de las mismas es 3 y 4 respectivamente, pues la variación de la energía libre de las mismas es muy favorable. Estas reacciones adicionales son:



Aun considerando una única etapa controlante en cada reacción, resultaba evidente la complejidad del tratamiento de acuerdo con la teoría de Langmuir-Hinshelwood. En efecto, para la reacción 6-6, por ejemplo, se tendría:



Relaciones de equilibrio:

$$b_A = \frac{c_{A1}}{P_A c_1} \quad b_M = \frac{c_{M1}}{P_M c_1} \quad K_{S6} = \frac{c_{M1} c_{W1}}{c_{A1} c_{N1}}$$

$$b_N = \frac{c_{N1}}{P_N c_1} \quad b_W = \frac{c_{W1}}{P_W c_1} \quad K_6 = \frac{K_{S6} b_A b_N}{b_M b_W}$$

Controla la adsorción de A $A + 1 \rightleftharpoons A1$

$$r = \frac{L \cdot k_6 \left(P_A - \frac{P_M P_W}{K_6 P_N} \right)}{1 + \frac{P_M P_W}{P_N} \cdot \frac{b_A}{K_6} + b_{N P_N} + b_{M P_M} + b_{W P_W}} \quad (6-14)$$

Controla la adsorción de N $N + 1 \rightleftharpoons N1$

$$r = \frac{L \cdot k_6 \left(P_N - \frac{P_M P_W}{K_6 P_A} \right)}{1 + \frac{P_M P_W}{P_A} \cdot \frac{b_N}{K_6} + b_{A P_A} + b_{M P_M} + b_{W P_W}} \quad (6-15)$$

Controla la reacción química superficial $A1 + N1 \rightleftharpoons M1 + W1$

$$r = \frac{b_A b_N L \cdot k_6 \left(P_A P_N \frac{P_M P_N}{K_6} \right)}{(1 + b_{A P_A} + b_{N P_N} + b_{M P_M} + b_{W P_W})^2} \quad (6-16)$$

Controla la desorción de M $M + 1 \rightleftharpoons M1$

$$r = \frac{K_6 k_6 b_M L \left(\frac{P_A P_N}{P_W} - \frac{P_M}{K_6} \right)}{1 + b_{A P_A} + b_{N P_N} + b_{W P_W} + K_6 b_M \frac{P_A P_N}{P_W}} \quad (6-17)$$

Controla la desorción de W $W + 1 \rightleftharpoons W1$

$$r = \frac{K_6 k_6 b_W L \left(\frac{P_A P_N}{P_M} - \frac{P_W}{K_6} \right)}{1 + b_{A P_A} + b_{N P_N} + b_{M P_M} + K_6 b_W \frac{P_A P_N}{P_M}} \quad (6-18)$$

Las anteriores ecuaciones de velocidad de reacción son las individuales correspondientes a dicha reacción según controle cada una de las tres etapas superficiales. La velocidad neta de formación de cualquiera de las aminas se determina sumando algebraicamente las velocidades individuales de todas las reacciones posibles en que participe dicha amina.

En el estudio termodinámico se demuestra que puesto que participan seis reaccionantes, de los que solamente se pueden considerar tres como independientes, son necesarias al menos tres ecuaciones de reacción para que el sistema quede definido termodinamicamente. Con este mínimo de reacciones no hay ninguna garantía de que el proceso pueda quedar interpretado cinéticamente. Por ello se empezarán por considerar únicamente tres reacciones y si éstas no fuesen suficientes para interpretar las curvas de distribución de productos se irán añadiendo nuevas reacciones convenientemente elegidas entre las indicadas como probables (6-6 a 6-13).

Para deducir las ecuaciones de velocidad de cada una de las reacciones integrantes del sistema que se ensaye se ha de tener en cuenta que las ecuaciones de velocidad anteriormente deducidas (números 6-14 a 6-18) son únicamente las correspondientes a la reacción indicada suponiendo que se desarrolla se aisladamente. Pero como todas las demás reacciones posibles pueden desarrollarse simultáneamente habría que corregir dichas ecuaciones ya que al calcular la concentración de centros activos vacantes (c_1) se han de tener en cuenta los centros activos ocupados por todos los productos presentes aunque no participan en la reacción considerada. Por tanto, para cualquier sistema de reacciones que se ensaye se deberá obtener una expresión común para c_1 que ha de aplicarse en el cálculo de las velocidades de cada una de las reacciones del sistema. Además, a fin de simplificar y hacer posible el estudio de cada sistema de reacciones, se harán las siguientes restricciones:

1.- Se considerarán sistemas de por lo menos tres reacciones, habida cuenta de las razones termodinámicas indicadas.

2.- Solamente se supondrá controlante una de las etapas de las tres posibles en cada reacción individual.

3.- Puesto que las etapas de adsorción y desorción son comunes en muchos casos a varias de las reacciones consideradas si en una de las reacciones se supone una de las etapas controlante, se deberá suponer esta misma etapa también controlante en todas aquellas reacciones en que participe.

Los sistemas que en principio se pueden establecer con tres de las reacciones indicadas, 6-6 a 6-13, son:

SISTEMA	I	II	III	IV	V	VI	VII
	6-6	6-6	6-6	6-6	6-6	6-6	6-6
REACCIONES	6-7	6-7	6-7	6-9	6-9	6-9	6-12
	6-8	6-10	6-11	6-8	6-10	6-11	6-13

Se observará que en todos los sistemas que se proponen se ha incluido la reacción 6-6. Parece obligado admitir esta reacción por tener lugar entre los reaccionantes alimentados al reactor y parecer necesaria para justificar la formación de la MMA. De no producirse dicha reacción los productos deberían formarse mediante las reacciones 6-11 o 6-12 pues son las únicas en que se parte de los reaccionantes iniciales, y si se admiten estas reacciones como posibles con mayor razón lo será la reacción 6-6 en que participando las mismas reacciones es menor la molecularidad aparente de la reacción.

No se han tenido en cuenta los posibles sistemas resultantes de combinar las reacciones 6-12 y 6-13 por separado con las restantes de formación de DMA y TMA, pues no parece probable que estas tengan lugar independientemente dada su semejanza.

Sobre estos posibles sistemas de reacciones conviene hacer las siguientes consideraciones:

1.- Los sistemas II, III y IV implican una reacción entre metanol y una de las aminas, reacciones 6-7 o 6-8, pero no las tienen en cuenta simultáneamente, lo que parecería obligado, dada la semejanza entre ambas reacciones.

2.- Los sistemas V y VI implican reacciones entre las aminas y el amoníaco que no son reacciones de deshidratación, lo que no parece lógico dada la naturaleza del catalizador.

3.- Todas las reacciones incluidas en los sistemas I y VII son de deshidratación y por tanto parecen las más lógicas.

Decididos los sistemas de reacciones a ensayar (I y VII) y planteadas las ecuaciones de velocidad neta, después de hacer las simplificaciones indicadas, se procede de la misma forma en todos los casos para comprobar su ajuste a los datos experimentales. Se procura siempre expresar las ecuaciones

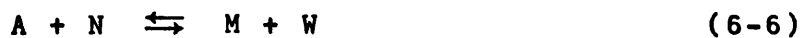
de velocidad neta de forma lineal, fácilmente representables. En las ecuaciones lineales solo pueden figurar dos constantes cinéticas si se desea poder determinar éstas representando los datos experimentales. En muchas de las ecuaciones de velocidad neta que resultan intervienen más de dos constantes, siendo necesario conocer algunas de ellas para poder determinar los restantes a partir de la recta resultante de la representación gráfica. En la mayoría de los casos se utilizan a tal fin los valores de las constantes de equilibrio calculados termodinámicamente.

También se podría haber atacado el problema planteando las ecuaciones de velocidad neta de formación de la MMA, DMA y TMA y de desaparición de alcohol metílico y determinando las velocidades netas de formación de todos los productos para distintos valores de la relación M/A calculados a partir de las curvas de distribución. Se deberán obtener valores únicos en función de la temperatura (siempre positivos) para las constantes de velocidad individual de los sistemas de ecuaciones resultantes de las relaciones entre éstas y las velocidades netas.

No se ha seguido este camino por ser muy complejos los sistemas de ecuaciones resultantes, y aún recurriendo a una calculadora electrónica eran muy dudosas las probabilidades de éxito.

Sistemas I y VII

En el sistema I las tres reacciones



tienen lugar en serie y si se tiene en cuenta que cada una de ellas es catalítica, heterogénea y reversible se obtendría como velocidad neta de formación de cada una de las aminas las ecuaciones que se indican en el Apéndice 9.3.2.2.1 según la eta-

pa que se considere controlante. En dicho Apéndice se demuestra que la única posibilidad viable para este sistema es que controle la reacción química superficial en las tres reacciones elementales.

El número de constantes que participan en cada una de las ecuaciones de velocidad así obtenidas, es suficientemente elevado para que resulte prácticamente imposible su transformación a forma lineal a fin de poder evaluarlas.

Como los denominadores de los segundos miembros de dichas ecuaciones son iguales, pueden eliminarse estableciendo las relaciones entre las velocidades netas de formación de las metilaminas. Las relaciones más útiles son:

$$\frac{R_D + R_T}{R_T} \quad (6-19) \quad \text{y} \quad \frac{R_M + R_D + R_T}{R_T} \quad (6-20)$$

que pueden expresarse en función de las presiones parciales de reaccionantes y productos (ecuaciones 9-10 y 9-11).

El sistema VII comprende las reacciones



es decir, según él, la formación de metilaminas tiene lugar simultánea y paralelamente. Operando como en el caso del sistema I se llega a la conclusión (Apéndice 9.3.2.2.2) de que solo son viables las dos posibilidades siguientes: Desorción de aminas controlante (ecuaciones 9-19, 9-20 y 9-21) y reacción química superficial controlante (ecuaciones 9-24, 9-25 y 9-26).

La comprobación de las ecuaciones deducidas en los tres casos se empieza por la temperatura más elevada para tener la seguridad de que no existe éter dimetílico entre los productos de reacción. Como se indica detalladamente en el Apéndice, la comprobación de las posibilidades viables en ambos sistemas, resultó negativa, por lo que se descartaron.

Como quiera que no se llegó a resultados satisfactorios con los sistemas propuestos (I a VII), en los que la TMA solo interviene en una reacción y teniendo en cuenta que si se introduce otra reacción se complicaba tanto el problema que resultaba difícil su comprobación, se decidió ensayar ecuaciones de velocidad más empíricas introduciendo hipótesis simplificativas razonables.

6.2.2.3.3 1ª hipótesis: c_1 constante

Esta simplificación conduce a ecuaciones de velocidad neta mucho más sencillas, pues equivale a suponer constante el denominador de los segundos miembros de las ecuaciones resultantes al considerar que cada reacción elemental está controlada unicamente por una de las etapas. Para cada reacción, resultan así cinco ecuaciones correspondientes a suponer controlante la reacción química superficial o la adsorción de cada uno de los cuatro compuestos que interviene en la reacción. Por ejemplo, las ecuaciones resultantes de la reacción 6-8 son las indicadas en la Tabla 9.11.

Es de hacer notar que el término entre paréntesis del segundo miembro de dichas ecuaciones representa la expresión del equilibrio químico (cuando la velocidad de reacción se anula), pero dichos términos son diferentes según la etapa que se suponga controlante en cada reacción elemental. En cualquier caso siempre que se alcance el equilibrio en una de estas reacciones, se anulará su velocidad; el término entre paréntesis se igualará a cero y resultará la expresión del equilibrio.

Sí se considera que las condiciones en que tiene lugar una de las reacciones son muy próximas a las de equilibrio, las variaciones de las presiones parciales de productos y reaccionantes serán siempre pequeñas, es decir, una pequeña disminución de las presiones de los productos supondrá un pequeño aumento de las presiones parciales de los reaccionantes y viceversa, por lo que las variaciones que puede experimentar el denominador del segundo miembro de dichas ecuaciones (es decir, el denominador de la expresión de c_1) han de ser pequeñas y además se compensarán entre sí.

La proximidad al equilibrio es evidente para valores de M/A elevados. Para valores inferiores de M/A la hipótesis de proximidad al equilibrio tampoco será demasiado errónea, pues en todo el intervalo ensayado de la razón aludida, por un lado, el rendimiento de TMA es siempre grande con respecto al de los restantes productos y por otro, el rendimiento de éter dimetílico es prácticamente nulo, circunstancias ambas que caracterizan al estado de equilibrio según se ha visto en el estudio termodinámico (Apartado 9.4). Únicamente para los valores de M/A muy pequeños, la hipótesis de proximidad al equilibrio sería más discutible, razón por la que si al tratar de comprobar las ecuaciones cinéticas que resultan con la hipótesis simplificativa de c_1 constante, no se ajustan estas a los datos experimentales para M/A muy bajos, sería explicable la discordancia.

No resulta necesario, como en la interpretación anterior, tener que recurrir a establecer relaciones entre las velocidades netas de reacción aunque naturalmente se llegaría a las mismas ecuaciones obtenidas para éstas.

Las ecuaciones de velocidades netas que se obtengan se comprobarán en primer lugar para la temperatura más elevada, 410°C , y para la formación de la TMA pues por ser el producto final de las reacciones en serie, intervendrá en menor número de reacciones que las otras metilaminas.

Cuando operando de tal modo la comprobación para la TMA resulte satisfactoria a la temperatura más elevada, se comprobarán las ecuaciones de velocidad neta de formación de las restantes metilaminas a la misma temperatura y luego las aludidas ecuaciones de todas ellas a la temperatura más baja.

Formación de la TMA

En los sistemas anteriores (I a VII) (con tres reacciones elementales) la formación de la TMA se justifica mediante una sola reacción. En estos siete sistemas, la TMA se forma por cuatro reacciones diferentes (reacciones 6-8, 6-10, 6-11 y 6-13). Las ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA que resultan (puede controlar por su lentitud cualquiera de las etapas superficiales, pero como siempre, solo se considera la posibilidad de que controle exclusivamente una de ellas), se indican en la Tabla 9.11 a 9.14 del Apéndice 9.3.2.2.3 en su forma lineal. Al representar graficamente los datos experimentales de acuerdo con ellas solamente resultó satisfactoria la ecuación

$$\frac{R_T}{P_A P_D} = k_6 - \frac{k_6}{K_6} \frac{P_T P_W}{P_A P_D} \quad (9-31)$$

correspondiente a la reacción 6-8 cuando controla la reacción química superficial. En este caso los datos experimentales, cuando correspondían a valores elevados de la relación M/A, se alinearon sobre una recta, no influyendo la relación molar. A valores bajos de dicha relación se obtienen 3 rectas paralelas (una para cada relación molar) cuya pendiente difiere sensiblemente de la primera. La pendiente de la recta, k_6/K_6 , conduce, para valores elevados de M/A, a un valor de K_6 igual a 220,4 del mismo orden de magnitud que el calculado termodinámicamente, 282.

Se han deducido también ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA considerando que ésta pudiera formarse por dos reacciones elementales. Puesto que son unicamente cua-

tro las reacciones elementales probables en que interviene este compuesto (6-8, 6-10, 6-11 y 6-13), las combinaciones que pueden formarse tomándolas por parejas son seis.

En la Tabla 9.15 del Apéndice 9.3.2.2.3 se indican las ecuaciones de velocidad neta de formación de la TMA en su forma lineal, correspondientes a los seis casos posibles, a las que se ha llegado utilizando los valores de las constantes de equilibrio por ser más de dos las constantes cinéticas y de equilibrio que en ellas figuran.

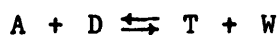
El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones obtenidas en este caso fue siempre deficiente, por lo que se desechó esta posibilidad.

Si se admitiese la formación de TMA por tres reacciones elementales con las repetidas cuatro más probables, solamente cabrían cuatro posibilidades. Las ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA correspondientes a ellas tendrían todas seis constantes. Aún utilizando las constantes de equilibrio, se reducirían a tres. Al resultar imposible su transformación lineal, se desiste por tanto de su comprobación. Incluso en el caso de obtener con ellas resultados satisfactorios, las ecuaciones finales serían demasiado complicadas para ser útiles.

Lo mismo sucedería si se considerase que las cuatro reacciones probables en que interviene la TMA participan en su formación. Ahora las constantes serían ocho reducibles a cuatro mediante los datos termodinámicos que tampoco conducirían a resultados aprovechables.

Formación de la DMA

Solamente se han obtenido resultados satisfactorios para explicar la formación de la TMA mediante la reacción

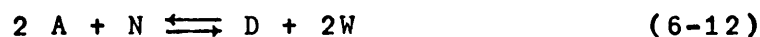


(6-8)

en el supuesto de que la misma es reversible, que el valor de c_1 es constante y que la etapa controlante es la correspondiente a la reacción química superficial.

Es pues necesario admitir esta reacción al tratar de explicar la formación de la DMA pero puesto que por ella se consume este producto, resulta indispensable otra reacción de formación de DMA, reacción en la que por semejanza con la (9-31) también se supondrá controlante la reacción química superficial.

Se pueden considerar los siguientes grupos de reacciones:



Dejan de considerarse las restantes reacciones en que participa la DMA puesto que en ellas también interviene la TMA y no han sido necesarias para explicar la formación de esta última.

Parece más lógico el primer grupo de reacciones, pues implica dos reacciones de deshidratación, sin embargo se han probado el 1° y el 2° de la forma habitual.

En el Apéndice 9.3.2.2.3 se indican las dos ecuaciones de velocidad neta de formación de DMA que corresponden a estas dos posibilidades (ecuaciones 9-56 y 9-57). En ninguno de los dos casos se han podido explicar los resultados experimentales.

El sistema formado por las tres reacciones para explicar la formación de DMA no se ha probado por no ser posible su transformación lineal.

Conclusión: Esta hipótesis no es válida para la interpretación de los datos cinéticos.

6.2.2.3.4 2ª hipótesis: Reacciones elementales irreversibles.

Cuando los productos de una determinada reacción se eliminan a medida que se forman, bien por participar en otras reacciones simultáneas más probables que la reacción inversa de aquella, o por otra causa, se puede considerar dicha reacción irreversible, es decir que la reacción inversa es despreciable frente a la directa. Si son varias las reacciones simultáneas posibles se podría concluir que algunas de ellas pudieran ser, según el razonamiento anterior, irreversibles.

En un proceso como el de la obtención de metilaminas es lógico pensar que algunas de las reacciones posibles presentan esta característica. Esta hipótesis traería consigo una simplificación apreciable en el tratamiento matemático de dicho proceso, pues implica que cuando controla una sola etapa superficial el numerador del segundo miembro de las ecuaciones de velocidad individual, (ya indicadas en el tratamiento general) solamente tiene un término, el minuendo. Se seguirá manteniendo la igualdad entre los denominadores correspondientes a los segundos miembros de dichas ecuaciones.

Ahora bien, ante la imposibilidad de discernir qué reacciones, de entre las probables, deben considerarse irreversibles se supondrá que lo son todas las reacciones elementales.

Los sistemas I a VII considerados en el tratamiento general, todos con tres reacciones, no bastarían para explicar la formación de la TMA pues con una reacción irreversible no

se justifica el que algunas de las curvas de distribución de dicho producto presenten un máximo, señal evidente de que ésta se forma por una reacción y desaparece por otra. Por otra parte, si se admitiese la formación de la TMA por tres o más reacciones, no se podría llegar a una ecuación lineal ya que intervendrían tres o más constantes en las relaciones entre velocidades netas de formación deducidas, sin posibilidad de eliminar ninguna.

Si a los anteriores sistemas I y VII (únicos de los estudiados en que las tres reacciones son de deshidratación y por tanto más probables) añadimos una reacción en que participe la TMA y suponga la desaparición de dicho compuesto, se tendrían únicamente dos posibilidades en cada sistema como se justifica en el Apéndice 9.3.2.2.4 en el que se reseñan las relaciones entre velocidades netas, utilizadas en la comprobación de la hipótesis en estudio (Tabla 9.16).

La comparación de los datos experimentales con las ecuaciones representativas de las relaciones entre velocidades netas deducidas en los cuatro casos posibles fue poco satisfactoria. Aunque pueden surgir otras posibilidades al admitir más de una reacción en la formación de las otras aminas, que naturalmente influirían en las razones de velocidades netas en que se basa la comprobación, las cuatro ecuaciones comprobadas permiten afirmar que tampoco con las reacciones adicionales se tendría éxito, dada la complejidad de las expresiones resultantes.

Conclusión: Tampoco esta hipótesis ayuda a interpretar los resultados experimentales.

6.2.2.3.5 3ª hipótesis: c_1 constante y reacciones elementales irreversibles.

Aunque los supuestos de esta tercera hipótesis son antitéticos, pues la proximidad al equilibrio (condición para la constancia de c_1) es señal evidente de reversibilidad, se

plantea ésta a modo de método empírico dada la gran simplificación que se introduce en las ecuaciones de velocidad neta de formación de metilaminas.

Se ha observado al comparar muchas de las ecuaciones de velocidad neta de formación de aminas con los datos experimentales, que los puntos representativos de estos se alinean según dos rectas; un tramo abarca los más bajos valores de la relación M/A y corresponde el otro a los valores más elevados de dicha razón (veáanse por ejemplo las consideraciones hechas en el Apartado 6.2.2.3.3). Podría interpretarse esta circunstancia si la reacción tuviera lugar por dos mecanismos diferentes. En principio parece lógico que para pequeños valores de la relación M/A, cuando se está lejos del equilibrio, las reacciones puedan considerarse como irreversibles; para valores elevados de dicha relación se tiende al equilibrio y por ello podría admitirse la constancia de c_1 . Estas posibilidades han sido estudiadas anteriormente por separado y se descartaron. Se trata ahora de unificar ambas hipótesis a pesar de que sean en principio contradictorias pues con ello se llega a ecuaciones de velocidad neta de formación de aminas muy sencillas de fácil y más elástica comparación con los datos experimentales.

En esta hipótesis se comprueba en primer lugar la TMA a la temperatura más elevada (por las razones ya indicadas en el Apartado 6.2.2.3.3) continuando ésta a las restantes temperaturas. Caso de obtener resultados satisfactorios se proseguiría con la comprobación de las ecuaciones deducidas para las otras dos aminas.

Formación de TMA

Como en la hipótesis anterior, para explicar la formación de la TMA se considerarán los posibles sistemas resultantes de tomar las reacciones probables dos a dos. En la Tabla 9.15 del Apéndice se indican las seis parejas de reacciones que así resultan.

Las ecuaciones de velocidad de la reacción elemental



son:

Si controla la reacción química superficial

$$r_6 = \frac{k_6 (P_A P_N - P_M P_W / K_6)}{(1 + b_A P_A + b_N P_N + b_M P_M + b_D P_D + b_T P_T + b_W P_W)^2} \quad (6-21)$$

y si controla una de las posibles etapas de adsorción o de desorción, por ejemplo, la adsorción de A o la desorción de M

$$r_6 = \frac{k_6 [P_A - P_M P_W / (P_N K_6)]}{1 + K P_M P_W / P_N + b_N P_N + b_M P_M + b_D P_D + b_T P_T + b_W P_W} \quad (6-22)$$

$$r_6 = \frac{k_6 (P_A P_N / P_W - P_M / K_6)}{1 + b_A P_A + b_N P_N + K P_A P_N / P_W + b_D P_D + b_T P_T + b_W P_W}$$

admitiendo ahora que el denominador de dichas expresiones es constante (primer supuesto) y que la velocidad de reacción inversa es despreciable frente a la de la directa (segundo supuesto) se llega a las expresiones siguientes para las velocidades individuales de reacción

Reacción química superficial controlante

$$r_6 = k' P_A P_N$$

Adsorción de A controlante

$$r_6 = k'' P_A \quad (6-23)$$

Desorción de M controlante

$$r_6 = k''' (P_A P_N / P_W)$$

Puede apreciarse la simplicidad de las ecuaciones de velocidad individual para la reacción tomada como ejemplo. Al aplicar las anteriores simplificaciones a cualquier otra

reacción que figure en el sistema deducido se obtendrían ecuaciones semejantes. Esta simplicidad se dará también, naturalmente, en las expresiones de velocidad neta de formación de las metilaminas.

En primer lugar se considerarán las ecuaciones resultantes de suponer controlante en todas las reacciones la etapa de reacción química superficial. Puesto que las reacciones se consideran irreversibles y además en cada pareja de reacciones debe figurar una reacción de formación y otra de desaparición de TMA, se comprende que las seis parejas aludidas conduzcan a doce casos posibles. Pudiera parecer arbitrario el que una misma reacción al suponerla irreversible la consideremos factible en ambas direcciones cuando la variación de energía libre indique la probabilidad de que se desarrolle en una sola dirección; ha de tenerse en cuenta que por tratarse de un sistema de reacciones simultáneas tan complejo no debe descartarse tal posibilidad.

Las ecuaciones de velocidad neta de formación que se obtienen en los doce casos indicados se resúmen en la Tabla 9.17. Al comprobar el ajuste de las mismas a los datos experimentales no se obtuvieron resultados satisfactorios, por lo que se descarta la posibilidad de que controlen las reacciones químicas superficiales dentro de esta tercera hipótesis.

Si se supone controlante la adsorción de uno de los reaccionantes que intervienen en cada reacción se llega a catorce ecuaciones diferentes de velocidad neta de formación de TMA cuando se parte de las seis parejas anteriores. Estas ecuaciones resultan de combinar dos a dos las cuatro reacciones probables considerando en cada pareja resultante una reacción de formación y otra de consumo de TMA o viceversa y admitiendo a su vez en cada uno de los casos resultantes la posibilidad de que controlen las etapas de adsorción de uno u otro de los reaccionantes implicados en cada reacción. Deberían resultar de esta forma 42 posibles ecuaciones de velocidad neta

de formación de TMA; se reducen a 14 por coincidir alguna de las ecuaciones. En la Tabla 9.18 se resumen dichas ecuaciones en su forma lineal y se señalan los casos posibles a que corresponde cada ecuación.

La concordancia con los datos experimentales solamente ha sido aceptable en el caso de la ecuación

$$\frac{R_T}{P_N} = k - k' \frac{P_T}{P_N} \quad (9-83)$$

que corresponde a los casos siguientes:

Sistema parcial	c	e	f
Reacción de formación de TMA	6-13	6-13	6-13
Reacción de desaparición de TMA	6-8	6-10	6-11

es decir, que la TMA se formaría siempre por la reacción 6-13 controlando la adsorción de N y desaparecería por una de las otras tres reacciones en las que controlaría la adsorción de la TMA. A estos sistemas se les denominará en adelante con los números 1, 2 y 3 respectivamente.

Extendida la anterior comprobación a las temperaturas de 380 y 350°C resultó también satisfactoria. Las mayores divergencias entre los datos experimentales y las rectas representativas de la ecuación anterior corresponden a la temperatura inferior. Prescindiendo de los datos correspondientes a los valores más bajos de la relación M/A (solo dos puntos para cada relación molar a la temperatura de 350°C), el ajuste era aceptable.

La ecuación de velocidad neta de formación de TMA obtenida

$$R_T = k p_N - k' p_T \quad (6-24)$$

que como se acaba de explicar se ajusta bastante aceptablemente a los datos experimentales, puede referirse también a más de dos reacciones en que intervenga la TMA, siempre que las reacciones añadidas a los sistemas parciales 1, 2 y 3 presenten unas ecuaciones de velocidad individual de forma análoga a cualquiera de las correspondientes a las dos reacciones a que se refería la ecuación de velocidad neta deducida. Es decir, cualquier reacción que se añade a las dos originales deberá producirse por el mismo mecanismo que éstas. En tal caso las constantes de la ecuación de velocidad neta resultantes (k y k') serían la suma algébrica de las constantes correspondientes a las ecuaciones de velocidad individual.

Los 10 sistemas posibles que de acuerdo con lo expuesto resultan según que participen dos, tres o cuatro reacciones en la formación de la TMA se resúmen en la Tabla 9-19 del Apéndice. A continuación (Tabla 6.2) se indican para estos casos el significado de las constantes k y k' de la ecuación de velocidad neta a que nos venimos refiriendo deducibles a partir de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta que se obtiene al representar los datos experimentales de acuerdo con la misma.

TABLA 6.2

Significado de las constantes k y k' de la ecuación 9.83 en cada uno de los casos indicados en la Tabla 9.19

Sistema	Ordenada en el origen (k)	Pendiente (k')
1	k_{13}	$-k_8$
2	k_{13}	$-k_{10}$
3	k_{13}	$-k_{11}$
4	k_{13}	$-k_8 \quad -k_{10}$
5	k_{13}	$-k_8 \quad -k_{11}$
6	k_{13}	$-k_{10} \quad -k_{11}$
7	$k_{13} - k_{10}$	$-k_8$
8	$k_{13} - k_{10}$	$-k_{11}$
9	k_{13}	$-k_8 \quad -k_{10} \quad -k_{11}$
10	$k_{13} - k_{10}$	$-k_8 \quad -k_{11}$

Se tienen pues, diez sistemas posibles de dos, tres o cuatro reacciones que se interpretan con la misma ecuación de velocidad neta de formación de TMA y que se ajustan a los datos experimentales. Al tratar de interpretar a continuación los datos cinéticos correspondientes a las otras dos aminas, podrá seleccionarse el sistema o sistemas probables.

Si se admite que la etapa controlante es la desorción de uno de los productos de cada reacción, se pueden deducir nuevas ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA. Para sistemas parciales de dos reacciones se llega solamente a 22 ecuaciones puesto que en ningún caso cabe considerar controlar la etapa de desorción o del amoníaco o del alcohol metílico. Lógicamente no se ha llegado a resultados satisfactorios puesto que al expresar en forma lineal dichas ecuaciones los parámetros a representar están integrados al menos por el producto de seis presiones parciales con el consiguiente error en su evaluación. Las ecuaciones se han deducido como en el caso anterior partiendo ahora de la tercera de las ecuaciones de velocidad 6-23 y por no alcanzarse con ellas resultados satisfactorios no se incluyen en esta Memoria a fin de no alargar esta exposición.

Por último, cabría suponer que en los anteriores sistemas parciales planteados para justificar la formación de la TMA una de las dos reacciones es controlada por la etapa de adsorción de alguno de los reaccionantes y la otra por la desorción de uno de los productos. No se ha tenido en cuenta esta posibilidad dada la complejidad de las ecuaciones resultantes así como la dificultad que se encontraría al tratar de compatibilizar estos resultados con la formación de la MMA y de la DMA.

Formación de MMA

Es de esperar que por ser la DMA un producto intermedio del proceso intervenga en mayor número de reacciones y por ello parece más lógico proseguir el estudio de esta tercera hipótesis tratando de interpretar los datos cinéticos de la MMA.

Según se indicó, las reacciones más probables en que participa la MMA son las 6-6, 6-7, 6-9, 6-10 y 6-11. Ha de te-

nerse en cuenta que las reacciones en que intervenga la MMA y la TMA han de tener lugar del modo ya admitido en cualquiera de los diez sistemas iniciales al tratarse de la TMA.

El razonamiento será en todo paralelo al seguido para la TMA y como en el caso de este producto solo se admitirá la posibilidad de que en las reacciones elementales controle alguna de las etapas de adsorción de reaccionantes, ya que para la TMA se descartó la posibilidad de que controlase la reacción química superficial y según se indicó (pag.69) hay que suponer análogo mecanismo para la totalidad de las reacciones elementales del proceso.

Teniendo en cuenta que, según se indicó ya (pag.70) parece necesario admitir la reacción 6-6 al considerar la formación de la MMA, se puede llegar a los sistemas de dos reacciones que se indican en el Apéndice 9,3.2.2.5. Estos sistemas conducen a 9 ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA que en su forma lineal se resumen en la Tabla 9,20. Representados los datos cinéticos correspondientes a este producto de acuerdo con las 9 ecuaciones, solo se obtuvieron resultados satisfactorios al utilizar la ecuación

$$R_M/P_N = k'' - k''' (P_T/P_N) \quad (9-101)$$

en la que por obtener una pendiente negativa solamente corresponde al sistema formado por las dos reacciones siguientes:



Como en el caso de la TMA, también la ecuación de velocidad neta deducida 9-101, puede corresponder a sistemas en que a las dos reacciones anteriores se incorporen una o más de las probables en que participando la MMA se desarrollen con el mismo mecanismo que las dos indicadas. (Se exceptúa la reacción 6-7 que en ningún caso podrá ser tomada en consideración por no poder atribuírsele un mecanismo similar al de las dos ecuaciones básicas). En tal caso las constantes k'' y k''' de la ecuación 9-101 serán la suma algébrica de las correspondientes a las diversas reacciones elementales que se desarrollan con el mismo mecanismo.

De tal forma resultan posibles seis sistemas con dos

tres o cuatro reacciones que se resumen en la Tabla 9.21 del Apéndice, indicándose a continuación, en la Tabla 6.3, el significado de las constantes k'' y k''' de la ecuación de velocidad neta de formación de MMA según el sistema a que se refieran, deducibles al representar los datos cinéticos de acuerdo con ella.

TABLA 6.3

Significado de las constantes k'' y k''' de la ecuación 9-101 en cada uno de los casos indicados en la Tabla 9.21

Sistema	Ordenada en el origen (k'')	Pendiente (k''')
i	k_6	$- k_{11}$
ii	$k_6 + k_9$	$- k_{11}$
iii	$k_6 + k_{10}$	$- k_{11}$
iv	k_6	$+ k_{10} - k_{11}$
v	$k_6 + k_9 + k_{10}$	$- k_{11}$
vi	$k_6 + k_9$	$+ k_{10} - k_{11}$

Comparación de los sistemas elegidos como posibles para la formación de la TMA y de la MMA

Se han establecido diez sistemas que explican la formación de la TMA y seis que explican la formación de la MMA. Puesto que ambos productos se forman simultáneamente, comparando ambas series de sistemas podremos deducir aquellos que son compatibles entre sí descartando el resto. Se establece la compatibilidad de acuerdo con los siguientes criterios:

1. Si la misma reacción elemental interviene en un sistema de cada una de las series, debe desarrollarse en la misma dirección y con igual mecanismo, es decir, debe controlar la etapa de adsorción del mismo reaccionante. Por ejemplo, en

los sistemas 6 de la serie de la TMA y iv de la serie de la MMA figuran dos reacciones elementales comunes (6-10 y 6-11); las dos, en ambos sistemas, se desarrollan en la misma dirección y en los dos sistemas se admite que en cada reacción controla la adsorción de la TMA. Por este criterio los dos sistemas serían compatibles.

2. Representadas graficamente las ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA y MMA correspondientes a cada una de las series, se deducen los valores numéricos de las constantes k' y k''' , estos deben estar en la misma relación previsible teóricamente según las reacciones elementales integrantes de los sistemas que se comparan. Por ejemplo, si se comparan los sistemas 6 de la serie de la TMA con el sistema iv de la serie de la MMA tomados ya como ejemplo para el criterio anterior, se observa que en el primer caso $k' = -k_{10} - k_{11}$ y en el segundo $k''' = +k_{10} - k_{11}$. Es evidente que k' debe ser mayor en valor absoluto que k''' puesto que en la suma algébrica representativa de la primera figuran las constantes de las dos reacciones elementales con signo negativo mientras que en la correspondiente a k''' una constante de velocidad de reacción figura con signo negativo y la otra con signo positivo. Como experimentalmente se obtuvo que $|k'| < |k'''|$ estos dos sistemas no serán compatibles.

Los valores obtenidos para k' y k''' al representar las ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA y MMA son muy próximos y dada la precisión de los datos pueden igualarse sin esfuerzo. Por consiguiente, de acuerdo con los criterios anteriores resultan viables los siguientes pares de sistemas:

TMA	MMA
3	i
3	ii
8	iii
8	v

descartándose todas las combinaciones posibles restantes, pues en ellas se tendría que admitir que $|k'|$ es mayor que $|k''|$ lo que no sucede experimentalmente. Puesto que teóricamente no hay sistemas compatibles que conduzcan teóricamente a que $|k''|$ sea mayor que $|k'|$ se han considerado compatibles únicamente aquellos en que $k' = k''$.

Puesto que, según se acaba de indicar, deben ser iguales los valores de las constantes k' y k'' , se podría añadir una nueva reacción para ampliar la interpretación sobre la formación de la MMA, pues aunque en la ecuación de velocidad neta de esta amina figuran tres constantes de velocidad, una de ellas $k'' = k'$, correspondiente a la reacción 6-11 tendría valor conocido y deducido al estudiar la TMA. Por otra parte, y según se ha indicado previamente (pag. 70) en todos los sistemas que así resultan, deben figurar la reacción 6-6. En resumen, a las dos reacciones 6-6 y 6-11 se deberían añadir cada una de las reacciones restantes en que participa la MMA. En el Apéndice 9.3.2.2.5 se detalla el método seguido y las ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA obtenidas una vez expresadas en forma lineal, Tabla 9.22. Resultaron siete nuevas ecuaciones que se compararon con los datos experimentales. De esta comparación resultó, o bien un valor nulo para las constantes de velocidad de la reacción elemental añadida, en cuyo caso no procedía fuese tomado en consideración, o la ecuación de velocidad neta de la MMA resultante no mejoraba la interpretación conseguida con la ecuación 9-101, correspondiente a los sistemas de reacciones i, ii, iii y v.

Formación de la DMA

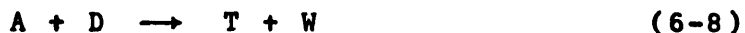
Para interpretar los datos cinéticos correspondientes a este compuesto habremos de tener muy presentes las conclusiones a que se ha llegado en el estudio similar realizado con las otras dos aminas, pues se trata de completar el sistema global de reacciones en que forzosamente ha de intervenir

alguna de las combinaciones viables a que se ha llegado en el estudio de aquellos productos.

A continuación se pasa revista a todas las reacciones posibles en que interviene la dimetilamina a fin de estudiar la compatibilidad o incompatibilidad de cada una de ellas con los cuatro sistemas viables acabados de indicar como consecuencia del estudio comparativo de los sistemas parciales correspondientes a la MMA y a la TMA:



Esta reacción debe descartarse por figurar en ella como reaccionante la MMA y no haber sido incluida en ninguno de los sistemas parciales correspondientes a este producto.



Como la anterior, hay que descartar también esta reacción por figurar en ella como producto la TMA. No habiendo sido incluida esta reacción en los dos sistemas parciales viables correspondientes a la TMA (3 y 8), de considerarla ahora interferiría en la interpretación de la citada amina.



Esta reacción incluida en el sistema v, uno de los viables para interpretar la MMA, habrá de ser tenida en cuenta siempre que se considere ésta y además en el sentido en que está escrita y controlando la etapa de adsorción de amoniaco, pues en tales condiciones fue aceptada anteriormente. Se trata de una reacción de desaparición de DMA.



Por las mismas circunstancias indicadas para la reacción anterior, debe ser tomada en cuenta ésta en el sentido en que está escrita y controlando la etapa de adsorción de amoniaco siempre que se considere el sistema 8. Se trata, pues, de una reacción de formación de DMA.



También debe considerarse esta reacción por análogo motivo a las dos anteriores. Se trata de una reacción de formación de DMA en la que controla la etapa de adsorción de TMA.



Aunque esta reacción no figura en ninguno de los sistemas parciales deducidos para la TMA y la MMA puede o no ser tomada en consideración, puesto que su inclusión no interfiere en la interpretación de estos productos. Se trata de una reacción de formación de DMA (por semejanza con reacciones similares de las otras aminas) en la que será factible considerar que controla cualquiera de las etapas de adsorción de metanol o amoniaco.

Considerando las parejas de sistemas viables para la TMA y la MMA, es decir, 3,i; 3,ii; 8,iii y 8,v; y unicamente en cada caso las reacciones elementales en que interviene la DMA que figuran en cada pareja para interpretar la formación de este producto, se llega a cuatro sistemas parciales para la DMA. Planteando la ecuación de velocidad neta de formación de la DMA en los cuatro casos, las cuatro ecuaciones resultantes pueden expresarse de forma general así:

$$R_D/p_N = \pm k^{iv} + k^v (p_T/p_N) \quad (6-25)$$

en la que como se ve, la ordenada en el origen k''' puede ser positiva o negativa.

Al representar los datos cinéticos de la DMA de acuerdo con la anterior ecuación, los distintos puntos quedan alineados según una recta, pero la pendiente de ésta es negativa contrariamente a lo indicado por la ecuación anterior. En consecuencia, los cuatro sistemas de reacciones elementales que del modo indicado resultan para la DMA no son válidos.

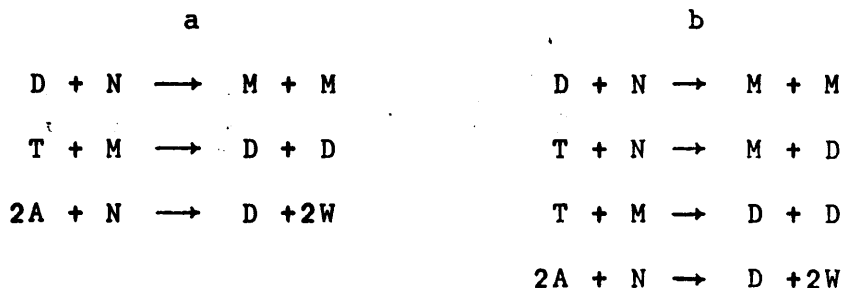
Puesto que aún se disponía de la reacción elemental de formación de DMA (6-12) que hasta ahora no había sido tenida en cuenta, se añadió esta a continuación a los cuatro sistemas parciales de la DMA aludidos. Ahora bien, según se indicó, en la reacción elemental 6-12 puede admitirse como controlante la etapa de adsorción de cualquiera de los reaccionantes. En el caso en que se considerase controlante la etapa de adsorción de amoniaco, las ecuaciones de velocidad neta de formación de DMA resultantes se podrían resumir con la misma expresión general, (6-25), obtenida anteriormente. Solo quedaba como alternativa que en dicha reacción elemental (6-12) controlase la etapa de adsorción de metanol. Las ecuaciones de velocidad neta de formación de DMA que resultan con esta premisa pueden expresarse también de forma general así:

$$R_D = \pm k^{iv} p_N + k^v p_T + k^{vi} p_A \quad (6-26)$$

Como se ve, esta ecuación no puede expresarse de forma lineal debido a sus tres constantes de velocidad. Para obviar esta dificultad fue sustituido el valor de la constante de velocidad de reacción correspondiente a la reacción 6-11 encontrado al estudiar conjuntamente la formación de la TMA y de la MMA. Una vez efectuada esta sustitución se llegó a la ecuación lineal

$$\frac{R_D - k' p_T}{p_N} = \pm k^{iv} + k^v \frac{p_A}{p_N} \quad (6-27)$$

Representados los datos experimentales de la DMA de acuerdo con la misma, se aprecia un ajuste satisfactorio en el caso de que el signo de la ordenada en el origen sea negativo. Como esta ecuación era expresión general de cuatro sistemas parciales que explicaban la formación de DMA, al ser solo válido el signo negativo de dicha ordenada en el origen, quedan como posibles unicamente dos sistemas; son los siguientes:



que corresponden a las parejas de sistemas parciales de la TMA y MMA 8,iii y 8,v respectivamente. (Las parejas de sistemas 3,i y 3,ii de estos compuesto quedan descartadas al no ser compatibles con ningún sistema de reacciones elementales que expliquen la formación de DMA).

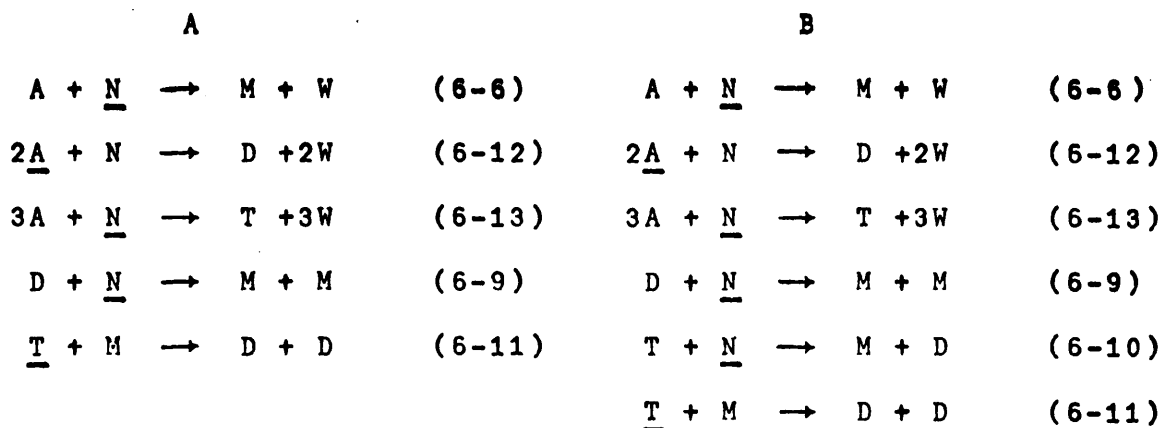
Conclusión: Esta hipótesis puede interpretar, al menos cualitativamente, los datos cinéticos y será utilizada a continuación para tratar de su interpretación cuantitativa.

6.2.2.3.6 Resumen de la interpretación cinética del proceso

Unicamente la tercera hipótesis simplificativa ha conducido a una interpretación cualitativa de los datos experimentales de las tres aminas. Con tal hipótesis se ha llegado a dos sistemas globales de reacciones irreversibles que transcurren sobre un catalizador en el que es constante el número de centros activos vacantes.

- 94 -

Estos dos sistemas globales son:



Las ecuaciones de velocidad neta de las tres aminas correspondientes a estos dos sistemas globales reflejan en principio una cierta concordancia con los datos termodinámicos disponibles sobre este proceso. Recordemos en primer lugar que las hipótesis simplificativas que se han utilizado en la deducción de dichas ecuaciones son discutibles, pero surgieron de modo lógico, de ahí que la concordancia con los datos termodinámicos constituya una confirmación de lo acertado de las hipótesis realizadas.

En los sistemas globales A y B figuran las reacciones 6-6, 6-12 y 6-13 en que las tres aminas se forman directamente a partir de los reaccionantes y sin embargo no están incluidas en los mismos las reacciones 6-7 y 6-8, según las cuales la DMA se forma a partir de la MMA y la TMA a partir de la DMA. Las variaciones de energía libre standard o tipo de estas reacciones apoyan tal eventualidad. También por los mismos datos y por existir en la mezcla reaccionante un exceso de amoniaco es justificable que las reacciones 6-9 ó 6-10 tengan lugar en sentido contrario al de su variación de energía libre standard negativa.

Se dan, sin embargo, las anomalías de que por una parte, la adsorción de TMA sea la etapa controlante de alguna

reacción y no lo sean las correspondientes etapas de adsorción de las dos aminas restantes, siendo la adsorción de las tres aminas y amoniaco del mismo orden (apartado 6.2.2.2), aunque esto nos obligaría a considerar más de una etapa controlante. Por otra parte, en la reacción 6-12 controla la etapa de adsorción de alcohol metílico cuando por semejanza con las reacciones 6-6 y 6-13 parece que debería controlar la etapa de adsorción de amoniaco. Ambas anomalías contradicen la suposición inicial de que reacciones análogas deben tener lugar por mecanismos semejantes.

Ecuaciones cinéticas

Los dos sistemas A y B conducen a las siguientes ecuaciones de velocidades netas de formación de aminas:

$$R_M = k''p_N - k'p_T \quad (6-28)$$

$$R_D = -k^{iv}p_N + k'p_T + k^v p_A \quad (6-26)$$

$$R_T = kp_N - k'p_T \quad (6-24)$$

que pueden expresarse linealmente de la siguiente forma:

$$\frac{R_M}{p_N} = k'' - k' \frac{p_T}{p_N} \quad (9-101)$$

$$\frac{R_D - k'p_T}{p_N} = k^{iv} - k^v \frac{p_A}{p_N} \quad (6-27)$$

$$\frac{R_T}{p_N} = k - k' \frac{p_T}{p_N} \quad (9-83)$$

los datos experimentales se han representado de acuerdo con ellas en las Figuras 9.13 a 9.21 del Apéndice 9.3.6, corres-

pendientes a las tres aminas (TMA, MMA y DMA), a las tres temperaturas ensayadas (410, 380 y 350°C).

Basta examinar estas figuras para apreciar que el ajuste cuantitativo de los datos es pobre: a las temperaturas más bajas ha habido que desechar los datos correspondientes a las razones M/A más bajas y a las temperaturas más elevadas el ajuste de los datos correspondientes a las razones M/A elevadas (las de mayor interés práctico) es evidentemente muy pobre.

No obstante, para confirmar esta primera impresión, se ha intentado la reproducción de los datos experimentales mediante las ecuaciones deducidas. Debido a la dificultad de integración de las ecuaciones deducidas, el cálculo se ha hecho por tanteos como se indica en el Apéndice 9.3.6. En efecto, las desviaciones han sido de un 25% para los valores de M/A más bajos y fue imposible reproducir los datos correspondientes a razones M/A elevadas.

6.2.2.4 Utilización de los datos cinéticos: Ecuaciones de diseño

Como se ha visto en el apartado anterior en que se ha intentado aclarar al máximo el mecanismo del proceso en estudio, no se han conseguido establecer ecuaciones representativas de la velocidad neta de formación de las tres aminas.

La velocidad neta de formación de cualquiera de las tres aminas viene expresada por la ecuación:

$$R = \frac{dx}{d(M/A)} \quad (6-29)$$

que en este caso no puede ser integrada analíticamente por no haber llegado a la expresión de R en ninguno de los tres casos. Como la integración gráfica de esta ecuación para cada una de

las tres aminas a partir de las respectivas curvas de distribución (Figuras 6.6 a 6.14) solo podría llevarse a cabo para las condiciones específicas en que éstas fueron obtenidas y conducirían para ellas a una relación entre la conversión, x , que se desea y la razón M/A necesaria para conseguirla, se pensó que resultaría más práctico establecer la relación entre las tres variables x , M/A y T para cada relación molar.

Ahora bien, como toda ecuación de velocidad (de una reacción homogénea) es el producto de una constante (función de la temperatura) por una función de las concentraciones de los reaccionantes, se pensó, para relacionar las tres variables aludidas, que aunque las reacciones individuales del sistema en estudio son catalíticas y que cada ecuación de velocidad neta representa la suma algébrica de una serie de ecuaciones de velocidad de reacción individual, se podría empíricamente representar la velocidad neta por un producto como el indicado, es decir, por el producto de una función de la temperatura por una función de las concentraciones de aquellos reaccionantes que intervienen en la formación de cada amina. Suponiendo que esta última función para cada una de las aminas fuera de algún modo proporcional a la conversión de estas resultaría, recordando la ecuación de Arrhenius para una constante de velocidad:

$$R = \frac{dx}{d(M/A)} = C e^{-E/RT} f'(x) \quad (6-30)$$

separando variables e integrando esta expresión para cada temperatura (y por supuesto a cada relación molar) resulta según lo indicado

$$\frac{M}{A} = C_1 e^{C_2/T} f(x) \quad (6-31)$$

donde $C_1 = 1/C$ y $C_2 = E/R$,

expresión en la que figuran las variables aludidas y que indica que la representación de $\lg M/A$ frente a $1/T$ para cada conversión debería conducir a rectas paralelas de pendiente positiva (una para cada conversión) si las hipótesis establecidas son aceptables.

En las figuras 6.17 a 6.25 se ha efectuado tal representación para las tres aminas a las tres relaciones relaciones molares, 2,0 , 3,0 y 5,0. Los valores representados se han obtenido por interpolación a conversiones fijas en las curvas de distribución de productos (Figuras 6.6 a 6.14) y se encuentran en la Tabla 9.33 del Apéndice 9.3.7. Puede apreciarse como los datos experimentales se ajustan a las condiciones indicadas, por ello, en dicha representación se eligió la pendiente, para cada serie de rectas, que se ajuste mejor al conjunto de valores determinados para cada conversión. Estas pendientes se resúmen en la Tabla 6.4.

TABLA 6.4

Pendientes de las rectas de las Figuras 6.17 a 6.25.

	Relación molar		
	2,0	3,0	5,0
MMA	4.263	5.260	4.395
DMA	5.132	4.420	4.605
TMA	3.668	4.473	3.263

Para tratar de determinar cuál es la función $f(x)$ de la ecuación 6-31 se han representado las ordenadas en el origen correspondientes a cada amina y relación molar frente

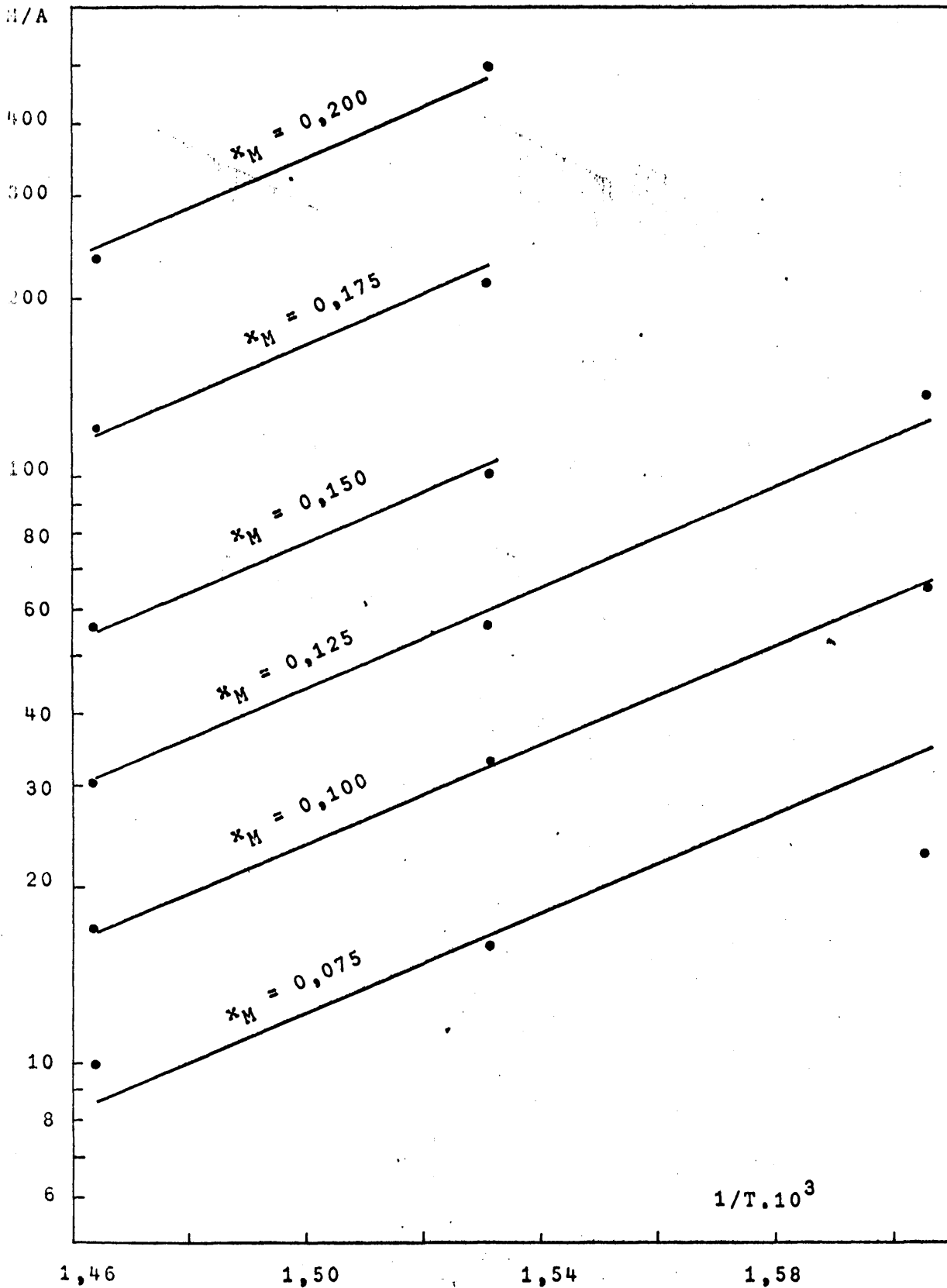


FIGURA 6.17. Deducción de C_3 en la ecuación general 6.31.
MMA. Relación molar 2,0

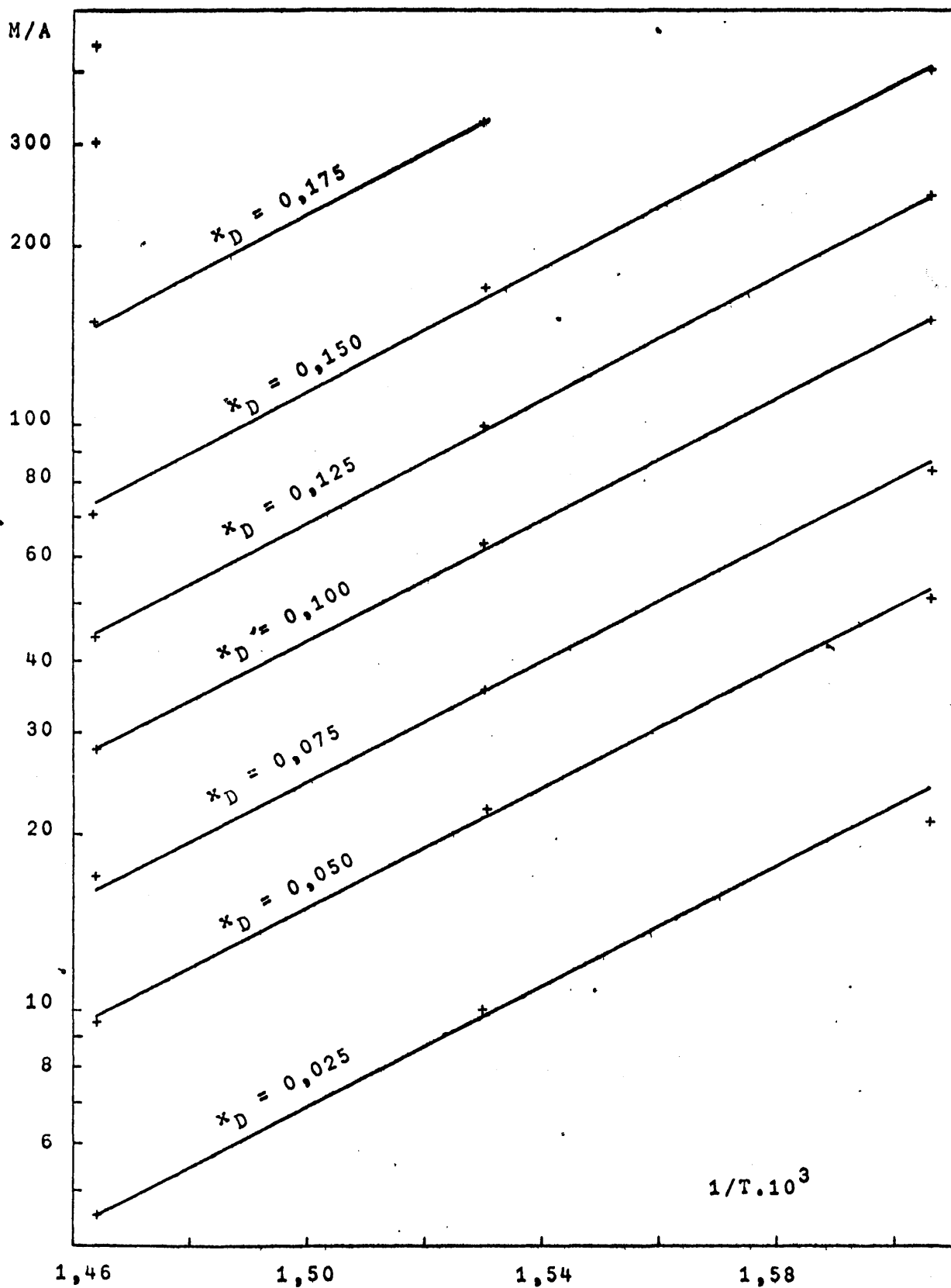


FIGURA 6.18. Deducción de C_3 en la ecuación general 6-31.
DMA. Relación molar 2,0.

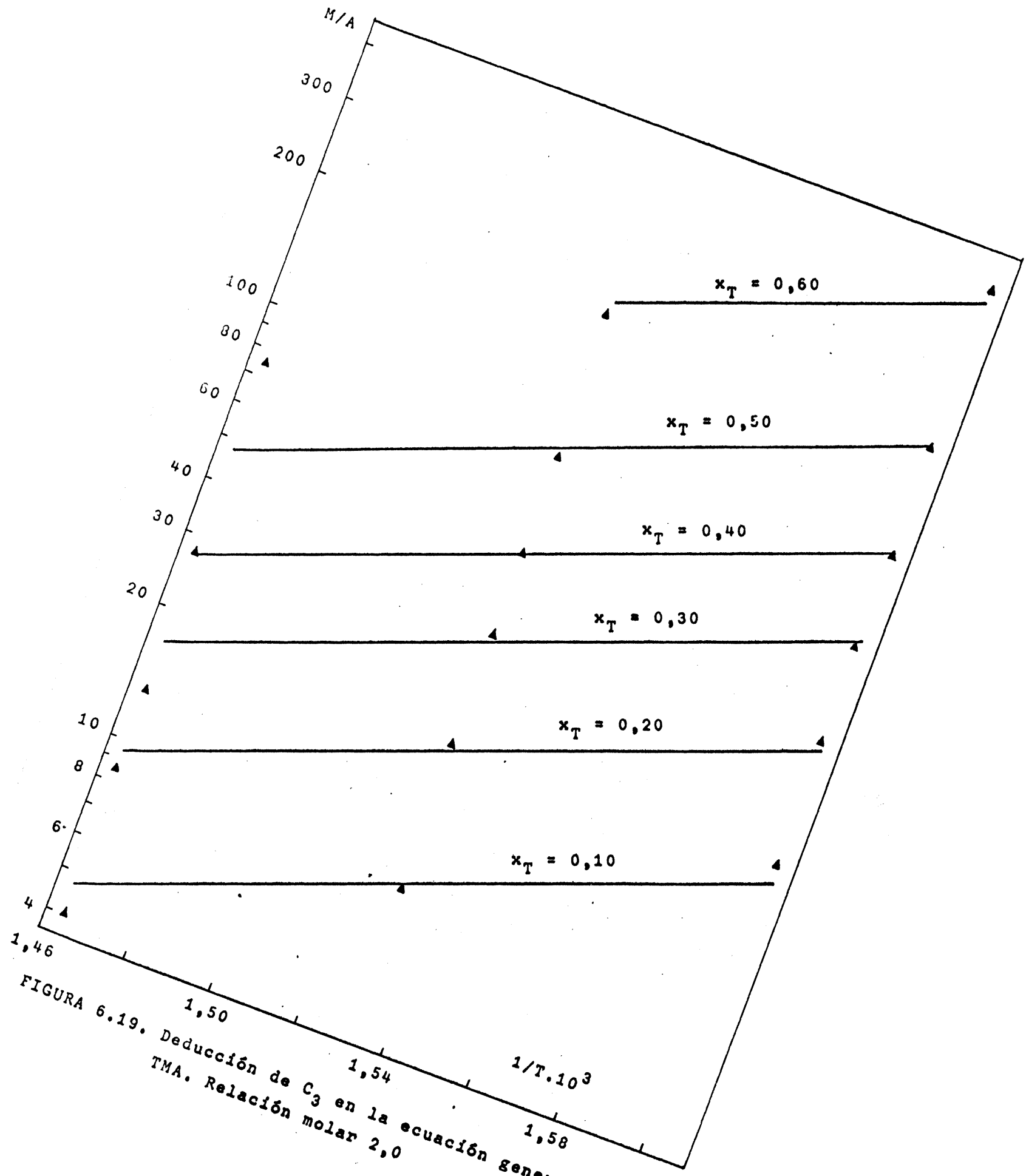


FIGURA 6.19. Deducción de C_3 en la ecuación general 6-31.
 TMA. Relación molar 2,0

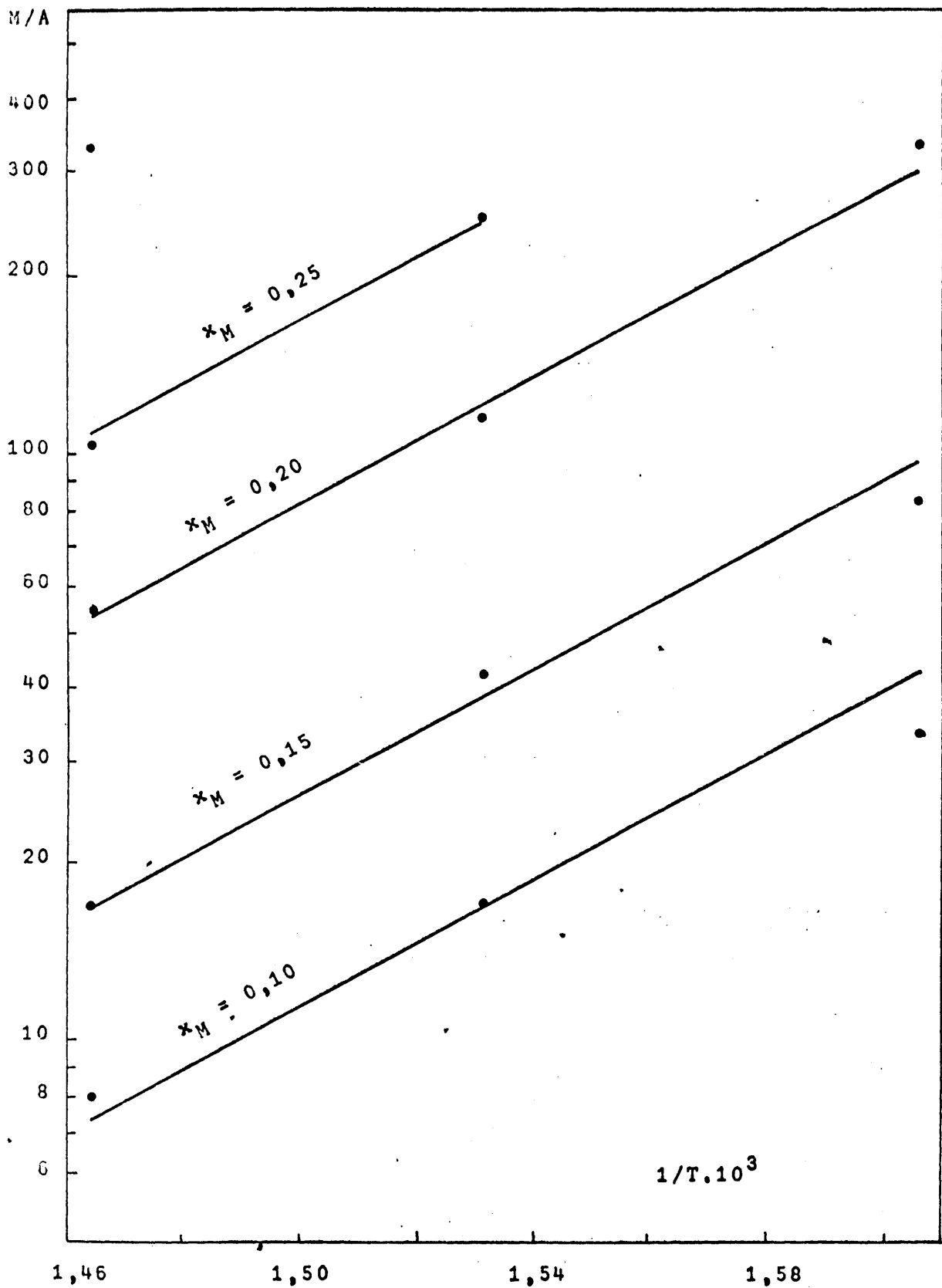


FIGURA 6.20. Dedución de C_3 en la ecuación general 6-31. MMA. Relación molar 3,0.

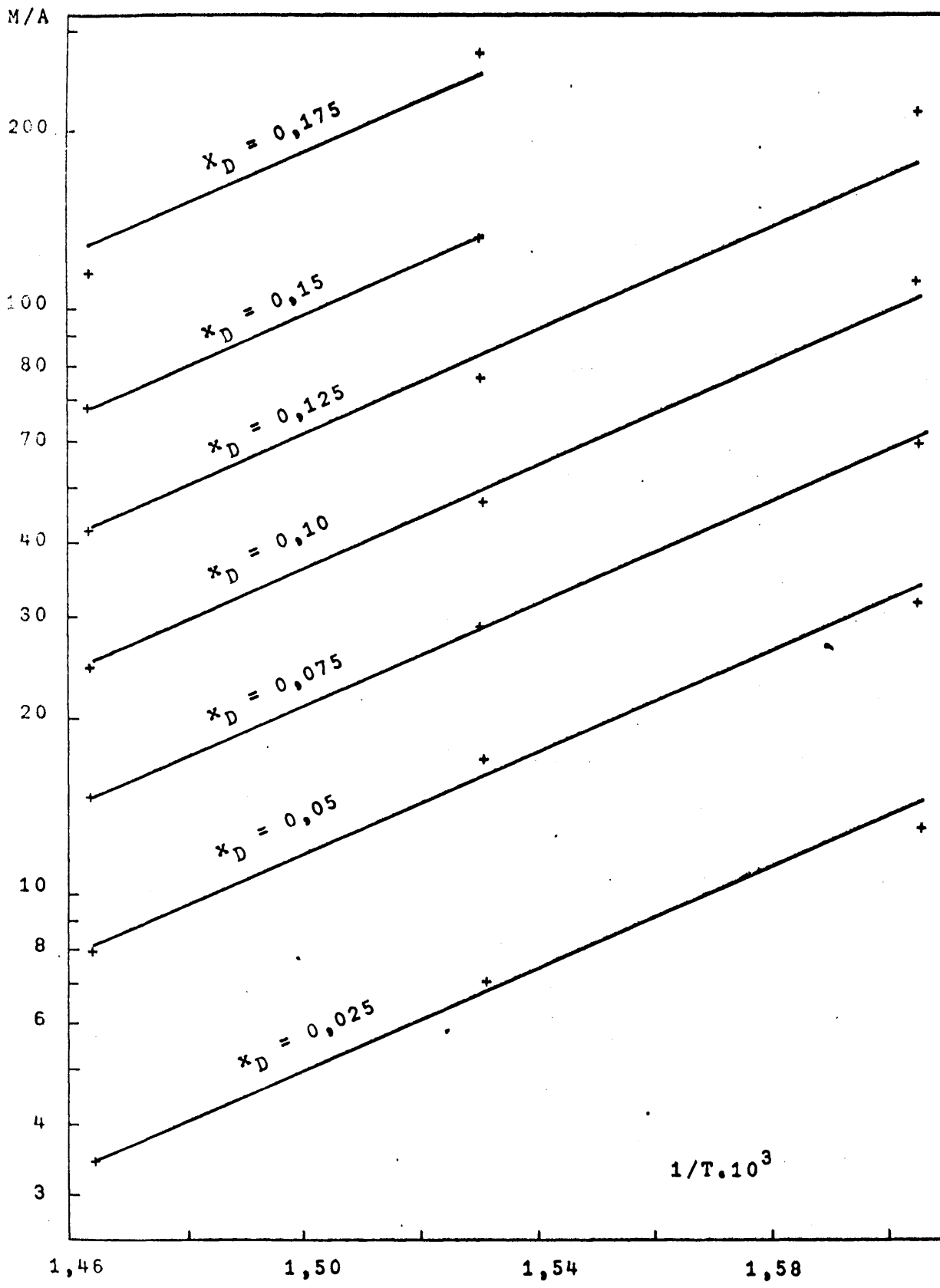


FIGURA 6.21. Dedución de C_3 en la ecuación general 6-31.
DMA. Relación molar 3,0.

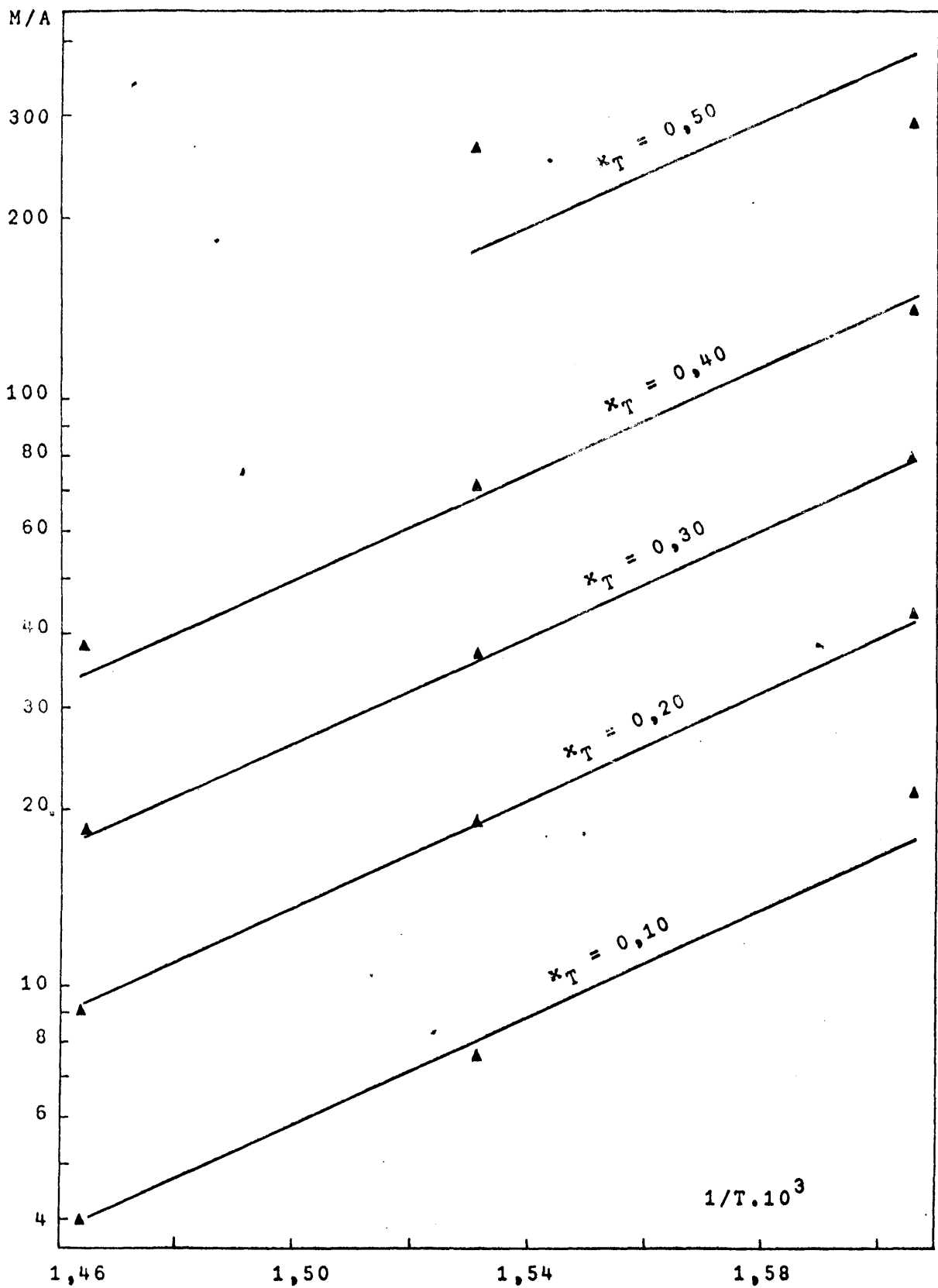


FIGURA 6.22. Deducción de C_3 en la ecuación general 6-31.
TMA. Relación molar 3,0.

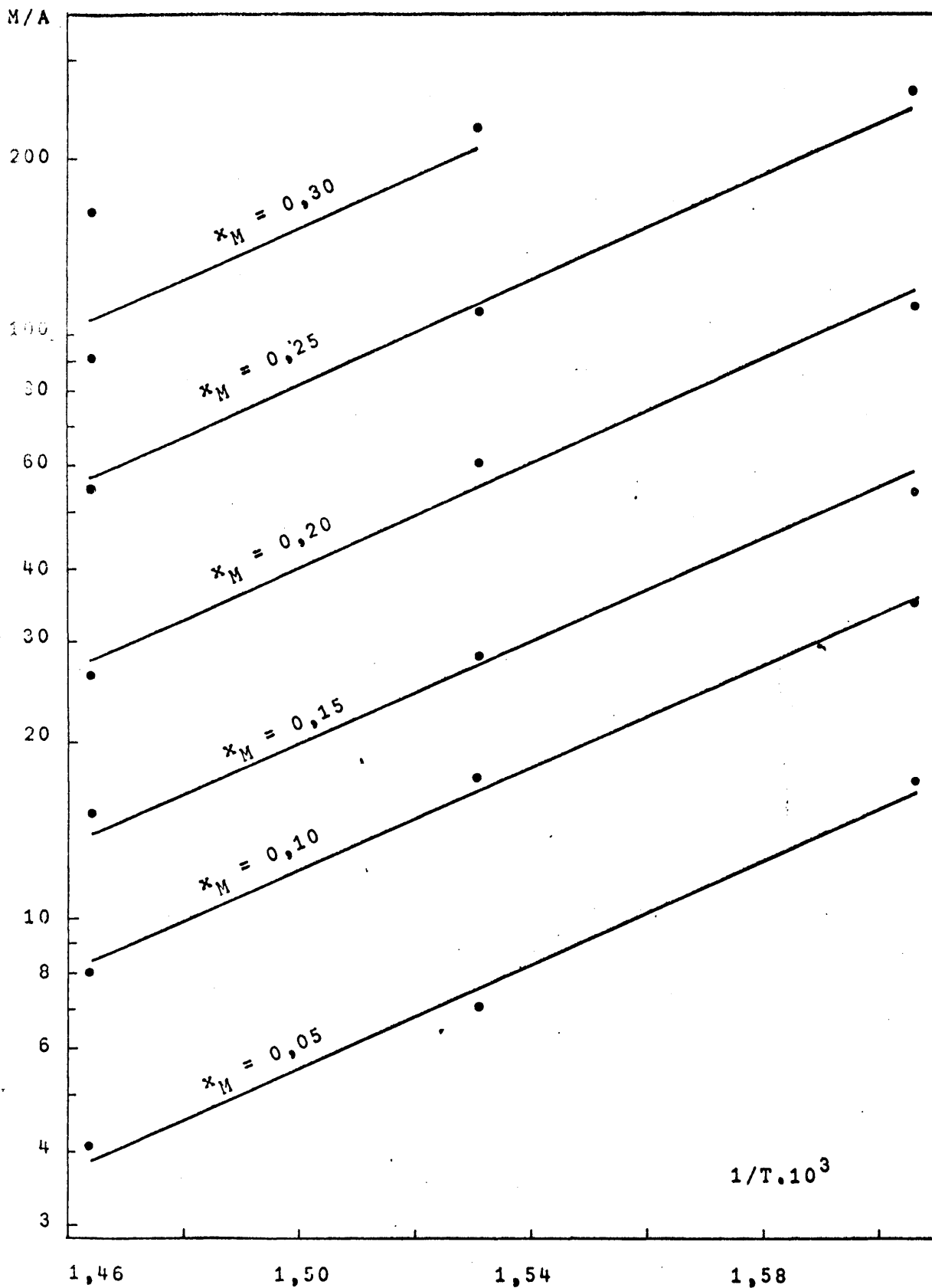


FIGURA 6.23. Deducción de C_3 en la ecuación general 6-31.
MMA. Relación molar 5,0.

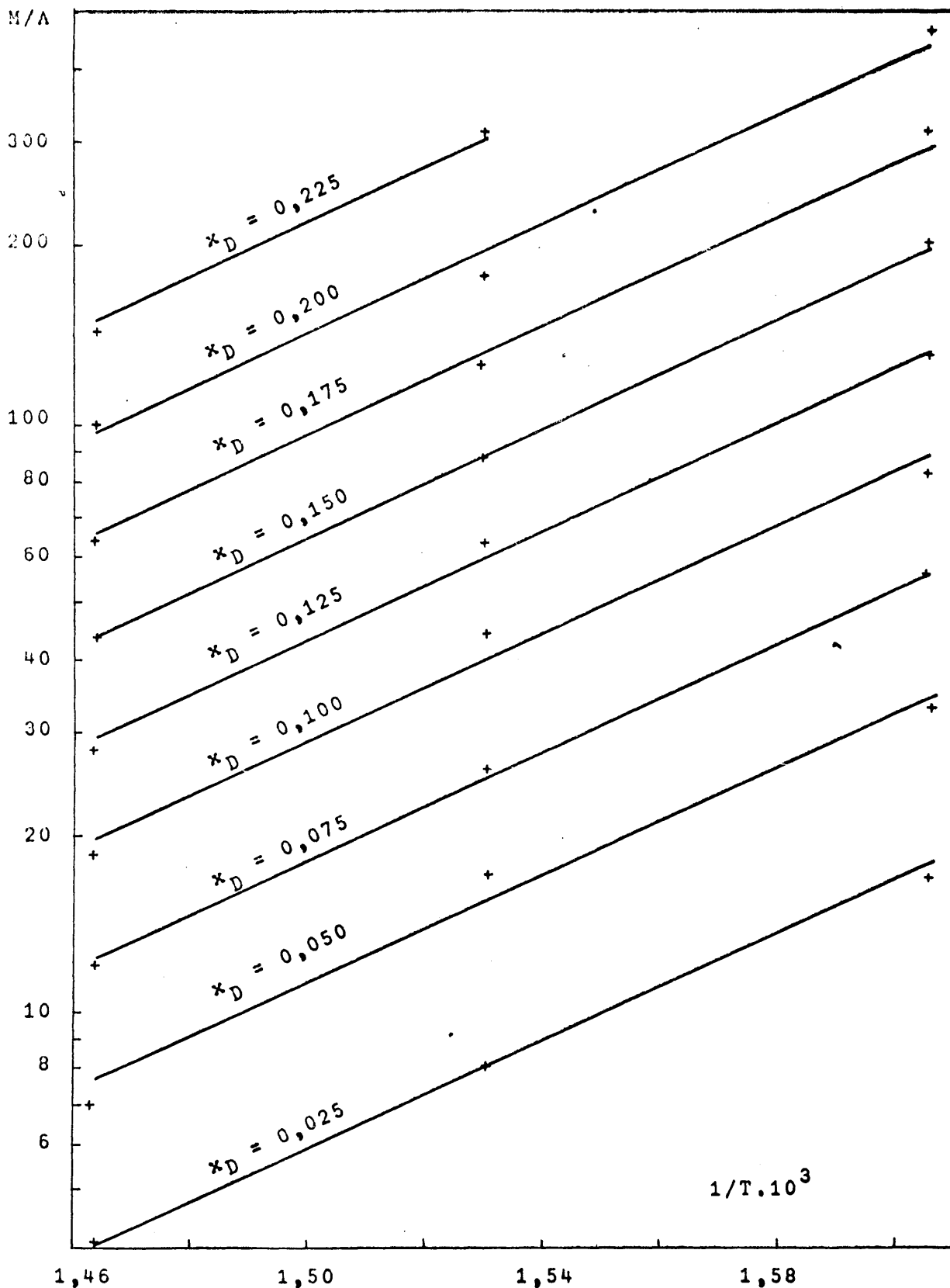


FIGURA 6.24. Dedución de C_3 en la ecuación general 6-31.
DMA. Relación molar 5,0.

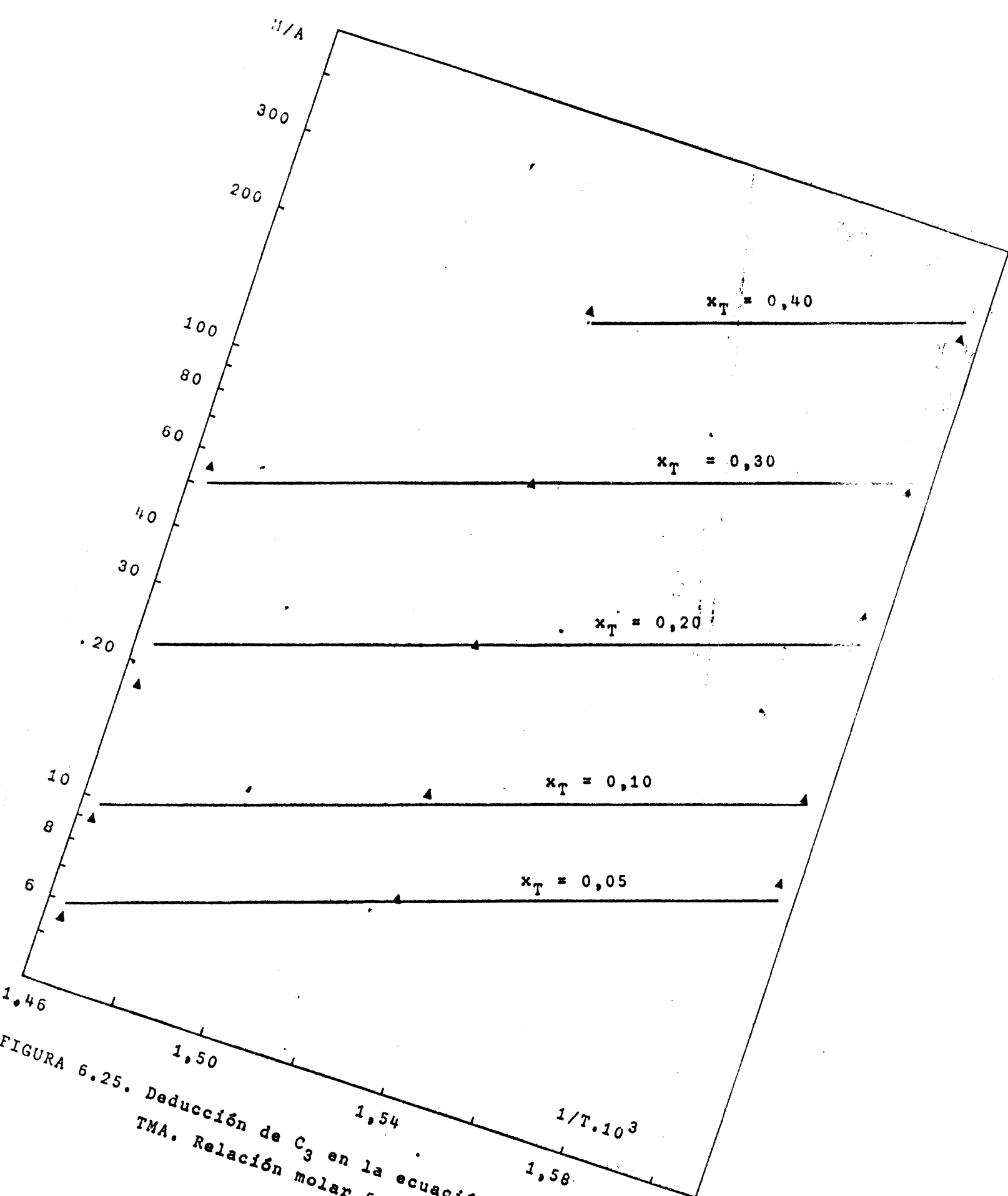


FIGURA 6.25. Deducción de C_3 en la ecuación general 6-31.
TMA. Relación molar 5,0

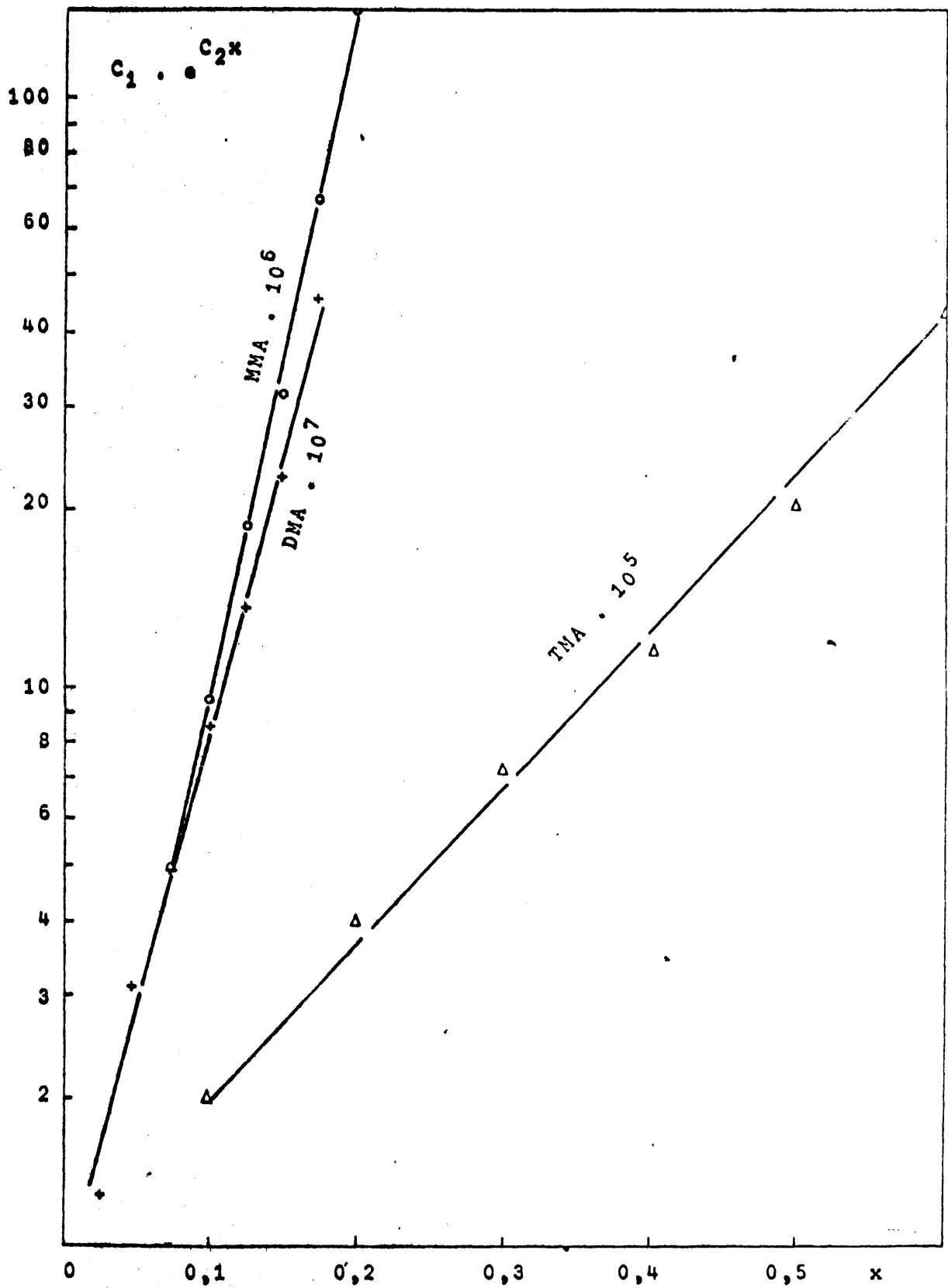


FIGURA 6.26: Deducción de las constantes C_1 y C_2 de la ecuación general 6-31. Relación molar 2,0

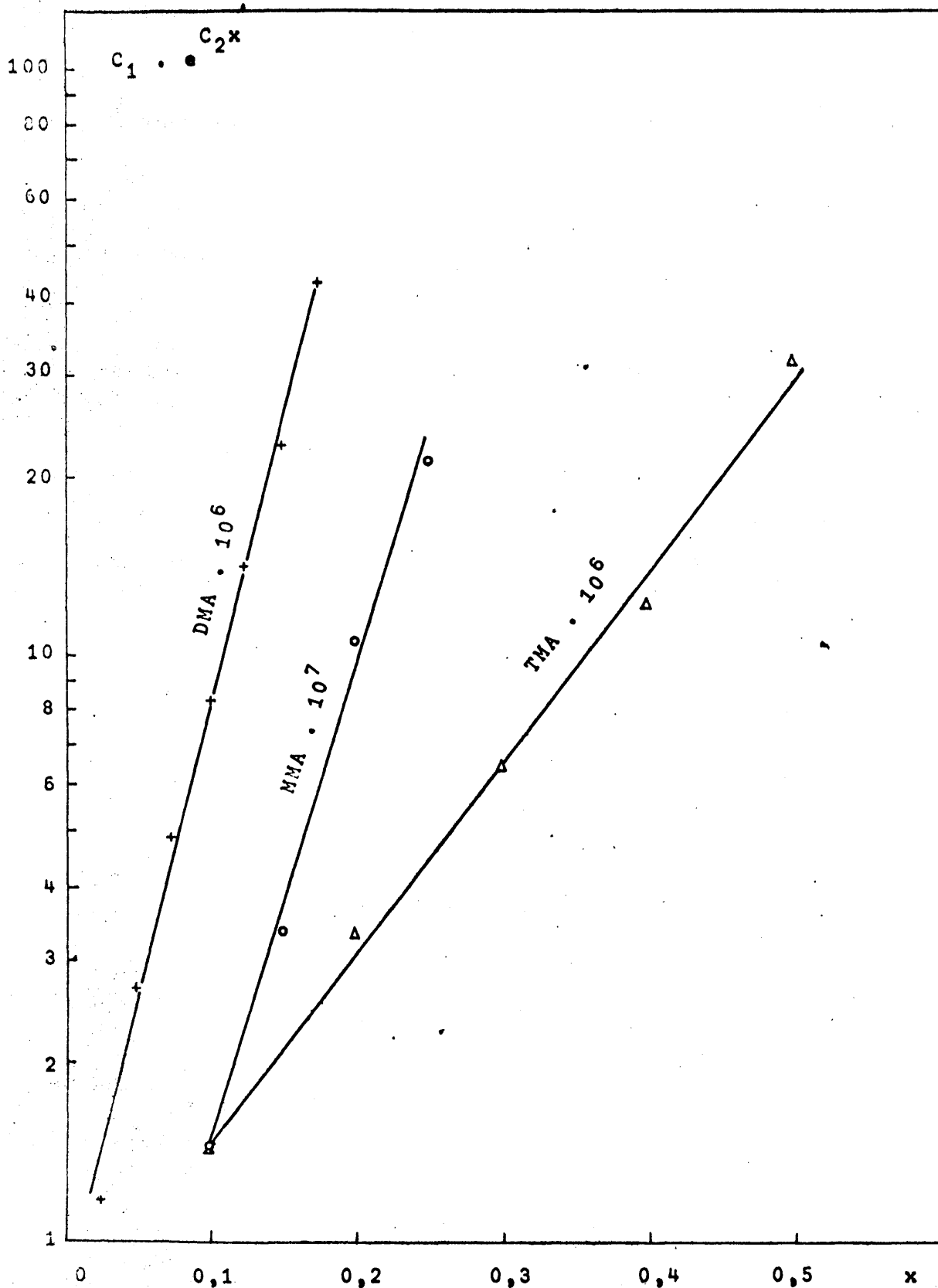


FIGURA 6.27. Deducción de las constantes C_1 y C_2 de la ecuación general 6-31. Relación molar 3,0.

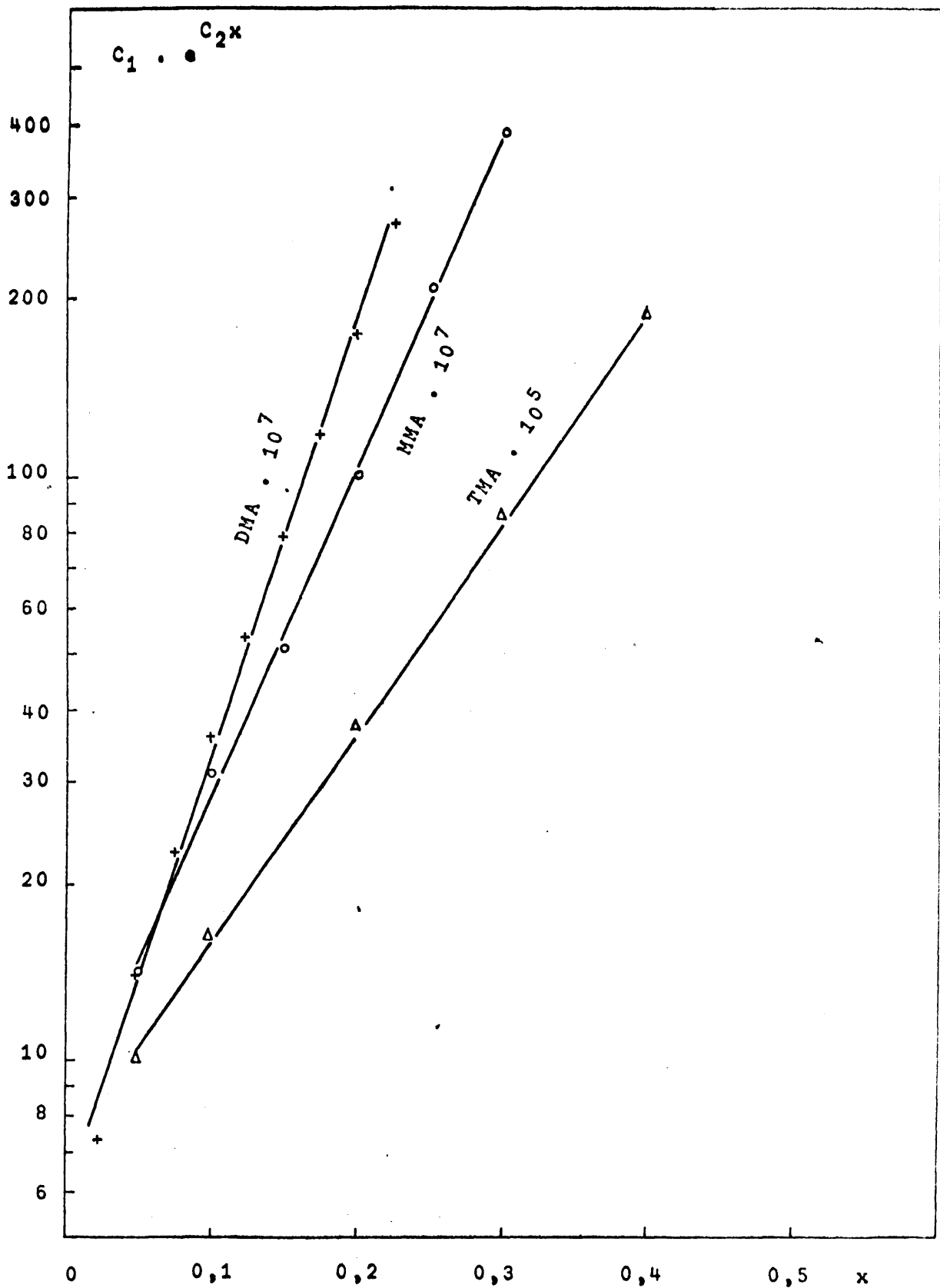


FIGURA 6.28. Deducción de las constantes C_1 y C_2 de la ecuación general 6-31. Relación molar 5,0.

a la conversión (Tabla 9.34). Los puntos quedan alineados sobre rectas unicamente en el caso de la representación semilogarítmica.

Las ecuaciones obtenidas son de la forma general

$$\lg C_1 f(x_i) = - p + q x_i \quad (6-32)$$

indicándose los valores de p y q para cada caso en la Tabla 6.5.

TABLA 6.5

Valores de las constantes p y q de la ecuación 6.32.

	Relación molar					
	3,0					
	P	q	P	q	P	q
MMA	6,182	11,49	7,642	8,028	6,121	5,705
DMA	7,050	9,624	6,108	10,03	6,249	7,576
TMA	4,984	2,679	6,258	3,247	4,162	3,625

por consiguiente, teniendo en cuenta las expresiones 6-31 y 6-32 y los valores de las Tablas 6.4 y 6.5 resultan ecuaciones que para cada amina y cada relación molar responden siempre a la expresión general:

$$\frac{M}{A} = C_1 e + \frac{C_2}{T} + C_3 x \quad (6-33)$$

En la Tabla 6.6 se resumen los valores de las tres constantes que intervienen en la ecuación 6-33 para cada amina y relación molar.

TABLA 6.6

Valores de las constantes de la ecuación general 6-33

		$C_1 \cdot 10^8$	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$C_2 \cdot C_3^{-3}$
$r_m = 2,0$	MMA	65,8	9,805	26,03
	DMA	8,91	11,804	22,14
	TMA	1038	8,436	6,16
$r_m = 3,0$	MMA	2,28	12,120	18,46
	DMA	78,0	10,180	23,10
	TMA	55,2	10,310	7,48
$r_m = 5,0$	MMA	75,8	10,108	13,12
	DMA	56,3	10,592	17,42
	TMA	6880	7,505	8,34

A fin de comprobar la precisión de las ecuaciones resultantes, en las Figuras 6.29 a 6.31 se han representado a cada relación molar los valores teóricos de M/A frente a los experimentales determinados sobre las curvas de distribución. Los valores de M/A utilizados en la comprobación han sido elegidos completamente al azar (véase Tabla 9.33). Puede apreciarse que la concordancia es bastante satisfactoria, pues de los 63 puntos comprobados, solamente nueve sobrepasan el 10% y de éstos solo 2 superan el 12% de desviación (Tabla 9.34).

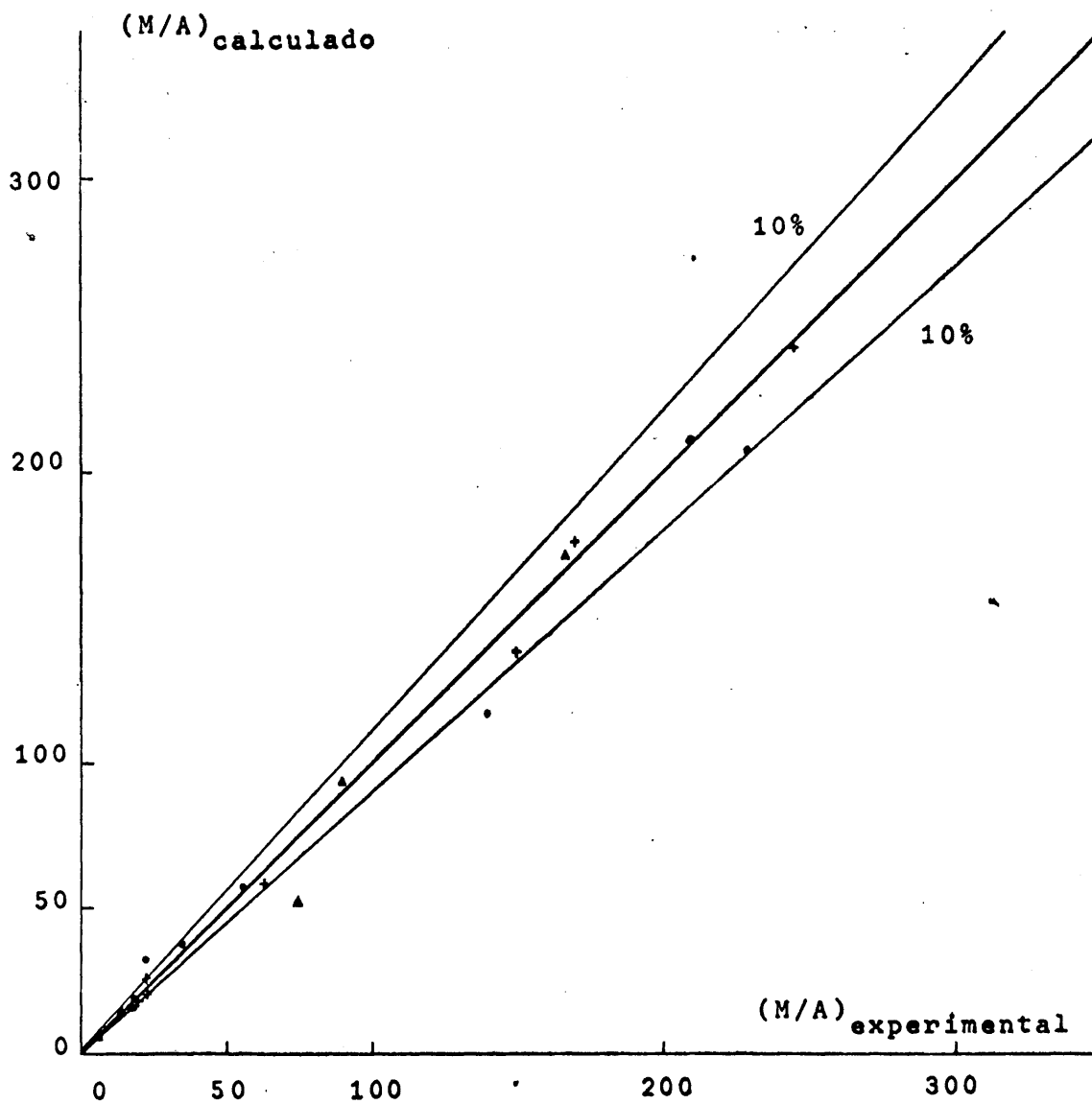


FIGURA 6.29. Comprobación de la ecuación general 6-33.
Relación molar 2,0.

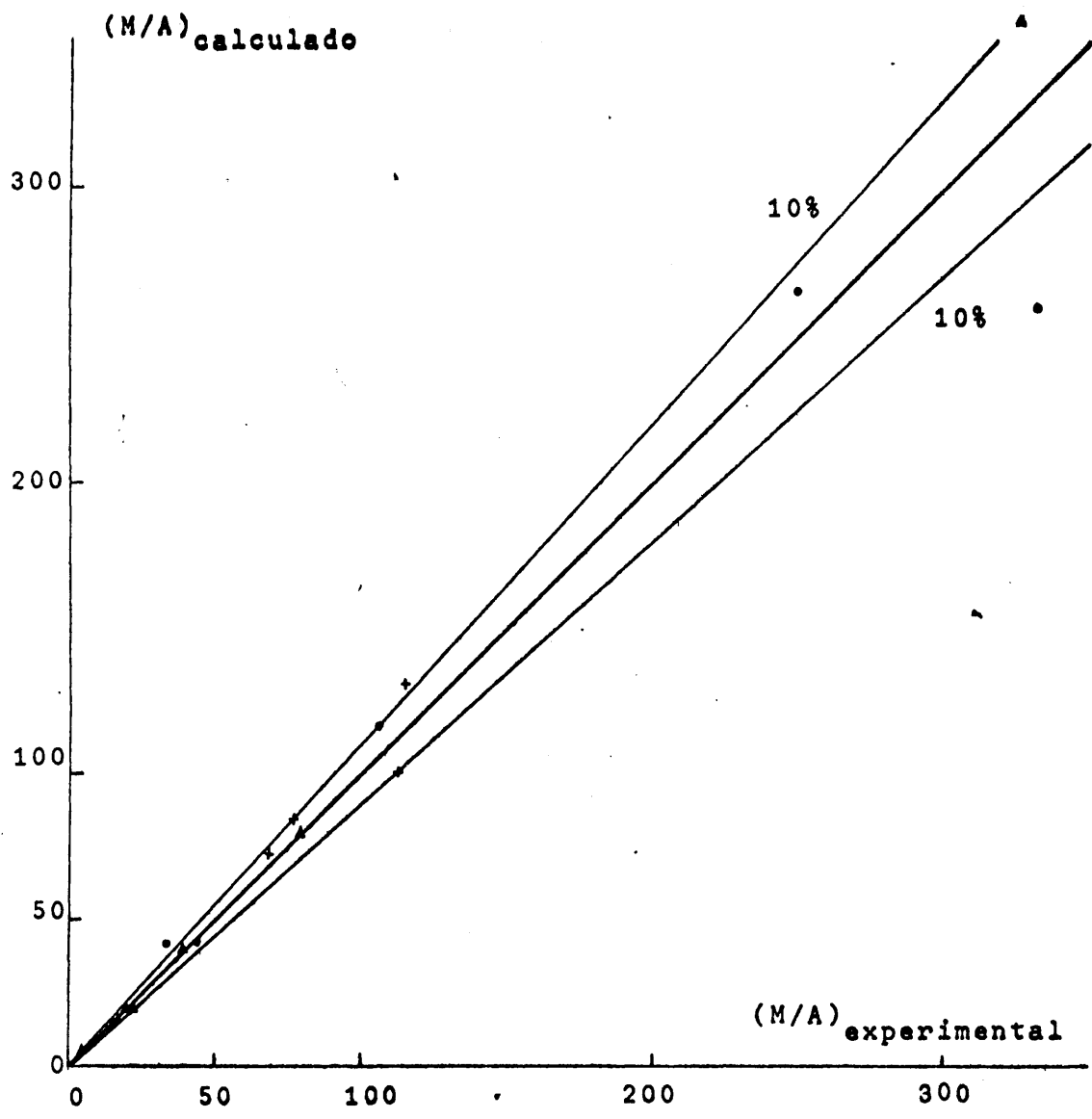


FIGURA 6.30. Comprobación de la ecuación general 6-33.
Relación molar 3,0

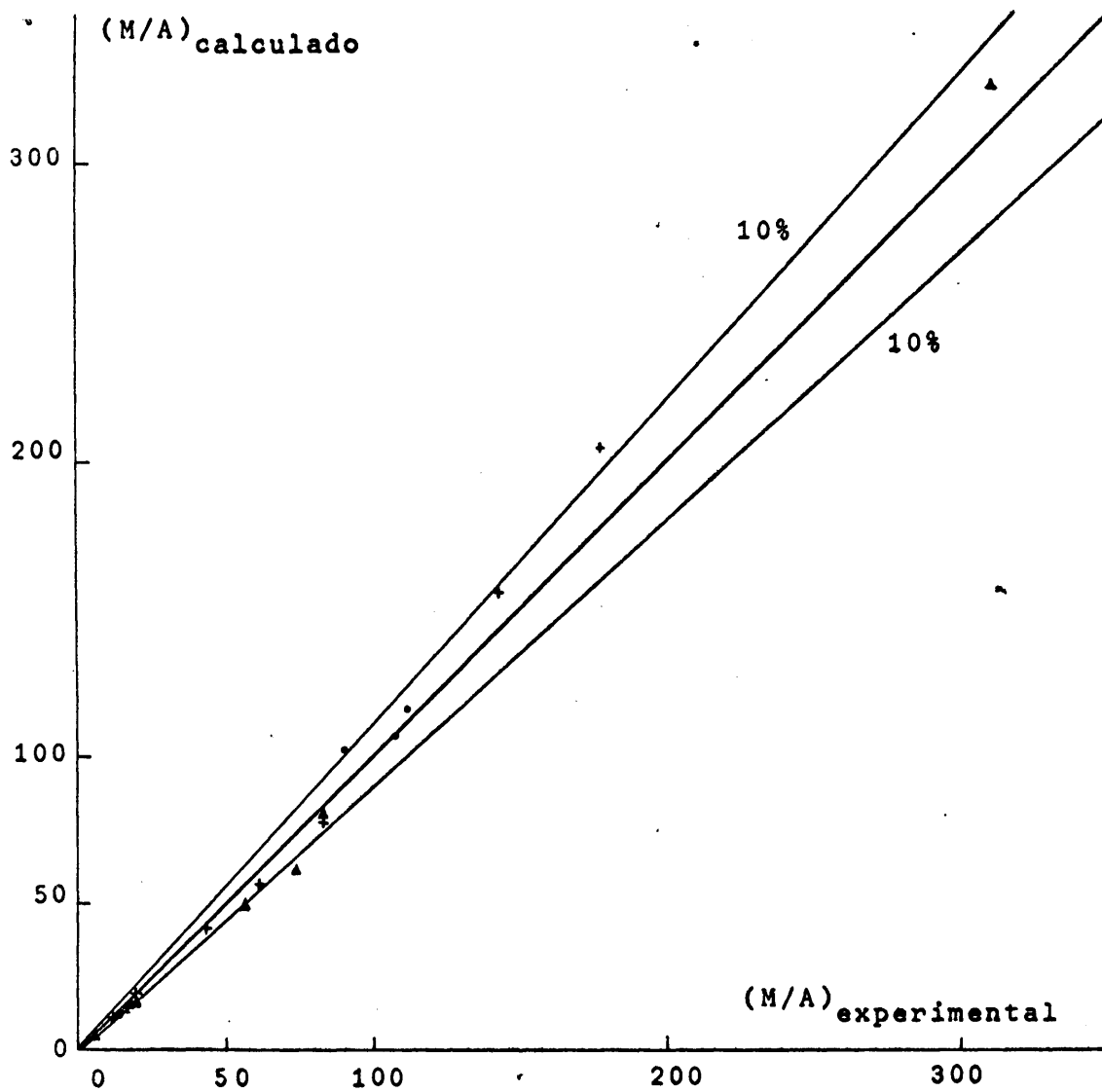


FIGURA 6.31. Comprobación de la ecuación general 6-33.
Relación molar 5,0.

Prescindiendo de estos dos puntos, se puede decir que las desviaciones son:

Relación molar	Desviación
2,0	12%
3,0	11%
5,0	11%

Se han comprobado además los puntos que se encuentran aislados en las Figuras 6.17 a 6.25 por alcanzarse solamente a esa temperatura conversiones superiores a la más elevada de las indicadas como parámetro. La desviación media ha sido del 8,4% en los 5 puntos comprobados.

7. CONCLUSIONES

Como resultado de la investigación desarrollada de que se da cuenta en esta Memoria se llega a las siguientes conclusiones:

1^a. El silicato aluminico constituye un catalizador muy adecuado para la producción de metilaminas a partir de metanol y amoniaco. Su composición en moles es:

SiO_2 60%

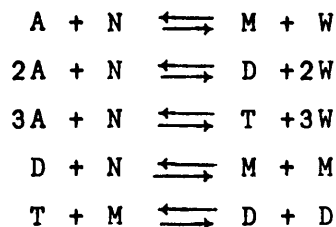
Al_2O_3 40%

Ensayado durante más de 80 horas no ofreció síntoma alguno de desactivación. Los rendimientos alcanzados con el mismo son comparables a los mejores que figuran en la bibliografía para otros catalizadores como el fosfato de boro, y las selectividades alcanzadas con el mismo superan claramente a la de los restantes catalizadores indicados.

2^a. Los rendimientos óptimos de las tres aminas se obtuvieron en las siguientes condiciones:

Exp. n°	Temp. °C	r _m	M/A	aminas que se forman simultaneamente	
MMA	47	410	5,0	336,4	DMA 24,6 % TMA 33,2 %
DMA	44	410	5,0	500,0	MMA 39,3 % TMA 35,1 %
TMA	19	350	2,0	500,0	MMA 14,7 % DMA 16,7 %

3ª. Después de estudiar un grupo de reacciones, que se han considerado como más probables por razones termodinámicas, el sistema más sencillo que puede explicar cualitativamente la formación de las tres metilaminas es el formado por las siguientes reacciones irreversibles:



4ª. No se ha conseguido deducir teóricamente ecuaciones de velocidad neta de formación de dichas aminas que se ajusten a los datos experimentales. Sin embargo, se puede establecer que en condiciones lejanas al equilibrio (valores bajos de la razón M/A) las reacciones se comportan como irreversibles y están controladas por etapas de adsorción de reaccionantes. En condiciones próximas al mismo (valores elevados de la razón M/A) únicamente se han obtenido resultados aceptables cuando se suponía que las etapas controlantes eran la reacción química superficial.

5ª. A partir de las curvas de distribución obtenidas, se ha conseguido deducir para las tres aminas y a cada relación molar una ecuación general del tipo

$$\frac{M}{A} = C_1 e^{C_2 x + C_3/T}$$

que como se ve relaciona la razón M/A con la conversión y la temperatura. Se han deducido los valores de las tres constantes para las tres relaciones molares, considerando posible la interpolación. Al intentar reproducir los resultados experimentales con dicha ecuación, el error de una serie de valores tomados al azar no ha sobrepasado el 12%.

6ª. Naturalmente, a partir de la ecuación general anterior se deduce una ecuación empírica, también general, para las velocidades netas de formación de las aminas.

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de esta investigación se recomienda:

1°. Experimentar el proceso con un catalizador de fosfato de boro-silal. Habría que conseguir previamente una forma de este catalizador con adecuada resistencia mecánica.

2°. Confirmar los datos cinéticos de esta Memoria en una instalación piloto, con catalizador en lecho fijo.

3°. Desde un punto de vista teórico, resultaría interesante profundizar en el mecanismo de un sistema tan complejo como éste. Se puede admitir, por ejemplo, que:

- en cada reacción puede controlar más de una etapa.
- la etapa controlante puede ser diferente en cada una de las reacciones.
- en cada ecuación de velocidad neta de reacción pueden intervenir más de dos constantes.

9. APENDICES

9.1 DETALLES DEL APARATO

9.1.1 Manómetros

Para la medida de la presión en determinadas partes de la instalación, se utilizaron manómetros de vidrio en U. Cuando se deseaban medir diferencias de presión pequeñas se empleó como líquido manométrico un aceite de silicona (Fluido 47 V 300 suministrado por Siliconas Hispania, S.A.) en el que resultó despreciable la solubilidad del amoníaco. Presentaba la ventaja de que por ser un líquido de viscosidad elevada las oscilaciones debidas a la fluidización del lecho catalítico resultaban muy amortiguadas, no observándose las fluctuaciones habituales con el agua. Con este líquido manométrico se evitaba además el tener que recurrir a soluciones concentradas de hidróxido sódico (utilizadas normalmente en contacto con amoníaco) cuyo manejo resulta siempre engorroso.

Para los manómetros destinados a medir diferencias de presión mayores entre un determinado punto de la instalación y la atmósfera, se utilizó mercurio como líquido manométrico. Aunque el mercurio reacciona con el amoníaco a elevada presión para dar lugar a un compuesto con las propiedades del fulminato de mercurio, cuando se reduce la relación amoníaco a mercurio, no existió en ningún momento peligro de explosión por trabajar siempre a presiones bajas. Recientemente, se ha publicado un interesante estudio (29) sobre riesgos de utilización de amoníaco en contacto con mercurio.

9.1.2 Diafragmas medidores

Para medir el caudal de amoniaco alimentado al reactor, se utilizó un diafragma intercalado en la conducción gaseosa y que consiste en un estrechamiento capilar de vidrio entre dos T del mismo material. La pérdida de carga experimentada por la corriente gaseosa de amoniaco al atravesar dicho estrechamiento (Δh_m) se medía con un manómetro diferencial, cuyas ramas estaban conectadas a las dos T indicadas. Una toma de presión adicional en la parte posterior del estrechamiento permitía medir la presión absoluta post-diafragma ($P_{p.d.}$) mediante un manómetro de mercurio abierto a la atmósfera y la presión atmosférica (P_{atm}). También se medía la temperatura post-diafragma ($t_{p.d.}$).

De acuerdo con el teorema de Bernouilli, al representar $\log q \sqrt{P_{p.d.}/T_{p.d.}}$ frente a $\log \Delta h_m$ debe obtenerse una línea recta. Utilizando esta representación, se calibró experimentalmente el diafragma con amoniaco, cuyo caudal se midió por el aumento de peso de la muestra recogida en un determinado intervalo de tiempo o por una alcalimetría de la misma. En ambos casos se obtuvieron valores coincidentes y como se conocía la presión y la temperatura post-diafragma del amoniaco podía calcularse el valor de la ordenada. También se utilizó como ordenada la expresión $\log Z \sqrt{T_{p.d.}/P_{p.d.}}$ representando Z el caudal molar, mmoles/seg. Ambas representaciones condujeron a rectas paralelas. La ventaja de la segunda representación es que $Z = (=q/v_m)$ es el valor utilizado para el cálculo de la relación molar y por tanto, indirectamente, también para el de la relación M/A.

A fin de cubrir un amplio margen de caudales de amoniaco se emplearon para su medida dos diafragmas que designamos por D-1 y D-2. Los datos correspondientes a sus calibrados se encuentran en las Tablas 9.1 y 9.2 y las rectas de calibrado en las Figuras 9.1 y 9.2.

Para facilitar los cálculos también se construyó un nomograma que permite evaluar graficamente $\sqrt{P/T}$ a partir de la presión y de la temperatura post-diafragma (Figura 9.7).

TABLA 9.1

Calibrado del diafragma D.1 (con amoniaco)

Zona de caudales útil: de 4 a 30 cm³/seg de NH₃ medidos en condiciones ambiente

Δh diaf. mm.liq.manométrico	P.p.d. mm Hg	T °K	θ seg.	Δ Peso gr de NH ₃	q _{p.d.} cm ³ /seg	q _{p.d.}	$\frac{P.p.d.}{T.p.d.}$	Z	$\frac{T.p.d.}{P.p.d} \cdot 10^2$ Z = mmol/seg
10	707	290	296	1,0319	3,90	6,09			9,77
25	707	290	300	1,2836	6,41	10,00			16,05
44	707	290	263	1,5660	8,91	13,91			22,34
69	701	291	262	1,9896	11,53	17,9			28,8
126	695	291	239	2,4828	15,89	24,6			39,5
166	702	291	171,6	2,9550	18,54	28,8			46,2
301	704	291	200,2	3,3833	25,58	39,8			63,9
439	705	291	150,8	3,0835	30,96	48,2			77,3

TABLA 9.2

Calibrado del diafragma D-2 (con amoniaco)

Zona de caudales útil: 1 a 15 cm³/seg de NH₃ medidos en condiciones ambiente

Δh diaf. mm liq.man.	P.p.d. mm Hg	T.p.d. °K	θ seg.	ΔPeso gr. de NH ₃	Análisis moles de NH ₃	q _{p.d.} cm ³ /seg.	q _{p.d.} p.p.d.	Z	$\frac{T_{p.d.}}{P_{p.d.}} 10^2$
11	708	290	1000	1,0363	-	1,55	2,42		3,89
18,5	709	290	597	0,8491	-	2,13	3,33		5,34
30	709	290	600	1,1684	-	2,91	4,55		7,30
45	709	290	607	1,4651	-	3,62	5,66		9,06
102	709	289	487	1,8924	-	5,81	9,11		15,59
205	709	290	440	2,5267	-	8,57	13,4		21,56
410	709	290	270	2,2643	-	12,34	19,3		31,02
51,5*	723	295	5400	--	0,774	3,75	5,88		9,16
77*	724	304	5400	--	1,053	5,10	7,87		12,6
98*	722	296	5400	--	1,206	5,70	8,90		14,3
181*	727	297	5400	--	1,649	7,73	12,1		19,5
269*	727	295	5400	--	2,085	9,81	15,4		24,6
339*	728	296	5400	--	2,395	11,22	17,6		28,3

*

Estas medidas corresponden a experimentos realizados durante la puesta a punto del aparato.

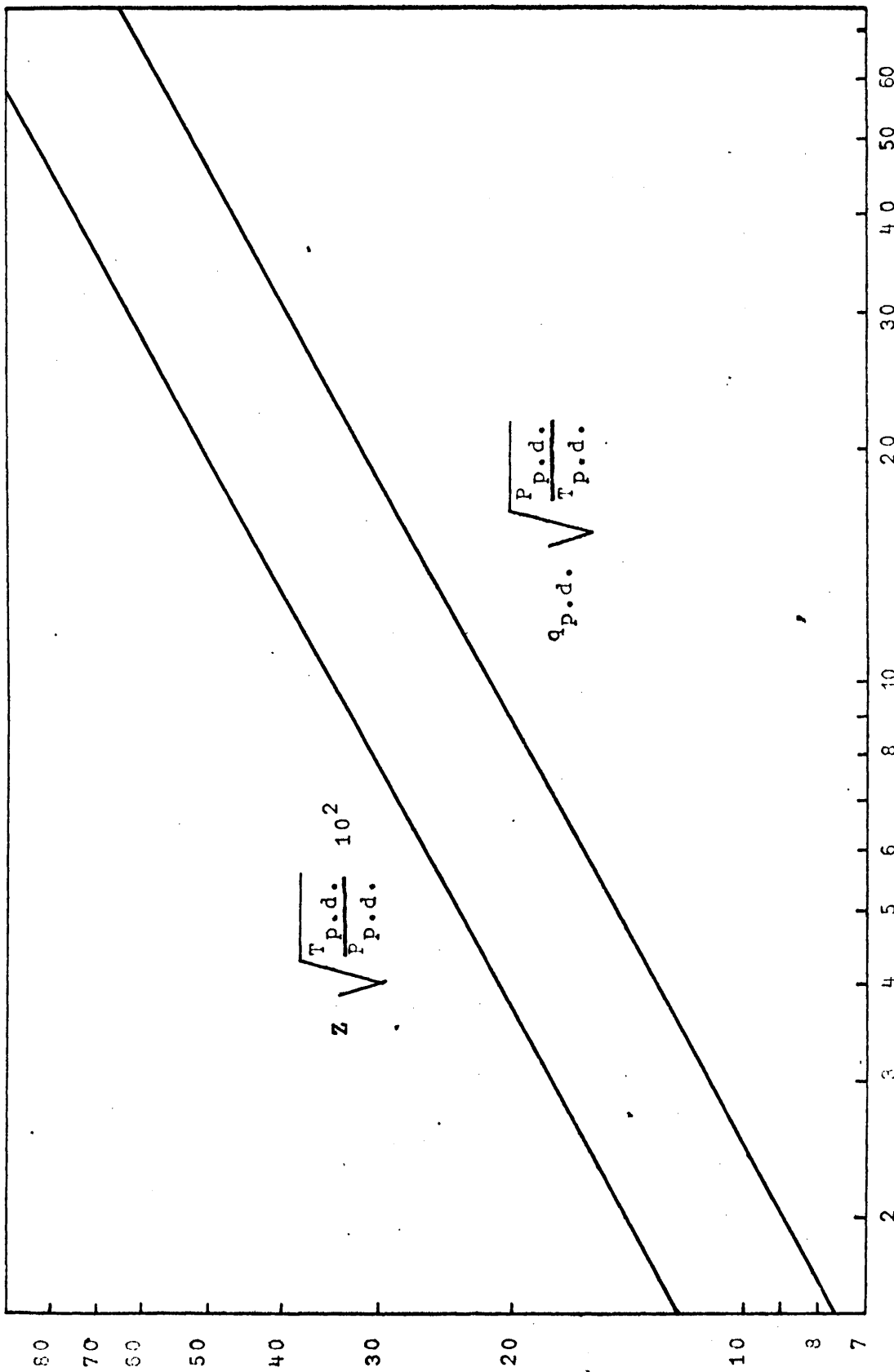


FIGURA 9.1 Calibrado del diafragma D-1 (con amoniaco)

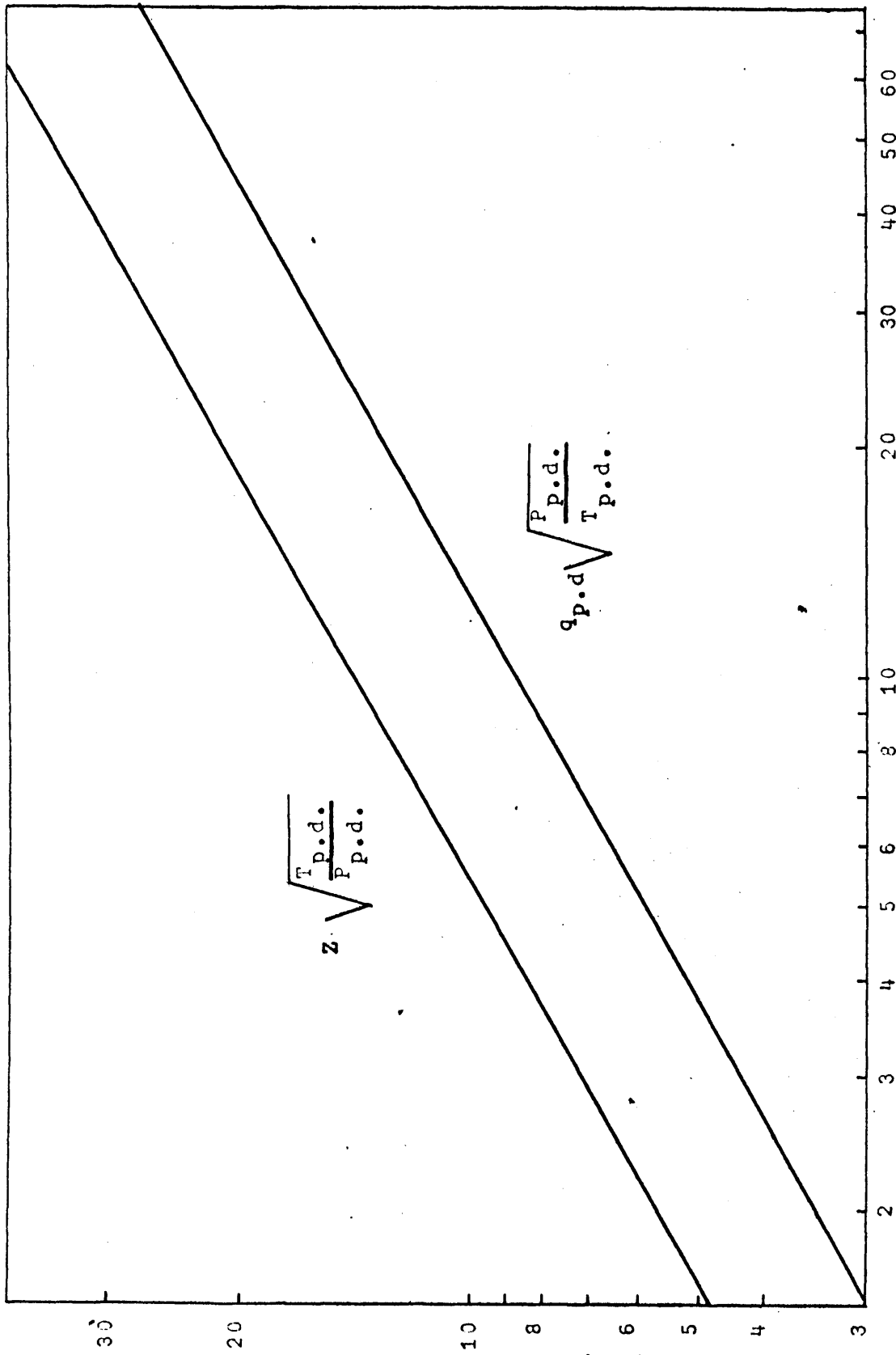


FIGURA 9.2 Calibrado del diafragma D-2 (con amoniaco)

9.1.3 Rotámetro

Para comprobar la constancia de caudal del metanol durante los experimentos se utilizó un rotámetro Fischer&Porter Ibérica, modelo 08 F 1/16 - 08 - 4/36 con flotador de zafiro, que se calibró experimentalmente a fin de poder fijar en cada experimento un caudal muy próximo al requerido, fácil de corregir durante el periodo previo de estabilización para conseguir el valor previsto. No se tomaron precauciones especiales en este calibrado, ya que el caudal de metanol se determinaba a partir de las lecturas inicial y final de la bureta y del tiempo de duración del experimento. Los datos referentes a este calibrado se encuentran en la Tabla 9.3 y se han representado en la Figura 9.3.

9.2 DETALLES DEL PROCEDIMIENTO

9.2.1 Preparación de catalizadores

9.2.1.1 Fosfato de Boro

9.2.1.1.1 Preparación

En su preparación se han seguido las indicaciones de Richard, Lutz y Guyer (19).

A 434 gr. de ácido bórico (7,0 moles) con un tamaño de partícula inferior a las 30 micras, se añaden agitando constantemente 800 gr. de ácido fosfórico concentrado de 89% (densidad 1,75 gr/cc). Resulta así una masa blanca consistente que se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. Se seca a continuación a 140°C y después de la activación (ver apartado siguiente) se tritura y tamiza recogiendo una fracción con un tamaño medio de partícula de 0,180 mm.

9.2.1.1.2 Activación

Se realiza por calcinación en un horno a 350°C durante tres horas. Una vez tamizado se fluidiza en el reactor

TABLA 9.3

Calibrado experimental del rotámetro (con metanol)

(20°C y 1 atm)

Posición del flotador	Nº de ensayos	Volúmen cm ³	θ medio seg.	Caudal c.c./min.
2,3	6	9,0	3600	0,150
3,0	6	2,0	489	0,189
3,5	4	2,0	578	0,208
4,0	4	2,0	477	0,252
4,5	6	2,0	395	0,304
5,0	4	2,0	320	0,374
5,5	4	2,0	247,3	0,485
6,0	3	2,0	205,7	0,583
6,5	3	2,0	158,6	0,757
7,0	5	2,0	132,6	0,905
7,5	6	2,0	109,1	1,100

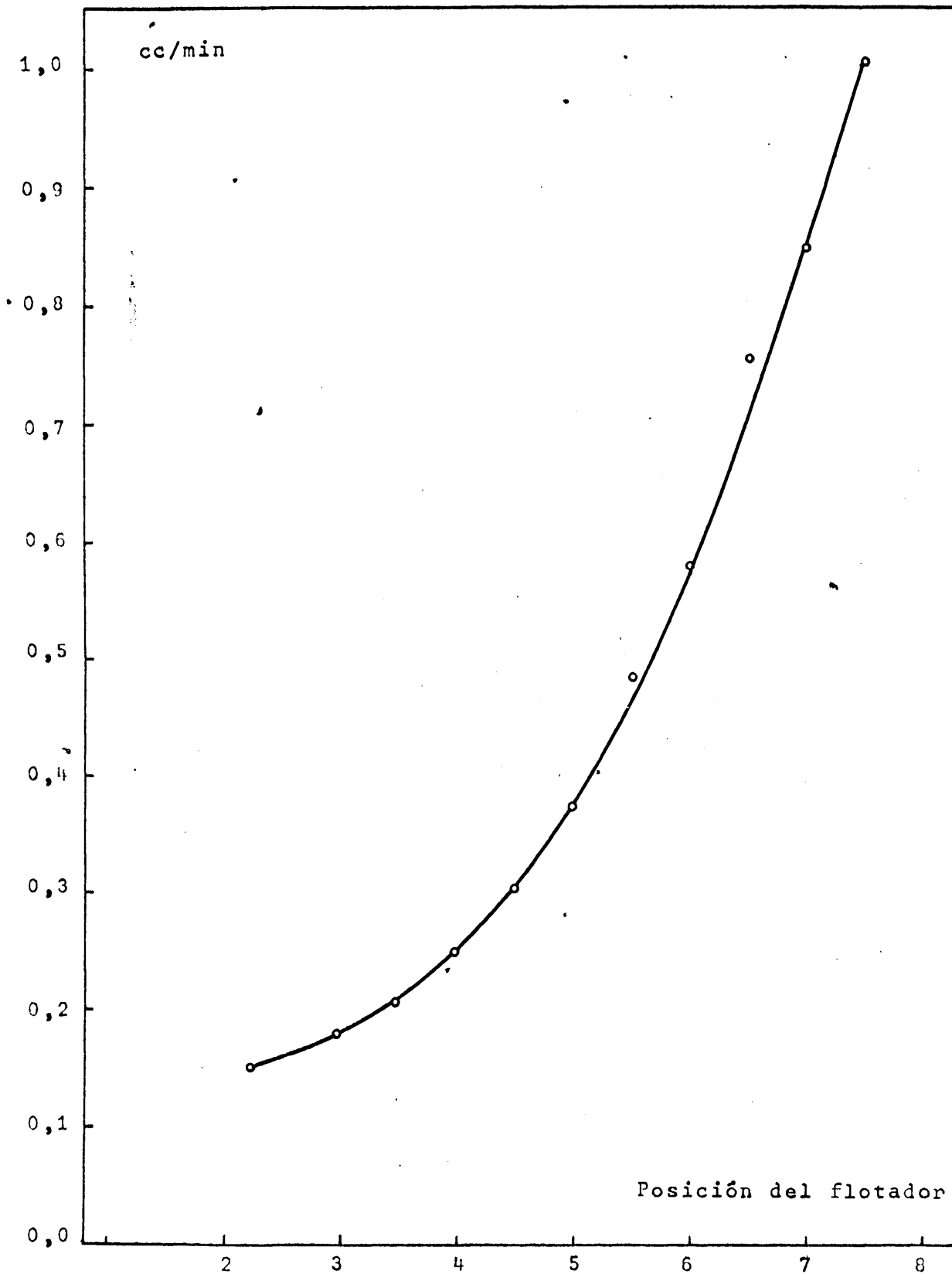


FIGURA 9.3 Calibrado del rotámetro (con metanol)
a 20°C y 1 atm.

en corriente de amoniaco a una temperatura de 400°C durante dos horas a presión absoluta de 300 mm Hg aproximadamente.

9.2.1.2 Silal

9.2.1.2.1 Preparación

Se mezclan cantidades estequiométricas de sulfato aluminico y silicato sódico en disolución acuosa agitando mecanicamente y el precipitado formado se lava con agua destilada hasta reacción negativa de sulfatos en las aguas de lavado. El producto se centrifuga y se sitúa en bandejas para que se seque al aire cuidando que no se forme una masa compacta. Por último se introduce en un secadero de bandejas a 70°C. Se tritura y tamiza recogiendo la fracción comprendida entre los tamices números 80-140 de las normas A.S.T.M. a la que corresponde un tamaño medio de partícula de 0,140 mm.

9.2.1.2.2 Activación

Se lleva a cabo en el mismo reactor en lecho fluidizado y en corriente de amoniaco a una temperatura aproximada de 400°C y con una presión absoluta sobre el lecho que oscila alrededor de los 300 mm. de mercurio.

9.2.1.3 Fosfato de boro-silal

9.2.1.3.1 Preparación

Se mezclan 510 gr. de ácido fosfórico concentrado ($d = 1,75$) con 200 c.c. de agua y con buena agitación y poco a poco se añaden 90 gr. de ácido bórico finamente molido con un tamaño de partícula inferior a las 30 micras. Por último, y manteniendo la agitación, se añaden 200 gr. de silal de tamaño adecuado. La masa resultante se introduce en una estufa a 110-140°C agitando de vez en cuando, hasta que pierde la mayor parte del agua. Se mantiene a 140°C y después de la activación, se tritura y tamiza, recogiendo la fracción que tiene un tamaño medio de 0,200 mm.

9.2.1.3.2 Activación

El sólido obtenido después de secarlo a 140°C, se calienta a 350°C durante tres horas. Una vez seleccionado el tamaño de partícula más adecuado, se fluidiza el catalizador en corriente de amoníaco durante cuatro horas a 400°C manteniendo una presión absoluta no superior a los 300 mm. Hg.

9.2.2 Experimentos de fluidización

Se realizaron experimentos de fluidización con los tres catalizadores, utilizando los tamaños de partícula y las cantidades que habían de utilizarse en los experimentos de selección del catalizador. En las Figuras 9.4, 9.5 y 9.6, se presentan los resultados correspondientes a los valores resumidos en las Tablas 9.4, 9.5 y 9.6.

TABLA 9.4

Experimentos de fluidización: Catalizador fosfato de boro

Condiciones	Caudal cm ³ /seg.	Δh_{lecho} mm liq. man.	Δh_{placa} mm liq. man.	$\Delta h_{\text{lecho}} - \Delta h_{\text{placa}}$ mm liq. man.
Masa 67,2	* 6,61	40	3	37
Tamaño 70-80 A.S.T.M.	* 9,42	57	4	53
D_p 0,180 mm.	* 12,2	74	5	71
Altura lecho fijo 21,5 cm.	* 14,7	88	5,5	82
Sección reactor 8,76 cm ²	16,6	99	6	93
$P_{\text{atm.}}$ 710 mm Hg	20,1	111	7	104
$t_{\text{amb.}}$ 22°C	23,2	110	8	102
Gas utilizado Amoniaco	27,5	112	9,5	102
Diafragma D-1	32,8	116	12	104
D-2 *	35,3	122	12,5	109

TABLA 9.5

Experimentos de fluidización: Catalizador silal

Condiciones	Caudal cm ³ /seg.	Δh_{lecho} mm liq. man.	Δh_{placa} mm liq. man.	$\Delta h_{\text{lecho}} - \Delta h_{\text{placa}}$ mm liq. man.
Masa 67,2 gr.	2,71	52	1,5	51
Tamaño 80-140 ASTM	3,96	78	2,0	76
D_p 0,140 mm.	4,00	90	2,4	88
Altura lecho fijo 21,5 cm.	5,12	100	2,7	97
Sección reactor 8,76 cm ²	6,06	114	3,0	111
$P_{\text{atm.}}$ 710 mm Hg	7,35	123	3,7	119
$t_{\text{amb.}}$ 23°C	8,00	111	4,0	108
Gas utilizado Amoniaco	9,16	114	4,7	109
Diafragma D-2	10,70	116	5,5	111
	12,06	118	6,1	112
	13,75	120	7,0	113

TABLA 9.6

Experimentos de fluidización: Catalizador Fosfato de boro sobre silal

Condiciones	caudal cm ³ /seg.	Δh_{lecho} mm liq. man.	Δh_{placa} mm liq. man.	$\Delta h_{\text{lecho}} - \Delta h_{\text{placa}}$ mm liq. man.
Masa	19,8	114	10	104
Tamaño	28,5	165	16	149
D_p	33,7	195	21	174
Altura lecho fijo	40,2	229	26	203
Sección del reactor	49,3	223	34	189
$P_{\text{atm.}}$	55,7	230	41	189
$t_{\text{amb.}}$	69,4	248	56	192
Gas utilizado	84,9	283	61	202
Diaphragma utilizado				

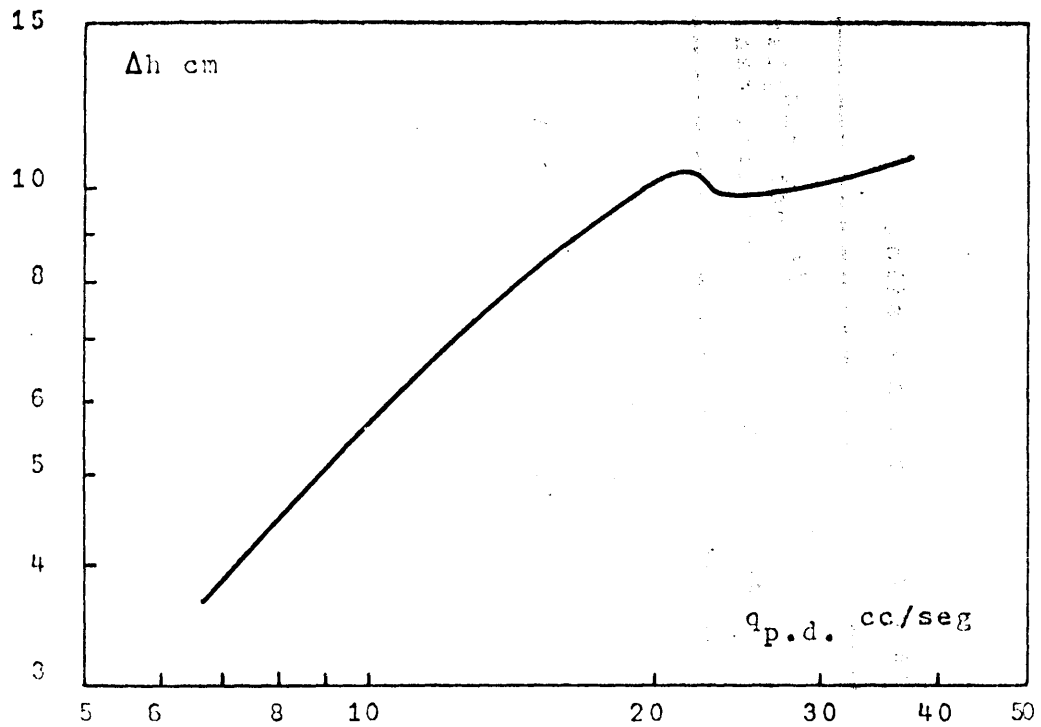


FIGURA 9.4 Experimentos de fluidización.
Catalizador: Fosfato de Boro

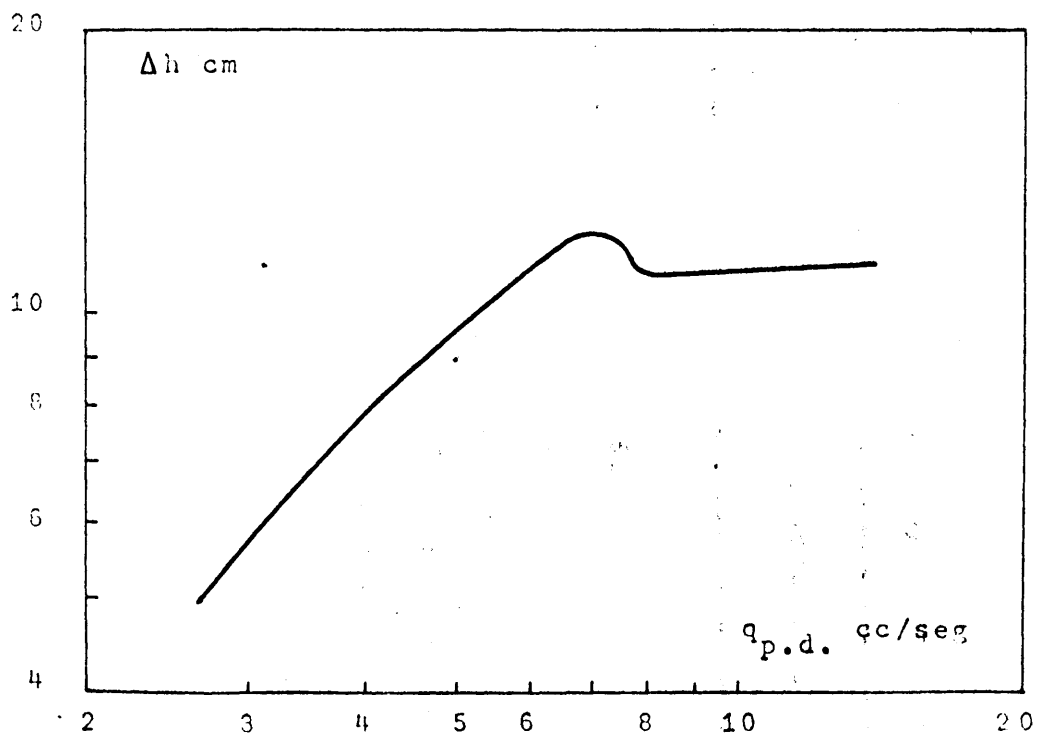


FIGURA 9.5 Experimentos de fluidización.
Catalizador: Silal

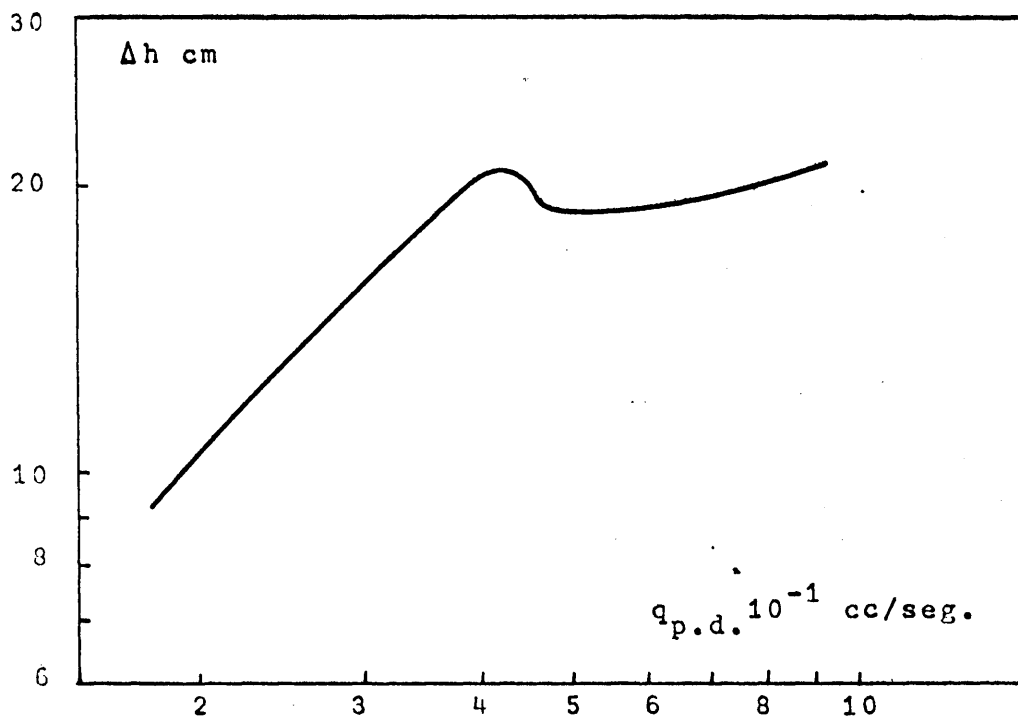


FIGURA 9.6 Experimentos de fluidización
Catalizador: Fosfato de boro-silal

9.2.3 Métodos analíticos

El análisis del producto de reacción constituyó un serio problema debido a las características tan similares de las tres metilaminas que en él se encontraban.

Se hizo una cuidadosa revisión bibliográfica a fin de poder analizar muestras conteniendo amoniaco y las tres metilaminas. Se pretendía analizar las aminas directamente y se procuró que los métodos seleccionados no exigieran separaciones a fin de evitar errores y ganar tiempo puesto que el número de muestras a analizar habría de ser elevado. No resultaba necesario el análisis directo de los reaccionantes no consumidos puesto que se disponía de suficientes ecuaciones de balances para determinarlos. Sin embargo como existía la posibilidad de formación de productos secundarios como el éter dimetílico, resultaba preciso o bien analizar directamente éste o bien el metanol sin reaccionar a fin de calcular entonces el éter dimetílico por balance de carbono.

Para el análisis de la mezcla de amoniaco y metilaminas se probaron métodos volumétricos en disolventes acuosos y no acuosos con indicadores visuales y potenciométricos para la determinación del punto final, métodos colorimétricos y cromatografía de gases.

En todas las muestras se determinó la alcalinidad total, con un ácido fuerte utilizando como indicador visual el rojo de metilo. Este análisis representa la suma del amoniaco sin reaccionar y de las tres metilaminas en el producto de reacción y mediante un balance de nitrógeno servía para comprobar el diagrama medidor. Conocidas las cantidades de las aminas presentes se utilizó este análisis para deducir el valor del amoniaco sin reaccionar.

Para el análisis de la MMA y de la DMA, se ha seguido un método (30) basado en la reacción de las aminas primarias y secundarias con sulfuro de carbono para formar los ácidos ditio-

carbámicos.



Se llevó a cabo esta reacción en condiciones en que el amoniaco no reaccionase (0°C y en presencia de piridina), utilizando además un medio fundamentalmente no acuoso en el que estaba exaltada la acidez de los ácidos diotiocarbámicos formados.

Se realizó esta misma valoración en presencia de 2-etilhexaldehído, obteniendo entonces únicamente la acidez correspondiente al ácido dimetilditioarbámico, pues la MMA reaccionaba según



resultando un compuesto neutro en las condiciones del análisis. De la última valoración se deduce directamente la cantidad de DMA presente y por diferencia con el resultado de la primera se calcula la cantidad de MMA.

Para el análisis de la TMA se trató una parte alícuota de problema con una mezcla acetilante. Reaccionan todos los productos pero la TMA queda en forma de acetato, compuesto que en medio acético se comporta como una base fácilmente valorable.

El metanol que no ha reaccionado se determinó conductimétricamente (31) pero para ello resultaba necesario hacer una separación previa del metanol de los restantes productos.

Se estudió también el análisis por cromatografía de gases. Se disponía de un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, modelo F-6 provisto con detector de conductividad y de ionización (F.I.D.) y se probaron varias columnas preparadas en

este Laboratorio siguiendo las indicaciones dadas en la Bibliografía. En la Tabla 9.7 se resumen las composiciones de las columnas ensayadas. No se obtuvieron resultados satisfactorios cuando se utilizó como fase estacionaria la dietanolamina (32) o el alcohol cetílico (33). Se probaron también trietanolamina (34) y tetrahidroxi-etilendiamina (35) obteniéndose buenas separaciones pero los análisis realizados con ésta última son largos pues la temperatura de la columna no deben sobrepasar los 50°C.

Los mejores resultados se han obtenido con la trietanolamina (columna 3-A) en las condiciones siguientes:

Temperatura columna	100°C
Gas portador	Helio
Caudal del gas portador	50 cc/min
Sobrepresión entrada	1,5 Kg/cm ²
Detector	F.I.D.

El tiempo de duración de cada análisis es de unos 8-10 minutos, pero se esperó un tiempo bastante mayor entre dos análisis para que se completara la eliminación del agua que se introduce con la muestra y que no es detectada por el F.I.D.. El tiempo de utilización de la misma columna es muy reducido pues la gran cantidad de agua que se inyecta en cada muestra afecta a la fase estacionaria, a pesar de las precauciones tenidas.

Sin embargo, se analizaron los productos correspondientes a los experimentos relativos a la selección del catalizador con una misma columna de este tipo (3-A) obteniéndose resultados solo con fines comparativos, pues no se dispuso de los compuestos puros para determinar los factores del análisis cromatográfico (en estos cálculos comparativos se tomó la unidad como factor; en la práctica dichos factores suelen ser siempre bastante próximos al valor utilizado).

TABLA 9.7

Composición de las columnas preparadas para realizar análisis por cromatografía gaseosa

Columna	1A	2A	3A	3A,*	3B	3B,*	3B"	3C**	4B	5A*
Chromosorb W	60	83,3	67,2	75,3	--	--	--	--	--	71,5
Celite 545	--	--	--	--	75,3	75,3	76,9	--	83,4	--
Oxido de Mg	--	--	--	--	--	--	--	40	--	--
Dietanolamina	28,8	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Dodecanol	7,2	--	--	--	--	--	--	--	--	--
T.E.A.	--	--	28,8	21,6	21,6	21,6	23,1	60	--	--
Hexadecanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cetil-alcohol	--	--	--	--	--	--	--	--	16,6	--
T.H.E.E.D.	--	12,5	--	--	--	--	--	--	--	--
T.E.P.	--	4,2	--	--	--	--	--	--	--	--
Yoduro Sódico	4	--	4	3	3	3	--	--	--	2,8

* Columnas cuyo soporte ha sido lavado con solución de NaOH en Metanol al 5%

** Columna construida en vidrio de 1 m. de longitud.

9.2.3.1 Determinación de la alcalinidad total

9.2.3.1.1 Reactivos

- Ácido clorhídrico. 1N. Se preparó por dilución de ácido clorhídrico concentrado ($d = 1,18$) determinando su factor con

- Carbonato sódico (Merck R.A.) y utilizando

- Rojo de metilo como indicador. (solución al 0,02% en una mezcla de alcohol - agua 1:1).

9.2.3.1.2 Método experimental

Se toma como muestra una cantidad tal que no contenga más de 50 miliequivalentes (meq.) de nitrógeno básico (calculado como amoniaco alimentado según las predicciones hechas para el experimento que se quería analizar).

Se coloca en un matraz la cantidad teórica (un poco por defecto) de ácido clorhídrico 1N necesaria para neutralizar dicha muestra, se añade ésta, a continuación el indicador y se finaliza la valoración con el mismo ácido. Se toman estas precauciones para evitar pérdidas, dado que la muestra contiene productos muy volátiles.

9.2.3.2 Análisis de la suma de MMA y DMA

9.2.3.2.1 Reactivos y aparatos

Hidróxido sódico 0,3N en solución acuosa. Se estandariza con

Ftalato ácido de potasio (Merck R.A.)

Alcohol isopropílico (Jaber Q.P.)

Piridina (Panreac Q.F.)

Sulfuro de Carbono (Panreac R.A.)

Fenolftaleina (Solución al 1% en piridina)

Mezcla refrigerante para alcanzar temperaturas de -10°C

Agitador magnético

9.2.3.2.2 Método experimental

Se toma una fracción de la muestra original que no contenga más de 15 meq. de amina primaria y secundaria y no más de 30 meq. de amina terciaria y amoniaco. Puesto que la muestra es normalmente muy concentrada en amoniaco se puede tomar un volúmen adecuado para no sobrepasar un total de 30 meq. de nitrógeno básico.

Esta muestra se pasa a un erlenmeyer que contiene una mezcla de 75% de alcohol isopropílico y 25% de piridina, se cierra bien el matraz y se enfria hasta -10°C en un baño de hielo y sal (interfiere el anhídrido carbónico por lo que no deben utilizarse mezclas frigoríficas que lo contengan). Inmediatamente se valora con hidróxido sódico 0,3N utilizando de 6 a 8 gotas de indicador para determinar el punto final en el que el color de la fenolftaleina debe ser estable, al menos durante un minuto.

Se debe hacer un ensayo en blanco cada vez que se prepara una nueva mezcla de alcohol isopropílico - piridina.

9.2.3.3 Análisis de DMA

9.2.3.3.1 Reactivos y aparatos

Los mismos indicados en el apartado 9.2.3.2.1 y

2 - Etilhexaldehído (B.D.H.; Q.P.) en solución piridinica al 50% con

Fenil α naftilamina como estabilizador (0,5%). Este estabilizador comunica una ligera coloración a la solución pero no interfiere en la determinación del punto final de la valoración. Se almacena en atmósfera inerte y aislado de la luz.

9.2.3.3.2 Método experimental

A un erlenmeyer de 250 c.c. que contiene 50 ml de alcohol isopropílico, se añaden 10 ml de la solución de 2-etilhexal-

dehído desde una bureta que se llena arrastrando la solución con un gas inerte.

Se toma una fracción de la muestra original igual a la utilizada en la determinación conjunta de DMA y MMA y se añade al disolvente indicado dejándola reposar unos 10 minutos para que se complete la reacción entre la MMA y el aldehído. Se añaden 25 ml. más de alcohol isopropílico y se enfría la mezcla hasta -10°C con un baño refrigerante adecuado. Se agregan 10 ml. de sulfuro de carbono y de 6 a 8 gotas de indicador. Inmediatamente se valora con hidróxido sódico 0,3N a temperatura inferior a los 0°C .

Se debe efectuar un ensayo en blanco para determinar la cantidad de NaOH que consume el aldehído. Se controlará frecuentemente este consumo dada la fácil oxidación del aldehído a ácido.

9.2.3.4 Análisis de TMA

9.2.3.4.1 Reactivos y aparatos

Acido acético glacial (Probus R.A.) como disolvente.

Anhídrido acético (Probus R.A.).

Mezcla acetilante. Se mezclan ácido y anhídrido acético en la proporción de 1:10.

Acido perclórico 0,1N que se prepara diluyendo el ácido concentrado con ácido acético glacial. Se añade un ligero exceso de anhídrido acético para eliminar el agua contenida en los ácidos utilizados. Se estandariza con

Ftalato ácido de potasio usando como indicador

Azul Oracet B en disolución al 1% en ácido acético glacial.

Potenciómetro equipado con electrodos de vidrio y calomelanos. Se dispone del modelo Expandomatic de la Casa Beckman Instrumentas, Inc.

9.2.3.4.2 Método experimental

Se toman 2 ml. de la muestra original que se añaden a 22 ml. de la mezcla acetilante. Se deja perfectamente cerrado, durante al menos tres horas (usualmente una noche). Se diluye después con 20 ml. de ácido acético glacial e inmediatamente se valora con el ácido perclórico 0,1N. El punto final se determina representando graficamente los valores de las lecturas de los potenciales frente a los volúmenes añadidos y sobre dicha gráfica se localiza el volumen correspondiente al punto de inflexión.

9.2.3.5 Análisis de metanol

9.2.3.5.1 Reactivos y aparato

Acido clorhídrico concentrado (d = 1,19)

Permanganato potásico 0,1N

Hidróxido sódico al 50%

Cloruro bórico al 30%

Formiato sódico 0,1N

Electrodos de Platino y calomelanos para acoplar al potenciómetro.

9.2.3.5.2 Separación

Una fracción de la muestra original se neutraliza de la forma indicada en el apartado 9.2.3.1.2 utilizando ácido clorhídrico concentrado y procurando que no se sobrecaliente la solución. A continuación se destila recogiendo el destilado en un matraz que se enfria a -10°C con una mezcla refrigerante de hielo y sal. El destilado solidifica inmediatamente. Cuando haya destilado todo el metanol de la muestra, se interrumpe la destilación. Se espera a que el destilado alcance la temperatura ambiente y se enrasa a un volumen determinado en un matraz aforado.

9.2.3.5.3 Método experimental

Se toma una muestra que contenga unos 2 meq. de metanol y se adicionan a una mezcla de 20 ml. de permanganato potásico que contiene 10 ml. de hidróxido sódico al 50% y 50 ml. de agua. Se deja reaccionar durante unos 5 minutos y se añaden 10 ml. de cloruro bórico al 30%. El exceso de permanganato se valor potenciométricamente con los electrodos de Pt y calomelanos con formiato sódico 0,1N esperando unos minutos para que se complete la reacción después de cada adicción de formiato. Se representan gráficamente los voltajes frente a los volúmenes determinando el punto de inflexión de la curva resultante. Este punto no coincide con el cambio de color de la disolución pero se demostró que es el valor que debe tomarse como final de la valoración. La potenciometría debe realizarse con buena agitación.

9.2.4 Cálculos

Se desarrollaron todos los correspondientes al experimento n° 46. La Tabla 9.8, que sigue, incluye todas las anotaciones tomadas durante dicho experimento.

9.2.4.1 Previsiones

En la Tabla 5.6 figuran los valores de las variables que se deseaban en dicho experimento. Son:

Masa de catalizador (gr.)	100
Moles de metanol alimentado (moles/hr)	0,3
Relación molar del alimento (mol de NH_3 /mol MeOH)	3,0
Temperatura (°C)	410

En primer lugar se calculó el volumen total de gases que, según los anteriores valores, tenían que circular a través del lecho durante el experimento. El número total de moles a alimentar era de $(0,3 + 3 \times 0,3) = 1,2$ moles/hr, y puesto que la presión era de 710 mm. de Hg (se supone la at-

TABLA 9.8

Hoja en que se toman datos experimentales. Los datos que se indican corresponden al experimento n° 46 con el que posteriormente se explican los cálculos

OBTENCION DE METILAMINAS

FACULTAD DE CIENCIAS

INGENIERIA QUIMICA

Experimento n° 46 Fecha 1 - Marzo - 1967

Catalizador *Silical* Masa 100 gr. Tamaño 80-140 Activación a vacío
Previsiones

Relación M/A 333 Masa 100 gr. A 0,3 moles de MeHO/hr.

Relación molar 0,3 moles de MeOH/hr 0,2028 cc/min. 1,014 cc/5 min.

3,0 (B = 0,25) 0,9 moles de NH₃/hr 0,250 mmol/seg. F T/P 0,1598

Resúmen de previsiones Δ h_{lm} 12,0 Posición rotámetro 3,55 Temperatura 410°C

CAUDAL DE AMONIACO	Δ h mercurio 20 mm Hg	CAUDAL DE METANOL	Temperatura media 25,2°C
	Temperatura NH ₃ 28°C		Lectura inicial 29,5 cc
	P atmosférica 715,5 mm Hg		Lectura final 41,58 cc
			Volúmen alimentado 12,08 cc

Empieza paso metanol 11 h. 30'

Empieza experimento 13 h. 40'

Duración experimento una hora

Tiempo de envejecimiento 3.345 min.

Tiempo de envejecimiento final 3.535 min.

TABLA 9.8 (Continuación)

$\Delta h_{l.m.}$ (caída de fluidización) 196 mm Hg.
 $\Delta h_{mercurio}$ (salida reactor diferencia con la atm.) 6 mm Hg
 1^{er} Colector contiene 80 mL de H₂O a 0°C 2^o Colector contiene 40 mL de H₂O a 0°C
 Temperatura ambiente 28°C Posición Variac 10,8 Voltaje salida 260 V
 Termómetro de Resistencia de Pt Posición 57 Escala 5
 Control de temperatura Posición 57 Registro gráfico de temp. Temp. media señalada
 Escala 6

Tiempo mm	T.ensan. °C	T.MeOH °C	L.bureta cc	$\Delta h_{l.m.}$ cm	P.rot.	Nivel	OBSERVACIONES:
0	236	25,2	29,5	12,05	3,55	3,2	
5	236	25,2	30,5	12,0	3,45	3,2	
10*	236	25,2	31,7	12,1	3,55	3,2	
15**	236	25,2	32,5	12,0	3,55	3,2	
20	-	-	-	-	-	-	Inicial 3,2
25	236	25,2	34,52	12,0	3,55	3,2	Final 3,2
30**	236	25,1	35,52	12,05	3,55	3,2	
35	-	-	-	-	-	-	
40	236	25,2	37,54	12,00	3,51	3,2	
45	236	25,2	38,53	12,05	3,50	3,2	
50	236	25,2	39,50	12,1	3,50	3,2	
55	236	25,3	40,52	12,0	3,58	3,2	
60	236	25,3	41,58	12,0	3,55	3,2	Los productos de reacción se diluyen hasta 250 ml

* Esta lectura se realizó a los 11 minutos.

** En esta lectura no ha sido realizada ninguna medida.

mosférica) y había que alcanzar en el lecho la temperatura de 410°C, considerando para estos cálculos que la mezcla se comporta como ideal, se tiene:

$$\frac{V}{\theta} = \frac{nRT}{P} \cdot \frac{1}{\theta} = \frac{1,2 \times 0,082(273+410)}{(710/760) \times 3600} =$$
$$= 0,01998 \text{ l/seg} \approx 20,0 \text{ cc/seg.}$$

valor, que como se aprecia en la curva de la Figura 9.5, es superior al caudal mínimo de fluidización.

Puesto que los caudales de alimentación no son muy elevados y eran de esperar conversiones bajas, la duración del experimento fue la normal en esta serie, es decir, 60 min.

Los moles alimentados de metanol representaban un caudal de 0,0833 mmol/seg. y suponiendo una densidad de 0,79 gr/cc (temperatura aproximada de 22°C) equivalen a 0,2028 cc/min., que en la curva de calibrado del rotámetro (Figura 9.3) corresponden a una posición del flotador de 3,5. Este caudal también se calculó para fracciones de cinco minutos (1,01 cc/5 min.) por ser éste el intervalo de tiempo usual para la comprobación del mismo en la bureta.

Por los experimentos previos era de esperar que el caudal de amoniaco sería medido a 28°C y 735 mm de Hg (en este valor de la presión se tuvo en cuenta la pérdida de presión en el lecho y en los colectores en experimentos análogos para sumarsela a la presión atmosférica). En el nomograma indicado en la Figura 9.7 se encontró un valor para la relación $\sqrt{P_{p.d.}/T_{p.d.}}$ de 1,563 con el que se podía calcular el valor de la ordenada en la curva de calibrado del diafragma D-2, (Figura 9.2):

$$Z \sqrt{\frac{T_{p.d.}}{P_{p.d.}}} = \frac{0,900 \times 10^3}{1,563 \times 3600} = 0,1599$$

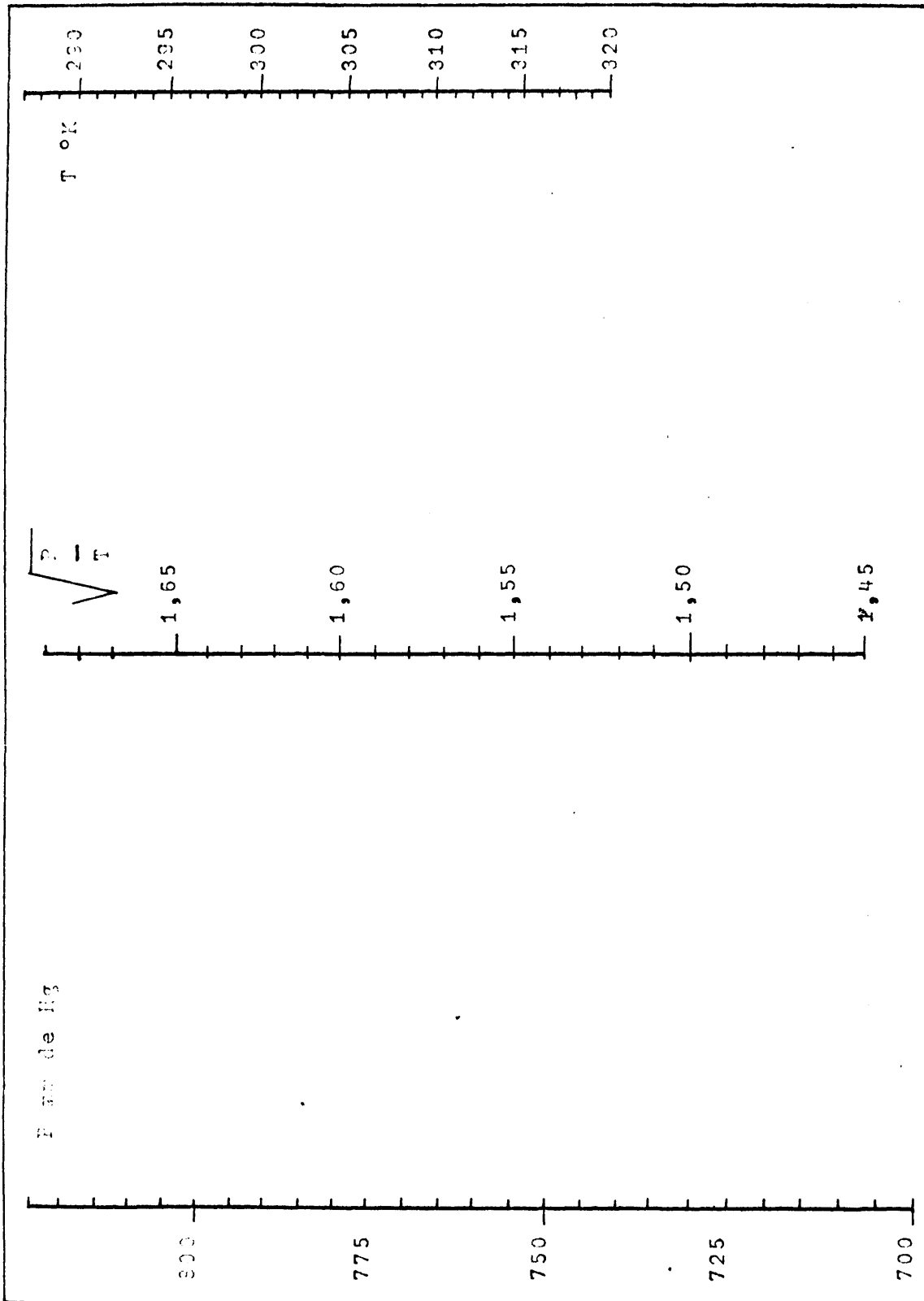


FIGURA 9.7 Homograma para el cálculo de $\frac{P}{T}$ p.d./T p.d.

valor al que en dicha curva corresponde una abscisa de 12,0 cm de líquido en el manómetro diferencial del diafragma que es la caída que debería mantenerse durante el experimento.

En el período de estabilización se ajustaba el caudal de metanol al valor previsto con medidas realizadas a intervalos de 5 minutos, deduciéndose finalmente que la posición del flotador del rotámetro debería ser 3,55.

En estas condiciones se realizó el experimento. Los valores utilizados en los cálculos fueron los determinados a partir de los datos experimentales. Siguiendo los pasos que a continuación se indican.

9.2.4.2 Cálculo de la temperatura

Se incluye, Figura 9.8, una copia del registro gráfico de la temperatura durante el experimento n° 46 del que se determina ésta mediante la tabla de correspondencias. Se observa, que la variación máxima es de 3°C y que, a excepción de dos, todos los puntos caen en el intervalo de 2°C. Se puede admitir con toda seguridad que la temperatura es $410 \pm 1,5^\circ\text{C}$. En dicho registro se aprecia la constancia de la temperatura durante los experimentos n° 45, 46 y 47, que se realizaron sin interrupción.

9.2.4.3 Cálculo del caudal de metanol

De las lecturas inicial y final de la bureta se deduce el caudal medio de metano alimentado:

$$(41,6 - 29,5)/60 = 0,2013 \text{ cc/min.}$$

valor que ha coincidido satisfactoriamente con el previsto, (0,2028).

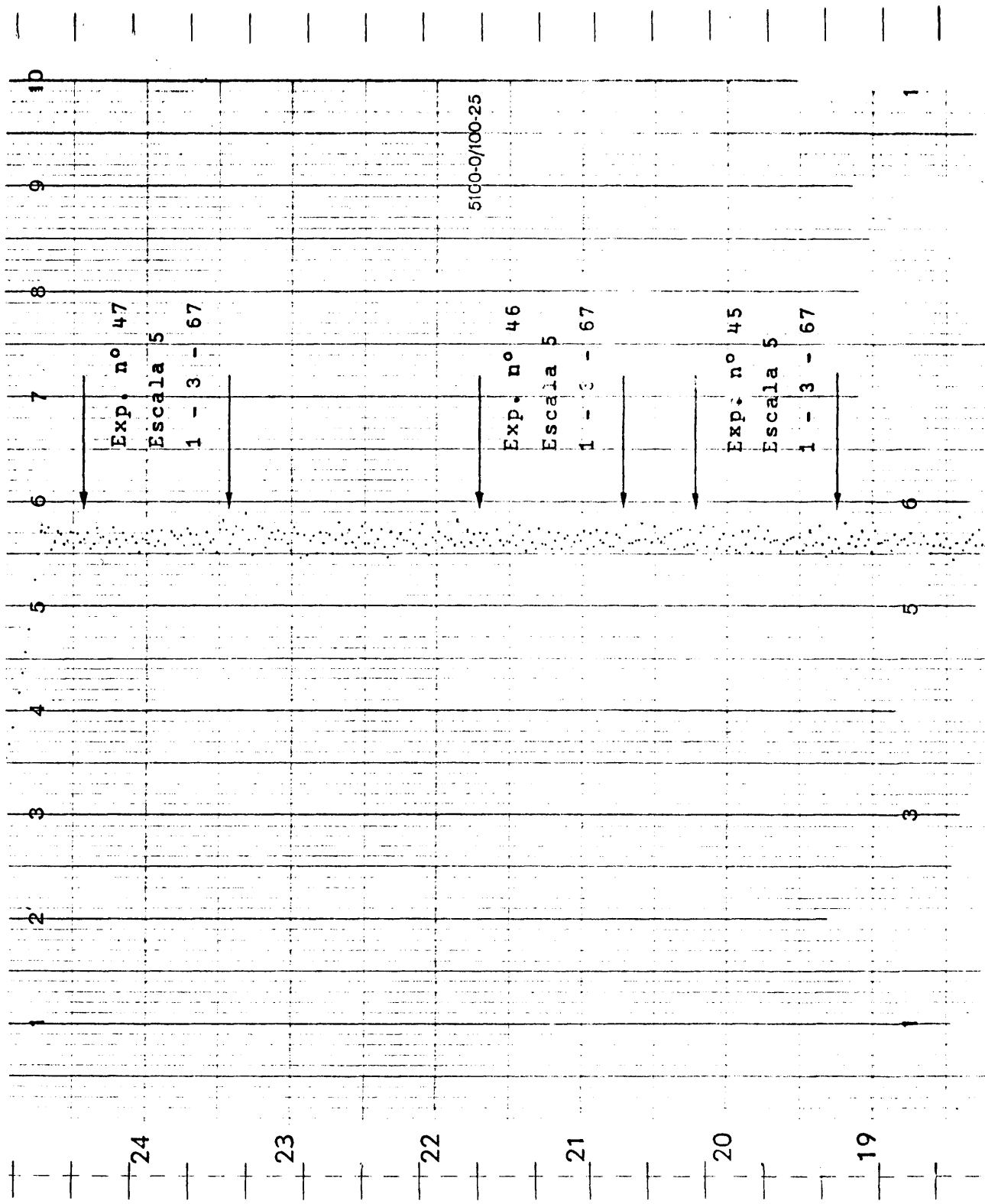


FIGURA 9.8. Registro gráfico de la temperatura durante los experimentos nº 45, 46 y 47.

Puesto que se hicieron lecturas del nivel de metanol en la bureta cada 5 minutos, se puede determinar la constancia del caudal en períodos de tiempo más pequeños, resultando desviaciones del 6,0%. Naturalmente, estas medidas estarán afectadas por un error relativo de lectura mayor. Esta constancia se ha comprobado con el rotámetro durante todo el experimento, resultando muy satisfactoria.

9.2.4.4 Cálculo del caudal de amoniaco

Del análisis de la alcalinidad total de la muestra, (véase Tabla 9.9) se determinó que el amoniaco alimentado había sido:

$$34,00 \times 1 \times 1,063 \times \frac{200}{10} = 903,6 \text{ meq.}$$

De la curva de calibrado del diafragma D-2 (Figura 9.2) y con ayuda del nomograma (Figura 9.7) se calculó el valor del caudal correspondiente a $\Delta h_{\text{medio}} = 12,03 \text{ cm}$. Este valor, 0,259 mmol/seg., comparado con el determinado por análisis indicó una desviación del 0,5%.

9.2.4.5 Cálculo de la relación molar

A la temperatura media del metanol durante el experimento, 25,2°C, la densidad de este resultó ser 0,786 gr/cc. según se puede apreciar en la Figura 9.9 (esta Figura 9.9 resume los datos bibliográficos (36)(37) de la densidad del metanol en función de la temperatura), Para un peso molecular del metanol 32,02 se tiene:

$$A = \frac{12,1 \times 0,786}{32,02} = 296,5 \text{ mmol}$$

de donde

$$r_m = \frac{\text{Moles de amoniaco alimentados}}{\text{Moles de metanol alimentados}} =$$
$$= \frac{903,6}{296,5} = 3,048$$

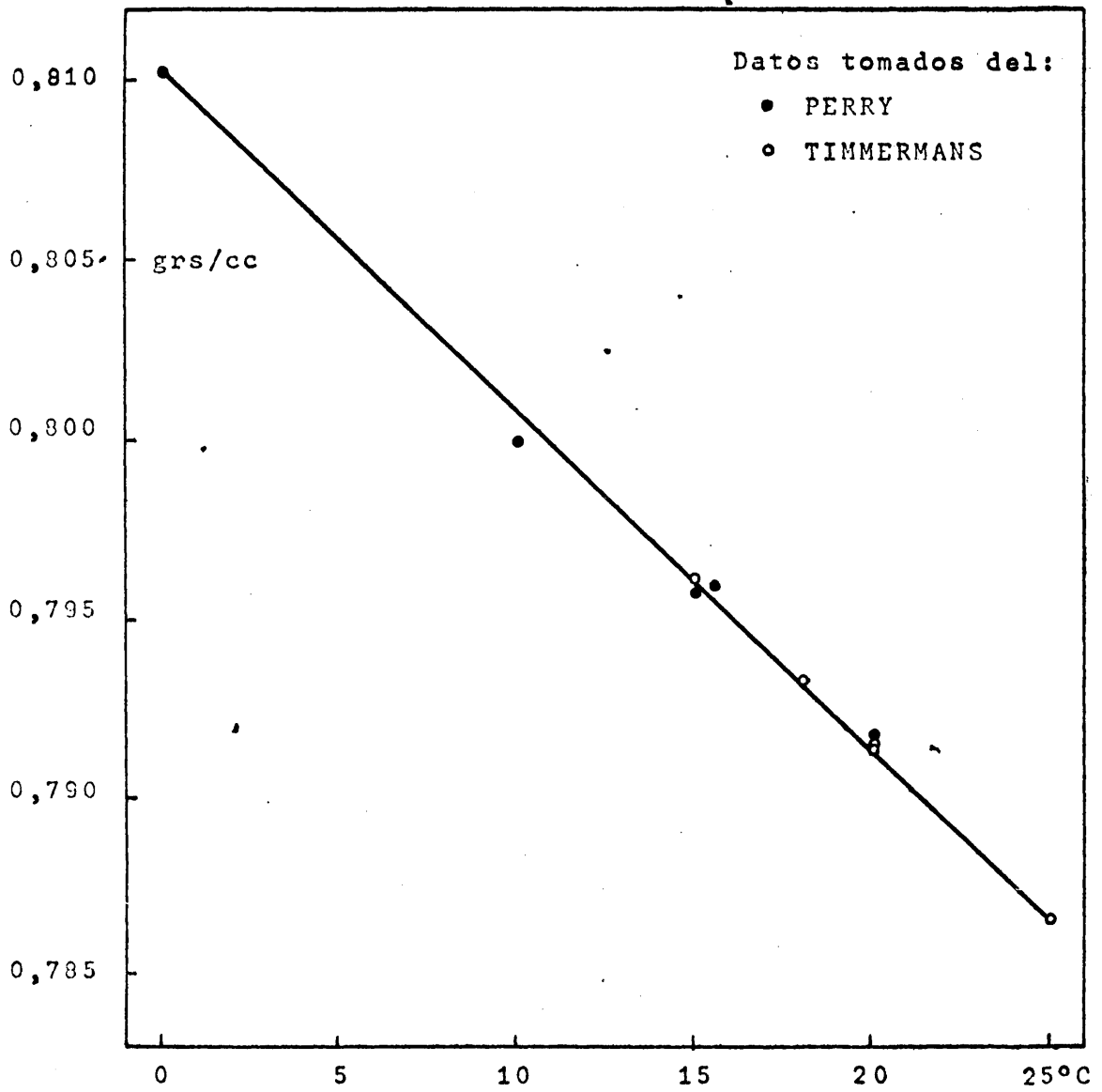


FIGURA 9.9 Densidad del metanol en función de la temperatura

9.2.4.6 Cálculo de la relación M/A

$$\frac{M}{A} = \frac{\text{Masa de catalizador}}{(\text{Moles de metanol alimentados/hr})} =$$

$$= \frac{100,0}{296,5 \times 10^{-3}} = 337,3$$

9.2.4.7 Cálculo de los rendimientos

El análisis de los productos de este experimento se resumen en la siguiente Tabla:

TABLA 9.9

Datos del análisis del experimento n° 46

	Muestra ml	Vol. medio consumido en () análisis ml	Volúmen del blanco ml	Reactivo utilizado
Alcalinidad total	10	34,00 (2)	--	ClH 1N f = 1,063
TMA	2	3,24 (2)	--	ClO ₄ H 0,1N f = 1,036
DMA	10	6,00 (3)	1,85	NaOH 0,3N f = 1,059
MMA	5	7,70 (3)	0,10	NaOH 0,3N f = 1,059

Facilmente se puede deducir de la Tabla 9.9 que las cantidades analizadas son:

TMA	42,0 meq.
DMA	33,1 "
MMA + DMA	121,0 "

De los dos últimos valores se deduce que de la MMA hay 121,0 - 33,1 = 87,9 meq.

Teniendo en cuenta la cantidad de metanol alimentado y que en la formación de un mol de MMA se consume un mol de metanol, en la de un mol de DMA, dos de metanol y en la de un mol de TMA tres, y recordando las definiciones establecidas en el apartado 5.1 para los rendimientos, se tiene que:

$$R_M = \frac{87,9}{296,5} \times 100 = 29,6\%$$

$$R_D = 2 \frac{33,11}{296,5} \times 100 = 22,3\%$$

$$R_T = 3 \frac{42,0}{296,5} \times 100 = 42,5\%$$

Puesto que no se han formado más productos que consuman alcohol metílico, se tiene para el porcentaje de alcohol no reaccionado:

$$R_A = 100,0 - (29,6 + 22,3 + 42,5) = 5,6\%$$

La conversión de productos alcanzada ha sido del 94,4%.

9.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

9.3.1 Precisión de los datos experimentales

9.3.1.1 Errores en la determinación de los productos de reacción

La precisión de los métodos analíticos se evaluó mediante ensayos en blanco de cantidades conocidas de los productos. Los errores máximos se determinan en las diferentes valoraciones teniendo en cuenta además de las desviaciones obtenidas, la precisión atribuible a cada medida.

a) Análisis de la alcalinidad total:

Error máximo 0,33%

b) Análisis de la TMA:

Error máximo 1,8%

c) Análisis de la DMA:

Error máximo 2,3%

d) Análisis de la suma MMA + DMA:

Error máximo 2,1%

Por tanto, en la determinación de los productos de reacción el error máximo fue de:

3,8% para la MMA

2,3% para la DMA

1,8% para la TMA

En el caso del alcohol metílico que queda sin reaccionar, (obtenido por diferencia en un balance de materias) su valor vendrá afectado por un error relativo elevado, pues en su cálculo intervienen los resultados de los análisis anteriores y a elevados valores de la relación M/A se puede considerar que ha reaccionado la mayor parte del alcohol metílico alimentado.

No sucede lo mismo con el amoniaco que queda sin reaccionar puesto que este se alimenta siempre en exceso, por lo que queda una cantidad apreciable de éste sin reaccionar y por ello el error relativo será menor.

9.3.1.2 Error en la determinación del alcóhol metílico alimentado

Teniendo en cuenta que el alcohol metílico alimentado se medía por diferencia de las lecturas en la bureta antes y después del experimento y que a excepción de un solo caso (experimento n° 21) la cantidad de metanol alimentado sobrepasaba siempre los 12 c.c. El error relativo será como máximo:

$$\frac{2 \times 0,05}{12,0} \times 100 = 0,8\%$$

9.3.1.3 Error en la determinación de los rendimientos

Puesto que los rendimientos se han calculado según las definiciones dadas en el apartado 5.1 y el error relativo de un cociente ($c = \frac{x}{y}$) viene dado por la relación:

$$\frac{\Delta c}{c} = \pm \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} \quad (9-1)$$

resulta:

$$\text{Rendimiento de la MMA } \epsilon_r = 3,8 + 0,8 = 4,6\%$$

$$\text{Rendimiento de la DMA } \epsilon_r = 2,3 + 0,8 = 3,1\%$$

$$\text{Rendimiento de la TMA } \epsilon_r = 1,8 + 0,8 = 2,6\%$$

9.3.1.4 Error en la determinación de la relación M/A

En el apartado anterior se indica como se calcula el error relativo de un cociente, conociendo los errores del dividendo y divisor. Puesto que el catalizador se pesaba en ausencia de humedad antes y después de una serie de experimentos y solo se apreciaban diferencias de peso en la 3ª cifra decimal, podemos decir que dichas pesadas venían afectadas de un error absoluto máximo de 0,01 gr. En el caso más desfavorable (masa de catalizador M = 8,7 gr.) el error relativo en la determinación de M sería:

$$\frac{0,01}{8,7} \times 100 = 0,1\%$$

Por tanto el error relativo máximo de la relación M/A fue:

$$\epsilon_r = 0,1 + 0,8 = 0,9\%$$

9.3.1.5 Error en la determinación de la relación molar

Como en los cálculos, se empleó como valor del amoníaco alimentado el deducido por análisis de la alcalinidad total, el error máximo en el cálculo de esta relación fue:

$$\epsilon_r = 0,3 + 0,8 = 1,1\%$$

En el planteamiento de un experimento, se predecía el caudal de amoníaco deseado utilizando un diafragma calibrado. Se apreciaron divergencias entre el valor previsto y el realmente obtenido para dicha relación. Consecuencia de ello es que en las curvas de distribución de productos (en las que se mantienen constantes la temperatura y la relación molar) esta relación varía en un intervalo que a la vista de los resultados experimentales resultó ser de un 3,5% como máximo (T = 380°C y razón molar = 3,0).

9.3.1.6 Error en la determinación de la temperatura

La variación máxima de la temperatura fue de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ como se puede apreciar en las gráficas de temperatura registradas para cada experimento, (Figura 9.8).

9.3.1.7 Error en la determinación de la presión

En los experimentos realizados no se ha considerado a la presión como variable pues repetidas veces se ha comprobado que no tiene influencia sobre la reacción. Puesto que todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica, la variación máxima de la presión entre experimentos es la correspondiente a las variaciones de dicha presión atmosférica en los días en que se trabajó. Esta variación ha sido como máximo de $\pm 1,8\%$ alrededor de un valor medio de 715 mm Hg.

9.3.2 Tratamiento de las reacciones entre gases catalizadas por sólidos

Dada la complejidad de los sistemas catalíticos se proponen ecuaciones de velocidad deducidas al aplicar los conceptos de Langmuir-Hinshelwood (38).

De acuerdo con estas ideas se han de admitir las siguientes etapas en el desarrollo de una reacción:

- a) Transporte de los reaccionantes desde el seno de la fase gaseosa a la superficie del sólido.
- b) Adsorción química de uno o más reaccionantes sobre la superficie del sólido.
- c) Reacción superficial sobre el catalizador.
- d) Desorción de los productos de reacción desde la superficie del sólido.

e) Transporte de los productos de reacción desde la superficie del sólido al seno de la fase gaseosa.

Con catalizadores porosos, las etapas a) y e) admiten la posibilidad de una subdivisión, etapas a') y e'), que corresponderían respectivamente a la difusión de reaccionantes y productos a través de los poros del catalizador para adsorberse o desorberse sobre la superficie interna de éste. Estas etapas tienen lugar normalmente en parte en serie y en parte en paralelo con las correspondientes etapas de transferencia externa y, al contrario de lo que sucede con las etapas a) y e), éstas no pueden tratarse separadamente de las etapas b), c) y d). Convencionalmente se tratan estos casos basándose en la velocidad de reacción en la superficie total (interna más externa) e introduciendo un factor de efectividad de la superficie catalítica que tiene en cuenta la resistencia adicional por difusión a través de los poros para aquellas moléculas que reaccionan en la superficie interna del catalizador.

En lechos fluidizados (como en el presente caso) el efecto de la difusión interna es mínimo, dado el pequeño tamaño de partícula del catalizador utilizado. La relación entre superficie externa e interna es elevada, por lo que es despreciable la reacción sobre la superficie interna del catalizador (consecuencia de la difusión a través de los poros) frente a la reacción que tiene lugar sobre la superficie externa.

Las cinco etapas indicadas anteriormente tienen lugar en serie y por tanto en condiciones estacionarias; la velocidad individual de cada etapa será la misma pero dependerá fundamentalmente de la velocidad con que transcurre la etapa más lenta.

Las etapas a) y e) suponen mecanismos físicos de transferencia de materia, mientras que las etapas b), c) y d) implican cambios químicos ya que suponen siempre o una alteración o una reordenación de los enlaces químicos; estas últimas

se denominan etapas superficiales.

9.3.2.1 Etapas de transferencia de materia

Ha quedado demostrado con los experimentos realizados al efecto (apartado 6.2.2.3.1) que estas etapas no afectan a la velocidad de la reacción; por ello se prescindirá de las mismas en el estudio teórico del proceso tomándose como concentraciones de los distintos productos en la interfase los valores de las mismas en el seno de la fase gaseosa.

9.3.2.2 Etapas superficiales

Para la deducción de las ecuaciones de velocidad se tendrán en cuenta las consideraciones indicadas en el párrafo 6.2.2.3.2 (pág. 69) lo que facilitará el tratamiento matemático.

9.3.2.2.1 Deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes al sistema I

La velocidad neta de formación de cada amina resultantes de combinar las velocidades individuales de las reacciones en que intervienen, son:

$$R_M = r_6 - r_7$$

$$R_D = r_7 - r_8 \tag{9-2}$$

$$R_T = r_8$$

Para determinar las velocidades individuales de reacción se han de considerar los siguientes casos posibles:

Adsorción de metanol controlante

Puede expresarse la etapa controlante como:



donde A representa una molécula de alcohol metílico en fase gaseosa, l un centro activo del catalizador vacante y Al la molécula de metanol adsorbida sobre el centro activo del catalizador.

La velocidad individual de cada una de las reacciones elementales del sistema I estará limitada por la velocidad con que transcurre la etapa considerada como más lenta, (ecuación 9-3). Por tanto,

$$\begin{aligned} r_6 &= k_6 \left(p_A c_l - \frac{c_{Al}}{b_A} \right) \\ r_7 &= k_7 \left(p_A c_l - \frac{c_{Al}}{b_A} \right) \\ r_8 &= k_8 \left(p_A c_l - \frac{c_{Al}}{b_A} \right) \end{aligned} \quad (9-4)$$

En estas ecuaciones la constante de velocidad de reacción, k, es específica de cada una de ellas y por tanto se diferencia con el subíndice indicativo de la misma; las b representan las constantes de equilibrio de las reacciones de adsorción y con el subíndice se indicará el compuesto a que aquella se refiere.

La ecuación básica es la misma para las tres velocidades individuales de reacción pues son los mismos valores de c_l y c_{Al} los que intervienen en cada una, ya que todas las reacciones tienen lugar simultáneamente. Para sustituir las magnitudes de difícil determinación de estas ecuaciones, c_l y c_{Al} , por otras fácilmente medibles, se utilizan las relaciones de los equilibrios de adsorción-desorción de productos y reaccionantes y del equilibrio de las reacciones superficiales, pues se considera que por ser la adsorción de A la etapa más lenta se han alcanzado los equilibrios de las restantes etapas a excepción del de adsorción de metanol.

Si las tres reacciones se tratan individualmente, se llega a tres ecuaciones para las tres velocidades individuales de reacción que aparentemente difieren entre sí, lo que estaría en contradicción con lo indicado en el párrafo anterior. Se debe a que las diferencias entre las ecuaciones indicadas son aparentes y debidas a diversas formas de expresar la concentración de un producto, resultantes de utilizar unas relaciones que se deben cumplir en todos momentos si las suposiciones hechas son ciertas. El resultado de elegir una u otra relación (en este caso, las diferencias son debidas a elegir una o otra relación del equilibrio de reacción superficial) da lugar a las diversas expresiones.

Por tanto, sin hacer sustituciones en las ecuaciones de velocidad individual (ecuaciones 9-4) y teniendo en cuenta las relaciones entre estas y las velocidades netas de formación de aminas (ecuaciones 9-2) se tendrá:

$$\begin{aligned}
 R_M &= k'_6 \left(p_A c_1 - \frac{c_{A1}}{b_A} \right) \\
 R_D &= k'_7 \left(p_A c_1 - \frac{c_{A1}}{b_A} \right) \\
 R_T &= k_8 \left(p_A c_1 - \frac{c_{A1}}{b_A} \right)
 \end{aligned}
 \tag{9-5}$$

De estas ecuaciones se pueden deducir fácilmente las relaciones siguientes:

$$\frac{R_M}{R_D} = \frac{k'_6}{k'_7} \qquad \frac{R_D}{R_T} = \frac{k'_7}{k_8} \qquad \frac{R_M}{R_T} = \frac{k'_6}{k_8} \tag{9-6}$$

relaciones que indican la proporcionalidad que debería existir entre las ordenadas de los distintos puntos de las curvas de distribución de productos a igualdad de abscisa si fuesen ciertas las hipótesis establecidas, es decir, si la etapa controlante fuese la adsorción del metanol. Esta condición no la cum-

plen las curvas experimentales por lo que queda descartada la posibilidad de que controle la adsorción de metanol.

Desorción de agua controlante

La reacción controlante es:



Como en el caso anterior por ser ésta una etapa común a las tres reacciones, las curvas de distribución de productos deberían cumplir la misma condición que en el caso anterior, cosa que no es cierta, por lo que también queda descartada esta hipótesis.

Adsorción de aminas controlante

No hay razón alguna para considerar que la adsorción de una de las aminas actúe aisladamente como etapa controlante, pues las adsorciones de todas las aminas y del amoníaco sobre el catalizador son del mismo orden (apartado 9.3.5). Habría que admitir por tanto, que en cada reacción las etapas controlantes fuesen dos y esto aumentaría de tal forma la complejidad matemática que ha determinado se prescindiera de considerar aquellos casos en que la reacción química está controlada por más de una etapa.

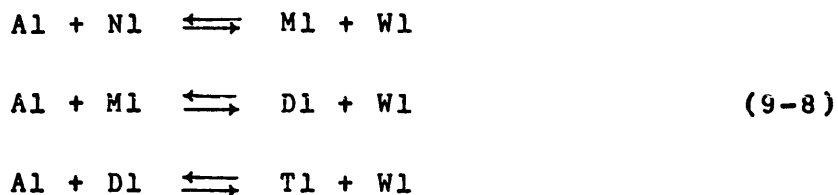
Adsorción de amoníaco controlante

Como etapa controlante la adsorción de amoníaco solamente afectaría a la reacción de formación de la MMA (reacción 6-6). Si no se consideran otras etapas más lentas para las dos reacciones restantes resultaría que la MMA formada por la reacción 6-6 se consumiría por la reacción siguiente, 6-7, que sería mucho más rápida. Por tanto, no debería encontrarse MMA en los productos de reacción.

Si por otra parte se considera otra etapa de adsorción de reaccionantes o productos como controlante de las otras reacciones, resultaría que en alguna de ellas las etapas que habría que considerar como controlantes serían dos. Si la otra etapa es la adsorción del metanol o del agua, hay que considerar dos etapas controlantes en la primera de las reacciones de este sistema I (6-6); si consideramos la adsorción de las aminas como etapas más lentas, también se presentarían dos etapas más lentas en cada una de las reacciones de este sistema (véase apartado anterior) y los casos en que controlan dos etapas, como se ha indicado anteriormente, no se abordan por su complejidad.

Reacción química superficial controlante

En este caso cada reacción de las integrantes del sistema I estará controlada por una etapa diferente:



se considera que se han alcanzado todos los equilibrios de las etapas de adsorción y desorción. Las ecuaciones de velocidad de reacción individual que se deducen de la forma usual, son:

$$\begin{aligned}
 r_6 &= k_6 \cdot c_1^2 \left(p_A p_N - \frac{p_M p_W}{K_6} \right) \\
 r_7 &= k_7 \cdot c_1^2 \left(p_A p_M - \frac{p_D p_W}{K_7} \right) \\
 r_8 &= k_8 \cdot c_1^2 \left(p_A p_D - \frac{p_T p_W}{K_8} \right)
 \end{aligned}
 \tag{9-9}$$

donde:

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_{APA} + b_{NP_N} + b_{MP_M} + b_{DP_D} + b_{TP_T} + b_{WP_W}}$$

y puesto que las relaciones entre estas y las velocidades netas de formación de cada amina son las anteriormente indicadas (ecuaciones 9-2) se llega a las siguientes relaciones:

$$\frac{R_D + R_T}{R_T} = \frac{r_7}{r_8} = \frac{K (P_A P_M - P_D P_W / K_7)}{P_A P_D - P_T P_W / K_8} \quad (9-10)$$

$$\frac{R_M + R_D + R_T}{R_T} = \frac{r_6}{r_8} = \frac{K (P_A P_N - P_M P_W / K_6)}{P_A P_D - P_T P_W / K_8} \quad (9-11)$$

Estas ecuaciones pueden ser transformadas en expresiones lineales y eligiendo adecuadamente la ordenada y la abscisa se puede llegar a una representación en que los puntos experimentales se alinearían sobre una recta siempre y cuando fuese cierta la hipótesis establecida. Puesto que en cada ecuación existen tres constantes y de la ecuación de una recta solamente se pueden deducir dos, es necesario utilizar los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones que intervienen, constantes deducidas en el estudio termodinámico.

Si se considera que se ha alcanzado el equilibrio en cualquiera de las reacciones 6-6, 6-7 y 6-8 se anularían las correspondientes velocidades individuales de reacción (ecuaciones 9-9) por lo que al hacerse cero el numerador de estas ecuaciones quedarían las expresiones del equilibrio en fase homogénea. Las constantes de equilibrio son precisamente los valores obtenidos en el estudio termodinámico.

Trasponiendo términos en las relaciones 9-10 y 9-11 y

utilizando las constantes de equilibrio de las reacciones 6-6 y 6-7 resultan las ecuaciones siguientes:

$$\frac{R_T}{R_D + R_T} \cdot \frac{1}{P_A^{P_D}} P_A^{P_M} - \frac{P_D^{P_W}}{K_7} = K - K' \frac{P_T^{P_W}}{P_A^{P_D}} \quad (9-12)$$

$$\frac{R_T}{R_M + R_D + R_T} \cdot \frac{1}{P_A^{P_D}} P_A^{P_N} - \frac{P_M^{P_W}}{K_6} = K - K' \frac{P_T^{P_W}}{P_A^{P_D}} \quad (9-13)$$

Esta posibilidad queda pendiente de comprobación.

9.3.2.2.2 Deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes al sistema VII

Forman este sistema las ecuaciones 6-6, 6-12 y 6-13. De acuerdo con ellas las velocidades netas de formación de las 3 aminas son las siguientes:

$$\begin{aligned} R_M &= r_6 \\ R_D &= r_{12} \\ R_T &= r_{13} \end{aligned} \quad (9-14)$$

Para la determinación de las velocidades individuales de estas reacciones se pueden considerar los siguientes casos:

Adsorción de amoníaco controlante

Esta etapa puede expresarse así:



y es común a las tres reacciones elementales. Las velocidades individuales resultantes son proporcionales entre si por las mismas razones explicadas en el caso del sistema I (apartado 9.3.2.2.1) y por tanto las curvas de distribución de productos deberían

tener la misma forma, Como quiera que no se da esta circunstancia queda descartada esta posibilidad.

Adsorción de metanol controlante

De considerar esta etapa como controlante lo sería para las tres reacciones y como anteriormente se llega a la conclusión de que las curvas de distribución de productos deberían presentar análoga forma, por lo que esta posibilidad debe descartarse.

Desorción de agua controlante

Se llega a la misma conclusión que en los casos anteriores por lo que se descarta.

Desorción de aminas controlante

Las etapas que se consideran como controlantes correspondientes a las 3 reacciones elementales que forman este sistema, serían las siguientes:



y las ecuaciones de velocidad individuales que se deducen (teniendo en cuenta que las etapas son de desorción) son respectivamente:

$$\begin{aligned}
r_6 &= k_6 (c_{Ml} - p_M c_l b_M) \\
r_{12} &= k_{12} (c_{Dl} - p_D c_l b_D) \\
r_{13} &= k_{13} (c_{Tl} - p_T c_l b_T)
\end{aligned}
\tag{9-17}$$

Para sustituir las concentraciones c_{M1} , c_{D1} , c_{T1} y c_1 por expresiones en que figuren magnitudes medibles, se aplican las ecuaciones correspondientes a los equilibrios de las etapas superficiales, así como las ecuaciones de equilibrio de adsorción-desorción para el amoniaco, metanol y agua. Resultan así las ecuaciones:

$$r_6 = K c_1 \left(\frac{P_A P_N}{P_W} - \frac{P_M}{K_6} \right)$$

$$r_{12} = K c_1 \left[\left(\frac{P_A}{P_W} \right)^2 P_N - \frac{P_D}{K_{12}} \right] \quad (9-18)$$

$$r_{13} = K c_1 \left[\left(\frac{P_A}{P_W} \right)^3 P_N - \frac{P_T}{K_{13}} \right]$$

en donde,

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_A P_A + b_N P_N + b_W P_W + (P_A P_N / P_W) K_6 + (P_A / P_N)^2 P_N K_{12} + (P_A / P_W)^3 P_N K_{13}}$$

Estas ecuaciones de velocidad de las reacciones elementales son iguales, en este caso, a las velocidades netas de formación de las aminas (9-14). Por tanto, a fin de simplificar y eliminar gran parte de las constantes que en ellas intervienen, se establecen las reacciones que se indican a continuación, evidentemente mucho más sencillas:

$$\frac{R_M}{R_D} = K \frac{(P_A P_N / P_W) - (P_M / K_6)}{(P_A / P_W)^2 P_N - (P_D / K_{12})} \quad (9-19)$$

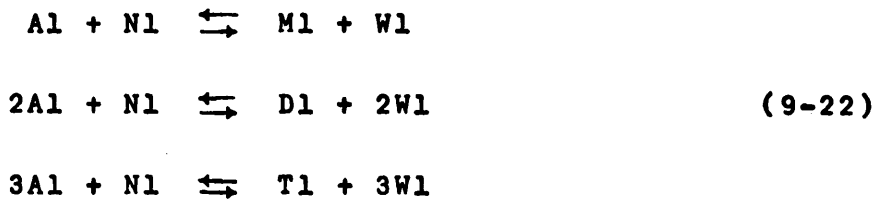
$$\frac{R_D}{R_T} = K \frac{(P_A / P_W)^2 P_N - (P_D / K_{12})}{(P_A / P_W)^3 P_N - (P_T / K_{13})} \quad (9-20)$$

$$\frac{R_M}{R_T} = K \frac{(P_A P_N / P_W) - (P_M / K_6)}{(P_A / P_W)^3 P_N - (P_T / K_{13})} \quad (9.21)$$

Esta posibilidad se comprobará más adelante.

Reacción química superficial controlante

En este caso las etapas controlantes de cada una de las reacciones que participan en este sistema son las siguientes:



Las ecuaciones de velocidad individual se determinan de la forma usual pero teniendo ahora presente que unicamente se alcanza el equilibrio en las etapas de adsorción-desorción de todos los compuestos que participan en el proceso. Se llega a:

$$\begin{aligned} r_6 &= k_6 c_1^2 \left(P_A P_N - \frac{P_M P_W}{K_6} \right) \\ r_{12} &= k_{12} c_1^3 \left(P_A^2 P_N - \frac{P_D P_W^2}{K_{12}} \right) \\ r_{13} &= k_{13} c_1^4 \left(P_A^3 P_N - \frac{P_T P_W^3}{K_{13}} \right) \end{aligned} \quad (9-23)$$

donde:

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_{A P_A} + b_{N P_N} + b_{M P_M} + b_{D P_D} + b_{T P_T} + b_{W P_W}}$$

De acuerdo con las ecuaciones 9-14 las relaciones que simplificarán la comprobación de esta suposición son las siguientes:

$$\frac{R_M^2}{R_T} = K \frac{(P_A P_N - (P_M P_W / K_6)^2)}{P_A^3 P_N - (P_T P_W^3 / K_{13})} \quad (9-24)$$

$$\frac{R_M^3}{R_D^2} = K \frac{P_A P_N - (P_M P_W / K_6)^3}{P_A^2 P_N - (P_D P_W^2 / K_{12})^2} \quad (9-25)$$

$$\frac{R_D^4}{R_T^3} = K \frac{P_A^2 P_N - (P_D P_W^2 / K_{12})^4}{P_A^3 P_N - (P_T P_W^3 / K_{13})^3} \quad (9-26)$$

Comprobación de las posibilidades viables de los sistemas de reacciones I y VII

Las posibilidades pendientes de comprobación son:

Sistema I Reacción química superficial controlante

Sistema VII Desorción de aminas controlante

Sistema VII Reacción química superficial controlante

En los tres casos todas las ecuaciones correspondientes deberán ajustarse a los datos experimentales. Bastará que una de las ecuaciones no se ajuste a los mismos para descartar la posibilidad correspondiente. Así pues, en los tres casos se ha empezado por comprobar las ecuaciones más sencillas de los mismos. Estas son las que transformadas linealmente se indican en la Tabla 9.10.

Representados los datos experimentales correspondientes a la temperatura más elevada, 410°C, de acuerdo con las ecuaciones 9-13, 9-27 y 9-28, resultó evidente la improcedencia de las mismas. No hubo pues necesidad de continuar la compro-

TABLA 9.10

Ecuaciones elegidas para la comprobación de la posibilidad viable de los sistemas de reacciones I y VII

Sistema	Etapa controlante	Ecuación elegida	Ecuación n°
I	Reacción química superficial Ecuaciones 9-8	$\frac{R_T}{R_M + R_D + R_T} = \frac{1}{P_{APN}} - \frac{P_{MPW}}{K_6} = k_8' - \frac{k_8' P_{TPW}}{K_8 P_{APD}}$	(9-13)
VII	Desorción de aminas Ecuaciones 9-16	$\frac{R_T}{R_M} = \frac{P_W^2}{P_A P_N} - \frac{P_{MPW}}{K_6} = k_{13}' - \frac{k_{13}' P_{TPW}^3}{K_{13} P_{NPA}}$	(9-27)
VII	Reacción química superficial Ecuaciones 9-22	$\frac{R_T}{R_M} = \frac{1}{P_A P_N} - \frac{P_{MPW}^2}{K_6} = k_{13}' - \frac{k_{13}' P_{TPW}^3}{K_{13} P_{NPA}}$	(9-28)

bación con las restantes ecuaciones de cada posibilidad.

9.3.2.2.3 Primera hipótesis: Deducción de ecuaciones de velocidad

Formación de la TMA

En las Tablas 9.11 a 9.14 se resúmen las ecuaciones de velocidad neta de formación de la TMA resultantes de considerar que esta amina se origina por una sola de las reacciones probables 6-8, 6-10, 6-11 y 6-13 y que en todos los casos es constante el número de centros activos del catalizador vacantes. Todas estas ecuaciones están expresadas en su forma lineal.

Al confrontar los resultados experimentales con dichas ecuaciones solamente se ha obtenido concordancia satisfactoria con la ecuación 9-31, correspondiente a la reacción 6-8, cuando controla la reacción química superficial. Como se aprecia en dicha ecuación, de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen se deduce el valor de la constante de equilibrio de la reacción indicada. Determinada dicha constante resultó ser 220,4 a 410°C (en el estudio termodinámico su valor resultó ser 282). Para la determinación de este valor se utilizó el método de los mínimos cuadrados aplicado a 10 puntos experimentales correspondientes a las tres reacciones molares ensayadas a dicha temperatura. De los 18 puntos experimentales disponibles en estas condiciones se descartaron para cada relación molar los correspondientes a los dos valores más bajos de la relación M/A; también se descartaron otros dos puntos por considerarlos muy anómalos.

Si se utiliza un sistema de dos reacciones para justificar la formación de la TMA resultan los 6 sistemas que se indican en la Tabla 9.15. En esa Tabla también se indican las ecuaciones de velocidad, en forma lineal, resultantes de considerar que las dos reacciones elementales que integran este sistema son controladas por la etapa de reacción química superfi-

TABLA 9.11

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de una reacción, suponiendo una etapa controlante y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Reacción	Etapas controlantes	Ecuación de velocidad	Ecuación no
$A + D \rightleftharpoons T + W$	Adsorción de A $A + L \rightleftharpoons ML$	$\frac{R_T}{PA} = k_6 - \frac{k_6}{K_6} \cdot \frac{P_{TPW}}{P_{DPA}}$	(9-29)
	Adsorción de D $D + L \rightleftharpoons DL$	$\frac{R_T}{PD} = k_6 - \frac{k_6}{K_6} \cdot \frac{P_{TPW}}{P_{DPA}}$	(9-30)
$A + D \rightleftharpoons T + W$	Reacción química superficial $Al + Dl \rightleftharpoons Tl + Wl$	$\frac{R_T}{PA PD} = k_6 - \frac{k_6}{K_6} \cdot \frac{P_{TPW}}{P_{DPA}}$	(9-31)
	Desorción de T $Tl \rightleftharpoons T + l$	$\frac{R_T}{PT} = -\frac{k_6}{K_6} + k_6 \cdot \frac{P_{DPA}}{P_{TPW}}$	(9-32)
$A + D \rightleftharpoons T + W$	Desorción de W $Wl \rightleftharpoons W + l$	$\frac{R_T}{PT} = -\frac{k_6}{K_6} + k_6 \cdot \frac{P_{DPA}}{P_{TPW}}$	(9-33)

TABLA 9-12

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de una reacción, suponiendo una etapa controlante y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Reacción	Etapas controlantes	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
$M + D \rightleftharpoons T + N$	Adsorción de M $M + I \rightleftharpoons MI$	$\frac{R_T}{P_M} = k_{10} - \frac{k_{10}}{K_{10}} \cdot \frac{P_{TPN}}{P_{MPD}}$	(9-34)
	Adsorción de D $D + I \rightleftharpoons DI$	$\frac{R_T}{P_D} = k_{10} - \frac{k_{10}}{K_{10}} \cdot \frac{P_{TPN}}{P_{MPD}}$	(9-35)
$M + D \rightleftharpoons T + N$	Reacción química superficial $MI + DI \rightleftharpoons TI + NI$	$\frac{R_T}{P_{DPM}} = k_{10} - \frac{k_{10}}{K_{10}} \cdot \frac{P_{TPN}}{P_{MPD}}$	(9-36)
	Desorción de T $TI \rightleftharpoons T + I$	$\frac{R_T}{P_T} = - \frac{k_{10}}{K_{10}} + k_{10} \cdot \frac{P_{MPD}}{P_{TPN}}$	(9-37)
$M + D \rightleftharpoons T + N$	Desorción de N $NI \rightleftharpoons N + I$	$\frac{R_T}{P_N} = - \frac{k_{10}}{K_{10}} + k_{10} \cdot \frac{P_{MPD}}{P_{TPN}}$	(9-38)

TABLA 9.13

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de una reacción, suponiendo una etapa controlante y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Reacción	Etapas controlantes	Ecuación de velocidad	Ecuación n.º
	Adsorción de D $D + I \rightleftharpoons DI$	$\frac{R_T}{P_D} = k_{11} - \frac{k_{11}}{K_{11}}$	(9-39)
	Reacción química superficial $DI + DI \rightleftharpoons T1 + M1$	$\frac{R_T}{P_D^2} = k_{11} - \frac{k_{11}}{K_{11}}$	(9-40)
$D+D \rightleftharpoons T + M$	Desorción de T $T1 \rightleftharpoons T + I$	$\frac{R_T}{P_T} = -\frac{k_{11}}{K_{11}} + k_{11} \frac{P_D^2}{P_{TPM}}$	(9-41)
	Desorción de M $M1 \rightleftharpoons M + I$	$\frac{R_T}{P_M} = -\frac{k_{11}}{K_{11}} + k_{11} \frac{P_D^2}{P_{TPM}}$	(9-42)

TABLA 9.14

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de una reacción, suponiendo una etapa controlante y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Reacción	Etapas controlantes	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$	Adsorción de A $A + L \rightleftharpoons AL$	$\frac{R_T}{P_A} = k_{13} \frac{k_{13}}{K_{13}} \cdot \frac{P_{TPW}^3}{P_{NPA}}$	(9-43)
	Adsorción de N $N + L \rightleftharpoons NL$	$\frac{R_T}{P_N} = k_{13} \frac{k_{13}}{K_{13}} \cdot \frac{P_{TPW}^3}{P_{NPA}}$	(9-44)
$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$	Reacción química superficial $3AL + NL \rightleftharpoons Tl + 3Wl$	$\frac{R_T}{P_A P_N} = k_{13} \frac{k_{13}}{K_{13}} \cdot \frac{P_{TPW}^3}{P_{NPA}}$	(9-45)
	Desorción de T $Tl \rightleftharpoons T + l$	$\frac{R_T}{P_T} = - \frac{k_{13}}{K_{13}} + k_{13} \cdot \frac{P_{NPA}^3}{P_{TPW}}$	(9-46)
$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$	Desorción de W $Wl \rightleftharpoons W + l$	$\frac{R_T}{P_W} = - \frac{k_{13}}{K_{13}} + k_{13} \cdot \frac{P_{NPA}^3}{P_{TPW}}$	(9-47)

TABLA 9.15

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas con dos reacciones, suponiendo que controla la reacción química superficial en cada reacción elemental y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Sistema parcial	Reacciones	Ecuación de velocidad	Ecuación n°	
(a)	$A + D \rightleftharpoons T + W$	$\frac{R_T}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8} = k + k'$	$\frac{P_{MPD} - P_{TPN}/K_{10}}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8}$	(9-48)
	$M + D \rightleftharpoons T + N$			
(b)	$A + D \rightleftharpoons T + W$	$\frac{R_T}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8} = k + k'$	$\frac{P_D^2 - P_{TPM}/K_{11}}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8}$	(9-49)
	$D + D \rightleftharpoons T + M$			
(c)	$A + D \rightleftharpoons T + W$	$\frac{R_T}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8} = k + k'$	$\frac{P_A^3 P_N - P_{TPW}^3/K_{13}}{P_{APD} - P_{TPW}/K_8}$	(9-50)
	$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$			

TABLA 9.15 (Continuación)

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas con dos reacciones, suponiendo que controla la reacción química superficial en cada reacción elemental y admitiendo la 1ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$)

Sistema parcial	Reacciones	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
(d)	$M + D \rightleftharpoons T + N$	$\frac{R_T}{P_{MPD} - P_{TPN}/K_{10}} = k + k'$	(9-51)
	$D + D \rightleftharpoons T + M$	$\frac{P_D^2 - P_{TPM}/K_{11}}{P_{MPD} - P_{TPN}/K_{10}}$	
(e)	$M + D \rightleftharpoons T + N$	$\frac{R_T}{P_{MPD} - P_{TPN}/K_{10}} = k + k'$	(9-52)
	$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$	$\frac{P_A^3 P_N - P_{TPW}^3/K_{13}}{P_{MPD} - P_{TPN}/K_{10}}$	
(f)	$D + D \rightleftharpoons T + M$	$\frac{R_T}{P_D^2 - P_{TPM}/K_{11}} = k + k'$	(9-53)
	$3A + N \rightleftharpoons T + 3W$	$\frac{P_A^3 P_N - P_{TPW}^3/K_{13}}{P_D^2 - P_{TPM}/K_{11}}$	

cial. No se ha considerado la posibilidad de que controlen etapas de adsorción en estos sistemas parciales de dos reacciones para explicar la formación de la TMA puesto que entonces se llegaría a sistemas globales formados, al menos, por cuatro reacciones elementales. Ya se vio anteriormente (apartado 9.3.2.2.2) que al considerar sistemas globales con tres reacciones, solamente en un caso resultaba admisible que controlasen etapas de adsorción en las tres reacciones elementales. Si se añadiese una cuarta reacción forzosamente habría que admitir que en ella controlase más de una etapa de adsorción circunstancia en desacuerdo con las consideraciones restrictivas establecidas (pag. 69).

Para comprobar el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones de la Tabla 9.15, se utilizaron las constantes de equilibrio deducidas termodinámicamente, ya que en cada ecuación figuran cuatro constantes. Los valores de las constantes de equilibrio utilizados en esta comprobación son los siguientes:

$$k_8 = 282 \text{ , } k_{10} = 7.13 \text{ , } k_{11} = 1.64 \text{ , } k_{13} = 1.87 \cdot 10^6$$

No se han obtenido resultados satisfactorios.

Formación de la DMA

Se parte de la ecuación 9.31 (correspondiente a la reacción 6-8 en que interviene la DMA) pues únicamente con ella se obtuvieron resultados satisfactorios al justificar la formación de la TMA. Puesto que la reacción 6-8 es de desaparición de DMA resulta necesario considerar conjuntamente con ella otra reacción de formación de la misma amina elegida de entre las más probables y en la que no intervenga la TMA, para no alterar la interpretación de ésta. También, lógicamente, se podrían considerar más de dos reacciones en la interpretación de la DMA pero entonces el problema se complicaría al no

poder realizar la transformación de la ecuación de velocidad neta resultante a su forma lineal. Así pues, las únicas parejas de ecuaciones posibles para interpretar la DMA son:

Reacciones de formación de DMA	6-12	6-9
Reacciones de desaparición de DMA	6-8	6-8

Por tanto, las ecuaciones de velocidad neta de formación de la DMA serán:

$$R_D = r_{12} - r_8 \quad (9-54)$$

$$R_D = r_9 - r_8$$

y sustituyendo en ellas las expresiones de las velocidades individuales cuando controla la reacción química superficial, (como en la reacción 6-8) resultan las ecuaciones:

$$R_D = k_{12} \left(P_N P_A^2 - \frac{P_D P_W^2}{K_{12}} \right) - k_8 \left(P_A P_D - \frac{P_T P_W}{K_8} \right) \quad (9-55)$$

$$R_D = k_9 \left(P_M^2 - \frac{P_D P_N}{K_9} \right) - k_8 \left(P_A P_D - \frac{P_T P_W}{K_8} \right)$$

que transponiendo términos se convierten en:

$$\frac{R_D}{P_N P_A^2} + \frac{k_8}{P_N P_A^2} \left(P_A P_D - \frac{P_T P_W}{K_8} \right) = k_{12} - \frac{k_{12}}{K_{12}} \cdot \frac{P_D P_W^2}{P_N P_A^2} \quad (9-56)$$

$$\frac{R_D}{P_M^2} + \frac{k_8}{P_M^2} \left(P_A P_D - \frac{P_T P_W}{K_8} \right) = k_9 - \frac{k_9}{K_9} \cdot \frac{P_D P_N}{P_M^2} \quad (9-57)$$

para cuya comprobación se atribuirá a las constantes k_8 y K_8 los valores deducidos al interpretar la TMA mediante la reac-

ción 6-8.

En la comprobación de esta ecuación se utilizaron los mismos diez valores experimentales que sirvieron para deducir los valores de las constantes de la reacción 6-8 al estudiar la TMA. Se obtuvieron así valores experimentales para K_9 y K_{12} que por diferir sensiblemente de los valores deducidos termodinámicamente, descartaban esta interpretación haciendo innecesario proseguir con el estudio de la MMA.

9.3.2.2.4 2ª hipótesis: Deducción de las ecuaciones de velocidad.

Como se indica en el apartado 6.2.2.3.4 se consideran únicamente los sistemas I y VII a los que se añade una reacción más para poder justificar las curvas de formación de la TMA en las que por aparecer un máximo no podrían nunca explicarse con una sola reacción irreversible.

No es lógico añadir al sistema I la reacción 6-13, ni al sistema VII la 6-8 para justificar la formación de TMA pues aunque ambas son de deshidratación, habría que añadir también a cada uno las reacciones 6-12 y 6-7 respectivamente pues son reacciones de formación de DMA semejantes a las reacciones 6-13 y 6-8. Por tanto, se estudian solamente los sistemas I y VII añadiendo a cada uno de ellos la reacción 6-10 (sistemas Ia y VIIa) o la 6-11 (sistemas Ib y VIIB).

Sistemas	Ia	Ib	VIIa	VIIB
	6-6	6-6	6-6	6-6
	6-7	6-7	6-12	6-12
Reacciones	6-8	6-8	6-13	6-13
	6-10	6-11	6-10	6-11

Con estos sistemas se pueden deducir las expresiones que relacionan las velocidades netas de formación de las aminas con las velocidades individuales de cada reacción elemental. Por ejemplo, en el sistema Ia si se considera la reacción 6-10 en el sentido de formación de TMA resultaría:

$$R_M = r_6 - r_7 - r_{10}$$

$$R_D = r_7 - r_8 - r_{10} \quad (9-58)$$

$$R_T = r_8 + r_{10}$$

De estas expresiones se puede llegar a ecuaciones simplificadas, teniendo en cuenta que los denominadores de los segundos miembros de las ecuaciones de velocidad individual son los mismos, independientemente de la reacción individual que se considere por lo que para eliminar la complicación que estos introducirían será conveniente obtener relaciones entre las velocidades netas de formación de las aminas. Las relaciones resultantes deben contener como máximo tres velocidades individuales de reacción pues solamente así se pueden llegar a expresiones transformables en ecuaciones lineales.

En los sistemas I las relaciones

$$\frac{R_D + R_T}{R_T} \quad (6-19)$$

$$\frac{R_M + R_D + R_T}{R_T} \quad (6-20)$$

conducen a ecuaciones transformables linealmente, mientras que en los sistemas VII se deben obtener las relaciones 6-19 ó

$$\frac{R_M}{R_T}, \quad \frac{R_D}{R_T} \quad \delta \quad \frac{R_M}{R_D}$$

Los sistemas estudiados comprenden cada uno cuatro reacciones elementales y por lo indicado anteriormente (pag.179) solamente se considerará en ellos la posibilidad de que controle la reacción química superficial.

En total se llega a 24 ecuaciones diferentes a partir de los ocho casos posibles (estos ocho casos son el resultado de considerar en uno u otro sentido la reacción añadida a cada sistema inicial de tres reacciones). Bastó comprobar una ecuación correspondiente a cada sistema para descartar los mismos por no obtenerse resultados satisfactorios. Las ecuaciones probadas se indican en la Tabla 9.16 en su forma lineal.

La adicción de nuevas reacciones a los sistemas anteriores, conduciría a relaciones entre las velocidades netas de formación de las aminas tan complejas que no podrían transformarse en ecuaciones lineales.

9.3.2.2.5 3ª hipótesis: Deducción de ecuaciones de velocidad.

No resulta necesario, como en la interpretación anterior, tener que recurrir a establecer relaciones entre las velocidades netas de reacción.

Partiendo de los sistemas globales propuestos para estudiar la formación de aminas con la 2ª hipótesis (apartado 9.3.2.2.4) se llega a ecuaciones análogas a las que se obtendrían ahora, con la tercera hipótesis, puesto que en aquellos la simplificación que se obtenía al plantear relaciones entre las velocidades netas de formación de las aminas era el eliminar la variable c_1 que en la tercera hipótesis suponemos constante (ambas hipótesis, 2ª y 3ª, admiten la irreversibilidad de las reacciones elementales). Esto descartaría ya algunos sistemas globales para justificar la formación de aminas puesto que ya se habían comprobado anteriormente dichas ecua-

TABLA 9.16

Ecuaciones elegidas para la comprobación de las posibilidades viables deducidas a partir de sistemas globales en que participan cuatro reacciones elementales suponiendo que controla la etapa de r.q.s. en cada una de ellas y admitiendo la 2ª hipótesis (reacciones irreversibles)

Sistema	$\frac{R_D + R_T}{R_T}$	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
Ia	$\frac{r_7}{r_8 + r_{10}}$	$\frac{R_T}{R_D + R_T} \cdot \frac{P_M}{P_D} = \frac{k_8}{k_7} + \frac{k_{10}}{k_7} \cdot \frac{P_M}{P_A}$	(9-59)
Ia	$\frac{r_7}{r_8 - r_{10}}$	$\frac{R_T}{R_D + R_T} \cdot \frac{P_M}{P_D} = \frac{k_8}{k_7} - \frac{k_{10}}{k_7} \cdot \frac{P_{TPN}}{P_{APD}}$	(9-60)
Ib	$\frac{r_7}{r_8 + r_{11}}$	$\frac{R_T}{R_D + R_T} \cdot \frac{P_M}{P_D} = \frac{k_8}{k_7} + \frac{k_{11}}{k_7} \cdot \frac{P_D}{P_A}$	(9-61)
Ib	$\frac{r_7}{r_8 - r_{11}}$	$\frac{R_T}{R_D + R_T} \cdot \frac{P_M}{P_D} = \frac{k_8}{k_7} - \frac{k_{11}}{k_7} \cdot \frac{P_{TPM}}{P_{APD}}$	(9-62)

TABLA 9.16 (Continuación)

Ecuaciones elegidas para la comprobación de las posibilidades viables deducidas a partir de sistemas globales en que participan cuatro reacciones elementales suponiendo que controla la etapa de r.q.s. en cada una de ellas y admitiendo la 2ª hipótesis (reacciones irreversibles)

Sistema	$\frac{R_D + R_T}{R_T}$	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
VIIa	$\frac{r_{12} + r_{13}}{r_{13} + r_{10}}$	$\frac{R_D}{R_T} \cdot P_A = \frac{k_{12}}{k_{13}} - \frac{k_{10}}{k_{13}} \cdot \frac{R_D + R_T}{R_T} \cdot \frac{PMPD}{PA^2 PN}$	(9-63)
VIIa	$\frac{r_{12} + r_{13}}{r_{13} - r_{10}}$	$\frac{R_D}{R_T} \cdot P_A = \frac{k_{12}}{k_{13}} + \frac{k_{10}}{k_{13}} \cdot \frac{R_D + R_T}{R_T} \cdot \frac{P_T}{PA^2}$	(9-64)
VIIb	$\frac{r_{12} + r_{13}}{r_{13} + r_{11}}$	$\frac{R_D}{R_T} \cdot P_A = \frac{k_{12}}{k_{13}} - \frac{k_{11}}{k_{13}} \cdot \frac{R_D + R_T}{R_T} \cdot \frac{PA^2}{PA^2 PN}$	(9-65)
VIIb	$\frac{r_{12} + r_{13}}{r_{13} - r_{11}}$	$\frac{R_D}{R_T} \cdot P_A = \frac{k_{12}}{k_{13}} + \frac{k_{11}}{k_{13}} \cdot \frac{R_D + R_T}{R_T} \cdot \frac{P_{TPM}}{PA^2 PN}$	(9-66)

ciones. Sin embargo, la complejidad aumenta notablemente al estudiar sistemas globales en que participan más de cuatro reacciones, por lo que se podrá tratar de interpretar más ampliamente la formación de aminas haciéndolo por separado. Se podrá estudiar la formación de cada amina mediante sistemas parciales de dos reacciones y por tanto sistemas globales que pueden tener hasta 6 reacciones. Por otra parte los errores serán menores por la mayor sencillez de los cálculos.

Formación de la TMA

Con los sistemas parciales que se han indicado en la Tabla 9.15 en los que se utilizan dos reacciones para justificar la formación de la TMA se llega a las ecuaciones de la Tabla 9.17, obtenidas suponiendo que en cada reacción elemental controla la etapa de reacción química superficial, que dichas reacciones son irreversibles, que pueden tener lugar en el sentido en que están escritas o en el contrario y que c_1 es constante.

No se han obtenido resultados satisfactorios.

Se considera ahora la posibilidad de que controlen etapas de adsorción, posibilidad descartada a priori en la hipótesis segunda, cuando c_1 podía ser variable.

Si con los postulados de esta tercera hipótesis se supone que puede controlar la etapa de adsorción de cualquiera de los reaccionantes en cada reacción elemental, se llega, partiendo de los esquemas anteriores, a las ecuaciones resumidas en la Tabla 9.18. En dicha Tabla se indican los sistemas parciales que corresponden a una ecuación de velocidad determinada (pues varios de ellos pueden conducir a la misma ecuación final) indicándose al lado del número de la reacción la inicial representativa del compuesto cuya etapa de adsorción se ha considerado controlante. Se obtuvieron resultados satisfac-

TABLA 9.17

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de reacción química superficial en cada reacción elemental y admitiendo la 3ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$, reacciones irreversibles).

Sistema parcial	Reacción Formación	Reacción Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
(a)	6-8	6-10	$\frac{R_T}{P_{APD}} = k - k' \cdot \frac{P_{TPN}}{P_{APD}}$	(9-67)
	6-10	6-8	$\frac{R_T}{P_{DPM}} = k - k' \cdot \frac{P_{TPW}}{P_{DPM}}$	(9-68)
(b)	6-8	6-11	$\frac{R_T}{P_{APD}} = k - k' \cdot \frac{P_{TPM}}{P_{APD}}$	(9-69)
	6-11	6-8	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \cdot \frac{P_{TPW}}{P_D}$	(9-70)

TABLA 9.17 (Continuación)

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de reacción química superficial en cada reacción elemental y admitiendo la 3ª hipótesis ($c_1 =$ constante, reacciones irreversibles).

Sistemas parcial	Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
(c)	6-8		6-13	$\frac{R_T}{P_{APD}} = k - k' \cdot \frac{P_{TPW}^3}{P_{APD}}$	(9-71)
	6-13		6-8	$\frac{R_T}{P_A P_N} = k - k' \cdot \frac{P_{TPW}^3}{P_A P_N}$	(9-72)
(d)	6-10		6-11	$\frac{R_T}{P_{MPD}} = k - k' \cdot \frac{P_T}{P_D}$	(9-73)
	6-11		6-10	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \cdot \frac{P_{TPN}}{P_D}$	(9-74)

TABLA 9.17 (Continuación)

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de reacción química superficial en cada reacción elemental y admitiendo la 3a hipótesis ($k_1 = \text{constante}$, reacciones irreversibles).

Sistema parcial	Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n.º
(e)	6-10	6-13		$\frac{R_T}{P_M P_D} = k - k' \cdot \frac{P_T P_W^3}{P_M P_D}$	(9-75)
	6-13	6-10		$\frac{R_T}{P_A P_N} = k - k' \cdot \frac{P_T}{P_A}$	(9-76)
(f)	6-11	6-13		$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \cdot \frac{P_T P_W^3}{P_D}$	(9-77)
	6-13	6-11		$\frac{R_T}{P_A P_N} = k - k' \cdot \frac{P_T P_M}{P_A P_N}$	(9-78)

TABLA 9.18

Ecuaciones de velocidad neta de formación de TMA (en forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de adsorción de uno de los reaccionantes en cada reacción elemental y admitiendo la tercera hipótesis ($c_1 =$ = constante, reacciones irreversibles)

Sistema parcial	Reacción		Ecuación de velocidad	Ecuación n°
	Formación	Desaparición		
(a)	6-8, D	6-10, T		
(a)	6-10, D	6-8, T		
(b)	6-8, D	6-11, T		
(b)	6-11, D	6-8, T		
(c)	6-8, D	6-13, T	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \frac{P_T}{P_D}$	(9-79)
(d)	6-10, D	6-11, T		
(d)	6-11, D	6-10, T		
(e)	6-10, D	6-13, T		
(f)	6-11, D	6-13, T		
(a)	6-8, A	6-10, T		
(b)	6-8, A	6-11, T		
(c)	6-8, A	6-13, T		
(c)	6-13, A	6-8, T	$\frac{R_T}{P_A} = k - k' \frac{P_T}{P_A}$	(9-80)
(e)	6-13, A	6-10, T		
(f)	6-13, A	6-11, T		

TABLA 9.18 (Continuación)

Sistema parcial	Formación	Reacción Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
(a)	6-10, D	6-8, W		
(b)	6-11, D	6-8, W		
(c)	6-8, D	6-13, W	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \frac{P_W}{P_D}$	(9-81)
(e)	6-10, D	6-13, W		
(f)	6-11, D	6-13, W		
(a)	6-10, M	6-8, T		
(d)	6-10, M	6-11, T		
(e)	6-10, M	6-13, T	$\frac{R_T}{P_M} = k - k' \frac{P_T}{P_M}$	(9-82)
(c)	6-13, N	6-8, T		
(e)	6-13, N	6-10, T		
(f)	6-13, N	6-11, T	$\frac{R_T}{P_N} = k - k' \frac{P_T}{P_N}$	(9-83)
(a)	6-8, A	6-10, N		
(e)	6-13, A	6-10, N	$\frac{R_T}{P_A} = k - k' \frac{P_N}{P_A}$	(9-84)
(a)	6-8, D	6-10, N		
(d)	6-11, D	6-10, N	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \frac{P_N}{P_D}$	(9-85)

TABLA 9.18 (Continuación)

Sistema parcial	Formación	Reacción Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
(a)	6-10, M	6-8, W	$\frac{R_T}{P_M} = k - k' \frac{P_W}{P_M}$	(9-86)
(e)	6-10, M	6-13, W		
(b)	6-8, A	6-11, M	$\frac{R_T}{P_A} = k - k' \frac{P_M}{P_A}$	(9-87)
(f)	6-13, A	6-11, M		
(b)	6-8, D	6-11, M	$\frac{R_T}{P_D} = k - k' \frac{P_M}{P_D}$	(9-88)
(d)	6-10, D	6-11, M		
(c)	6-8, A	6-13, W	$\frac{R_T}{P_A} = k - k' \frac{P_W}{P_A}$	(9-89)
(c)	6-13, A	6-8, W		
(c)	6-13, N	6-8, W	$\frac{R_T}{P_N} = k - k' \frac{P_W}{P_N}$	(9-90)
(f)	6-13, N	6-11, M	$\frac{R_T}{P_N} = k - k' \frac{P_M}{P_N}$	(9-91)
(d)	6-10, M	6-11, M	$R_T = k \cdot P_M$	(9-92)
(e)	6-13, N	6-10, N	$R = k \cdot p$	(9-93)

torios unicamente con la ecuación 9-83.

Puesto que no se pueden considerar sistemas parciales con más de dos reacciones cuyas velocidades individuales de reacción pudiesen ser proporcionales a presiones parciales de reaccionantes diferentes (el número de constantes sería superior a dos) se estudian únicamente sistemas parciales de reacciones controladas por la adsorción de trimetilamina o amoniaco en cuyo caso aún con más de dos reacciones, se llega a la misma ecuación de velocidad neta 9-83.

En la Tabla 9.19 se indican los diez sistemas parciales posibles con dos o más reacciones de formación (+) o de desaparición (-) de TMA con sus velocidades de reacción proporcionales a la presión parcial del amoniaco (N) o a la presión parcial de trimetilamina (T). Los valores de las sumas algébricas de constantes de velocidad individuales que se deducirían a partir de los datos experimentales mediante la ecuación 9-83, son los que se indican en la Tabla 6.2.

Formación de la MMA

Como en el caso anterior, se estudian los sistemas parciales con dos reacciones elegidas de entre las probables en que participa este compuesto (MMA). Solamente se considera la posibilidad de que controlen etapas de adsorción de reaccionantes, puesto que el que controle la reacción química superficial quedó descartado al interpretar la TMA.

Puesto que se ha de tomar en consideración la reacción 6-6 (pag. 66) y ésta no justifica por sí sola, en esta tercera hipótesis, la formación de MMA, habrán de establecerse sistemas parciales con dos reacciones como mínimo. (La reacción 6-6 por sí sola obligaría a que la velocidad neta de formación de MMA fuese proporcional a la presión parcial de amoniaco o a la del metanol, en desacuerdo con los datos experimentales).

TABLA 9.19

Sistemas parciales de formación de TMA con dos o más reacciones que conducen a la ecuación de velocidad neta de formación (9-83)

Sistema parcial	Reacciones			
	6-8	6-10	6-11	6-13
1	- N			+ T
2		- N		+ T
3			- N	+ T
4	- N	- N		+ T
5	- N		- N	+ T
6		- N	- N	+ T
7	- N	- T		+ T
8		- T	- N	+ T
9	- N	- T	- N	+ T
10	- N	- T	- N	+ T

Nota: El signo + ó - indica que la reacción a la que afecta es considerada como de formación o desaparición en el sistema correspondiente. La letra señala que se ha tomado como etapa controlante la adsorción de amoniaco, (N) o de trimetilamina, (T).

En la Tabla 9.20 se resumen las ecuaciones lineales resultantes de los posibles sistemas parciales con dos reacciones indicando en cada ecuación el sistema parcial y la etapa de adsorción considerada como controlante en cada reacción del sistema.

Solamente resultó aceptable la ecuación 9-101. En la Tabla 9.21 se indican los sistemas parciales posibles conducentes a la misma ecuación de velocidad neta. En la Tabla 6-3 figuran las sumas algébricas de constantes de velocidad de las reacciones elementales, deducidas a partir de los datos experimentales en cada caso. Comparando los sistemas parciales propuestos para la TMA y MMA resulta que solo son compatibles aquellos en que son iguales las pendientes de las rectas representativas de las ecuaciones 9-83 y 9-101.

Surge ahora la posibilidad de considerar en la formación de la MMA sistemas con tres reacciones, pues del estudio de la TMA es deducible el valor de la constante k' correspondiente a la reacción 6-11 que forzosamente interviene en la formación de la MMA. Como además debe considerarse también la reacción 6-6, solamente resta la posibilidad de adicionar una nueva reacción en que intervenga la MMA. La reacción adicional puede ser la 6-7, 6-9 ó 6-10, consideradas las tres en los dos sentidos controlando en todas ellas la etapa de adsorción de uno u otro reaccionante. En la Tabla 9-22 se resumen las nueve ecuaciones correspondientes a todos los casos posibles (las ecuaciones 9-103 y 9-109 han sido ya probadas previamente).

La concordancia en las restantes ecuaciones con los datos experimentales no es satisfactoria. La ecuación 9-107 representa una recta sobre la que se alinean los datos pero su complejidad es muy grande sin ventajas sobre el sistema parcial representado por la ecuación 9-101. Por otra parte, en la

TABLA 9.20

Ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de adsorción de uno de los reaccionantes en cada reacción elemental y admitiendo la 3ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$, reacciones irreversibles)

Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
6-6, A		6-7, M		
6-6, A		6-9, M	$\frac{R_M}{P_A} = k'' - k''' \frac{P_M}{P_A}$	(9-94)
6-6, A		6-10, M		
6-6, A		6-11, M		
6-6, N		6-7, M		
6-6, N		6-9, M	$\frac{P_M}{P_N} = k'' - k''' \frac{P_M}{P_N}$	(9-95)
6-6, N		6-10, M		
6-6, N		6-11, M		
6-6, A		6-7, A	$R_M = k'' P_A$	(9-96)
6-6, N		6-7, A		
6-6, A y 6-9, N			$\frac{R_M}{P_N} = k'' \pm k''' \frac{P_A}{P_N}$	(9-97)
6-6, A y 6-10, N				

TABLA 9.20 (Continuación)

Ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de adsorción de uno de los reaccionantes en cada reacción elemental y admitiendo la 3ª hipótesis ($c_1 = \text{constante}$, reacciones irreversibles)

Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
6-6, A y 6-7, D				
6-6, A y 6-10, D			$\frac{R_M}{P_A} = k'' + k''' \frac{P_D}{P_A}$	(9-98)
6-6, A		6-10, D		
6-6, N y 6-7, D				
6-6, N y 6-9, D			$\frac{R_M}{P_N} = k'' + k''' \frac{P_D}{P_N}$	(9-99)
6-6, N		6-10, D		
6-6, A y 6-10, T				
6-6, A		6-11, T	$\frac{R_M}{P_A} = k'' + k''' \frac{P_T}{P_A}$	(9-100)

TABLA 9.20 (Continuación)

Ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de dos reacciones suponiendo que controla la etapa de adsorción de uno de los reaccionantes en cada reacción elemental y admitiendo la 3a hipótesis ($c_1 =$ constante, reacciones irreversibles)

Formación	Reacción Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
6-6, N y 6-10, N		$\frac{R_M}{P_N} = k'' \pm k''' \frac{P_T}{P_N}$	(9-101)
6-6, N	6-11, T		
6-6, N y 6-9, N		$R_M = k'' P_N$	(9-102)
6-6, N y 6-10, N			

Nota: La letra que afecta al número de cada reacción indica que la etapa de adsorción del compuesto que representa ha sido considerada como etapa controlante.

TABLA 9,21

Sistemas parciales de formación de MMA con dos o más reacciones que conducen a la ecuación de velocidad neta de formación (9-101)

Sistema parcial	Reacciones			
	6-6	6-9	6-10	6-11
i	+ N			- T
ii	+ N	+ N		- T
iii	+ N		+ N	- T
iv	+ N		- T	- T
v	+ N	+ N	+ N	- T
vi	+ N	+ N	- T	- T

Nota: El signo + ó - indica que la reacción a la que afecta es considerada como de formación o desaparición en el sistema correspondiente. La letra señala que se ha tomado como etapa controlante la adsorción de amoníaco (N) o de trimetilamina (T).

TABLA 9.22

Ecuaciones de velocidad neta de formación de MMA (en su forma lineal) deducidas a partir de sistemas parciales de tres reacciones haciendo uso de la constante de velocidad de la reacción 6-11 (k') determinada en el estudio de la formación de TMA. Se supone controlante la etapa de adsorción de uno de los reaccionantes y se admite la 3ª hipótesis

Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación n°
6-6, A y 6-7, A		6-11, T	$\frac{R_M}{PA} = k'' \pm k''' \frac{PT}{PA}$	(9-103)
6-6, A	6-7, M y 6-11, T			
6-6, A	6-9, M y 6-11, T		$\frac{R_M + k'PT}{PA} = k'' - k''' \frac{P_M}{PA}$	(9-104)
6-6, A	6-10, M y 6-11, T			
6-6, N	6-7, A y 6-11, T			
6-6, A y 6-9, N	6-7, A y 6-11, T	6-11, T	$\frac{R_M + k'PT}{PN} = k'' \pm k''' \frac{PA}{PN}$	(9-105)
6-6, N	6-7, M y 6-11, T			
6-6, N	6-9, M y 6-11, T		$\frac{R_M + k'PT}{PN} = k'' - k''' \frac{P_M}{PN}$	(9-106)
6-6, N	6-10, M y 6-11, T			

TABLA 9.22 (Continuación)

Formación	Reacción	Desaparición	Ecuación de velocidad	Ecuación No
6-6, A 6-6,A y 6-7, D 6-6,A y 6-9, D	6-6, A 6-10,D y 6-11, T	6-11, T 6-11, T	$\frac{R_M + k'P_T}{P_A} = k'' + k''' \frac{P_D}{P_A}$	(9-107)
6-6, N 6-6,N y 6-7, D 6-6,N y 6-9, D	6-6, N 6-10,D y 6-11, T	6-11, T 6-11, T	$\frac{R_M + k'P_T}{P_N} = k'' - k''' \frac{P_D}{P_N}$	(9-108)
6-6,N y 6-9, N	6-11, T		$\frac{R_M}{P_N} = k'' - k' \frac{P_T}{P_N}$	(9-109)
6-6,A y 6-7, W	6-11, T		$\frac{R_M + k'P_T}{P_A} = k'' + k''' \frac{P_W}{P_A}$	(9-110)
6-6,N y 6-7, W	6-11, T		$\frac{R_M + k'P_T}{P_N} = k'' + k''' \frac{P_W}{P_N}$	(9-111)

reacción adicional la etapa controlante sería la adsorción de DMA, etapa no tomada en cuenta en otras reacciones. Las restantes ecuaciones de la misma Tabla conducen a un valor nulo para la constante de velocidad de la reacción elemental adicionada, lo que aconseja no considerar más que las reacciones controladas por las etapas de adsorción de la TMA y del amoníaco. Por tanto, la única ecuación aceptable para justificar la formación de monometilamina es la 9-101.

Formación de la DMA

Los sistemas parciales que pueden interpretar la formación de la DMA vendrán impuestos por los correspondientes a las dos aminas ya consideradas. La interpretación de la formación de este compuesto que se hace en la discusión de los resultados no exige mayores aclaraciones.

Los cálculos correspondientes a las ecuaciones en las que se ha obtenido un ajuste satisfactorio de los datos experimentales se encuentran resumidos en el apartado 9.3.6, donde se deducen las ecuaciones de velocidad correspondientes.

9.3.3 Consideraciones previas al estudio de la catálisis heterogénea

1° - En las condiciones habituales de temperatura y caudal se hizo pasar por el reactor una mezcla de metanol y amoníaco en ausencia de catalizador (es decir, se operó en fase homogénea), no observándose la formación de aminas ni de éter dimetílico; y puesto que estas reacciones tienen lugar en presencia de catalizador puede afirmarse que son reacciones catalíticas.

2° - También se hizo pasar alcohol metílico por el reactor en presencia del catalizador y en una atmósfera de nitrógeno para facilitar la vaporización y el arrastre del metanol,

así como asegurar una buena fluidización del lecho catalítico. En condiciones análogas a las que se utilizaron en los ensayos realizados se detectó la formación de éter dimetílico. Puesto que aquí el único reaccionante es el metanol, ha de admitirse que ésta es también una reacción catalítica y de todas las posibilidades lo más probable es que el metanol reaccione en forma adsorbida sobre el catalizador.

3° - Se comprobó que el catalizador utilizado es un gran adsorbente de agua a temperatura ambiente. Cuando además se iniciaba una serie de experimentos y se calentaba el catalizador dejado previamente al aire, se desprendía vapor de agua a temperatura próxima a los 100°C, en tal cantidad que se podía cortar el paso de amoníaco sin que por ello dejase de fluidizar el lecho. Es evidente que el agua se adsorbe a temperatura ambiente pero no es seguro que suceda lo mismo a 350-410°C. Sin embargo se puede admitir sin gran esfuerzo que el agua pueda actuar en forma adsorbida sobre el catalizador.

4° - También se ha comprobado que el catalizador seleccionado adsorbe amoníaco a temperatura ambiente. Si después de calentar el catalizador a 300°C, fluidizándolo en una corriente de amoníaco seco, se enfriaba el reactor hasta temperatura ambiente, y en estas condiciones se aislaba del exterior manteniendo la presión atmosférica y atmósfera de amoníaco, se observaba que al cabo de cierto tiempo se producía una cierta depresión en el interior del reactor. Como antes, se deduce también que el amoníaco es adsorbido por el catalizador a temperatura ambiente, y también como antes, se puede suponer que el amoníaco actúa adsorbido sobre el mismo, aunque no sea esta una prueba definitiva.

5° - Ensayos con columnas cromatográficas.

Se preparó una columna para cromatografía de gases de acero inoxidable de 1 m. de longitud y 4 mm. de diámetro interno que se rellenó con silal, catalizador seleccionado pa-

ra realizar este estudio. Se hicieron pruebas en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, modelo F-6, utilizando nitrógeno como gas portador.

Se procuró que las condiciones en que se operaba con la columna cromatográfica fuesen semejantes a las alcanzadas en el lecho catalítico. Para ello se pretendía que fuesen comparables los tiempos que teóricamente tardaban los reaccionantes en cruzar el lecho catalítico del reactor, y la columna cromatográfica.

Las condiciones extremas en que se realizaron experimentos cinéticos fueron:

T = 350; $r_m = 2$; MeOH alim. 0,2 mol/hr; M cat. = 9,7 gr.

T = 410; $r_m = 5$; MeOH alim. 0,5 mol/hr; M cat. = 100 gr.

Teniendo en cuenta que dichas masas de catalizador ocupan alturas de lecho de 3,5 y 35 cm. respectivamente, y que la sección del reactor es de $7,07 \text{ cm}^2$ (se ha descontado la sección de la funda del elemento sensible utilizado para medir la temperatura en el lecho), resultan volúmenes de lecho de 24,7 y 247 cm^3 . Para los experimentos indicados como límite, los caudales de gases son de 8,54 y 46,8 cc/seg., que tardan tiempos de 29,0 y 0,53 seg. respectivamente en atravesar el lecho catalítico del reactor.

Refiriéndose a las condiciones en que se realizaron las pruebas cromatográficas se tiene que: los caudales de gas portador empleados fueron 30 y 80 cc/min.; que en las condiciones de trabajo (380°C) y habida cuenta del volumen de la columna $[(\pi 4^2/4) 10^{-2} \times 100 = 12,50 \text{ cm}^3]$ dan como resultado tiempos de residencia de 12,07 y 4,53 seg. respectivamente (suponiendo como antes, flujo de pistón y que la columna está vacía).

Se ha de tener en cuenta sin embargo, que en el cromatógrafo se ha referido el tiempo de residencia al caudal de

gas portador (gas inerte) y en el caso del reactor se ha referido a la mezcla reaccionante. Para hacer ver que la comparación es aceptable, conviene resaltar que, cuando en el cromatógrafo de gases se inyecta una muestra de producto (normalmente muestras líquidas de 2 μ l) las diluciones no son grandes puesto que, por ejemplo, para el metanol esta cantidad inyectada como muestra corresponde (en las condiciones de operación de la columna) a un volumen gaseoso de 2,5 ml. Suponiendo un tiempo de inyección de 2 seg. (puede ser menor) resultan valores de caudal análogos a los del gas portador (1,1 y 3,0 cc/seg. respectivamente).

Por todo lo anterior, se puede afirmar que las condiciones alcanzadas en los ensayos cromatográficos son intermedias respecto a las alcanzadas en los experimentos cinéticos.

El objeto de estos ensayos cromatográficos era estudiar la adsorción de los productos de reacción sobre el catalizador. Para ello se procuró poner en contacto con el catalizador y por separado cada uno de los productos de la reacción. Las observaciones realizadas iban dirigidas fundamentalmente a apreciar cualitativamente la simetría de la respuesta cromatográfica y a determinar cuantitativamente los tiempos de retención. Ambas características son claros exponentes de la adsorción del compuesto ensayado sobre el catalizador.

Los ensayos realizados se pueden resumir de la forma siguiente:

a) Se introdujeron muestras gaseosas de 1 ml de He. Este compuesto tardó en ser detectado 1,5 minutos, contados a partir del momento de introducción de la muestra, con un caudal de 80 cc/min. El pico obtenido es de gran simetría y se suponía que por ser muy inerte no se adsorbía sobre el catalizador. Se comparó entonces este tiempo de retención con el tiempo que debía tardar en pasar el gas a través de la columna,

(calculado teóricamente en 4,5 seg.). Esta diferencia parecía muy grande para ser explicada únicamente por el mayor espacio que debería recorrer el gas, pues en el cálculo solo se tuvo en cuenta el volumen de la columna, y el gas debe atravesar además el bloque de inyección y los conductos de acceso desde la columna al detector. Por otra parte el relleno de la columna ocupa un espacio no tenido en cuenta en el cálculo y por tanto el gas debería atravesarlo con mayor rapidez si no se adsorbía. Evidentemente pues, resultaba excesivo el tiempo que tarda en aparecer la señal debida al He. Por ello se preparó una columna de características análogas, pero sin silal, es decir, se colocó vacía en el cromatógrafo de gases, se alcanzaron las mismas condiciones y se inyectó He, tardando en obtenerse la respuesta 16 seg. Este tiempo, mayor que el teórico, incluye los espacios muertos no tenidos en cuenta, pero es muy inferior al obtenido con el silal, por lo que hubo que pensar en una cierta adsorción del He sobre el silal aunque fuera débil, puesto que es arrastrado rápida y fácilmente por el gas portador.

b) Se introdujo amoníaco, también en forma gaseosa y se obtuvo un pico muy asimétrico cuyo máximo se producía 17 minutos después de la introducción de la muestra. Parecía evidente que el amoníaco se adsorbía fuertemente sobre el catalizador en comparación con el helio.

c) Se inyectó agua (muestra de 2 μ l líquida) y se observaron resultados análogos a los obtenidos con el amoníaco, con la única diferencia de que el máximo aparece un poco más tarde, a 25 minutos.

d) Se inyectó metanol de gran pureza. En este caso se obtuvieron dos picos. Uno a los 1,5 min. y el otro a los 22 min. Es de suponer que el primero de ellos se debe al éter dimetilico (no se dispuso de muestras de este gas para realizar la comprobación) que se producía al paso del metanol por la columna, ya que se alcanzaban condiciones semejantes a las del

lecho catalítico. El segundo pico corresponde al alcohol y sale aproximadamente al mismo tiempo que el agua. Es prácticamente imposible diferenciar el metanol sin reaccionar y el agua producida en la formación del éter ya que prácticamente coinciden los dos tiempos de retención. La cantidad de agua producida en la formación del éter debe ser muy pequeña, ambos compuestos (metanol y agua) presentan grandes colas y la columna utilizada no es adecuada para la separación de dichos productos.

e) Se inyectó MMA en solución acuosa (no se dispone de estas aminas en forma pura -gaseoso-). En este caso, se han obtenido dos picos. El primero aparece a 1,5 minutos y el segundo a unos 24 minutos. Para justificar la presencia del primero de estos picos, que como antes se debe al éter dimetílico, debe de admitirse la siguiente reacción a partir de agua y MMA:



Téngase en cuenta que al realizar la inyección de la muestra en solución acuosa, se introduce un gran exceso de agua, desplazándose la última reacción hacia la derecha. La señal correspondiente a la amina parece coincidente con la del agua, aunque no de forma muy clara.

f) Se inyectó también DMA en solución acuosa. Se obtienen dos picos y como antes, habrá que admitir la reacción siguiente entre agua y DMA:



g) Cuando se inyecta TMA se obtienen resultados análogos a los anteriores con la Mono y Dimetilamina. También debe producirse la reacción:



h) Se inyectó por último una solución metanólica saturada de amoniaco. Se obtuvieron los picos correspondientes al éter y en el correspondiente al metanol se observa una ondulación debida al amoniaco, ya que sus tiempos de retención difieren ligeramente.

Es de notar la poca reproductibilidad de los tiempos de retención, a pesar de los prolongados periodos entre cada dos inyecciones. Al parecer si los compuestos se adsorben fuertemente, al inyectar por segunda vez uno de ellos lo ya adsorbido de la primera inyección motiva que éste se retenga menos, resultando un tiempo de retención tanto menor cuanto más reciente sea la inyección.

De estos ensayos se deduce:

1° - La reacción de formación de las aminas es catalítica.

2° - La formación de éter dimetilico es también catalítica.

3° - El amoniaco y el agua se adsorben considerablemente sobre el catalizador a temperatura ambiente.

4° - A temperatura elevada se adsorben fuertemente las tres aminas y el éter dimetilico, o no se adsorbe, o lo hace muy debilmente en comparación con ellas.

9.3.4 Ajuste de las curvas de rendimiento

Para interpretar los resultados se requerían los valores instantáneos de la velocidad de reacción, es decir, las tangentes a las curvas de distribución de productos. Para ello se decidió ajustar los puntos experimentales a una función matemática continua en el intervalo estudiado, derivando la cual se puede deducir la ecuación matemática de las velo-

idades.

Se compararon diversas ecuaciones que se suelen utilizar con estos fines, comparación que aparece de forma clara en las Figuras 9.10, 9.11 y 9.12 respectivamente, para la TMA, DMA y MMA. En ellas se hace referencia a los datos experimentales correspondientes a la temperatura de 410°C y a la relación molar 3,0. Se presentan las curvas correspondientes a las ecuaciones del tipo

$$a) \quad y = a x + b x^2 \quad (9-115)$$

$$b) \quad y = a x + b x^2 + c x^3 \quad (9-116)$$

$$c) \quad y = (a x + b x^2)/(1 + c x)^2 \quad (9-117)$$

$$y \quad d) \quad y = a x/(x + b) \quad (9-118)$$

En todas estas ecuaciones falta el término independiente, ya que la curva correspondiente ha de pasar por el origen de coordenadas.

Se suelen elegir ecuaciones de los tipos a) y b) para ajustar los puntos experimentales. Se pensó que la curva que representase los datos experimentales había de ser paralela al eje de abscisas (como ya se indicó en el apartado 6.2.2.1); por ello se consideró que una ecuación en forma de cociente, tipos c) y d), en la que los órdenes del numerador y del denominador fueran iguales y también sin términos independiente; se amoldaría mejor a los datos experimentales. Las ecuaciones de segundo orden, tipo c), son adecuadas para las curvas con máximos, que no pueden predecir las ecuaciones de primer grado.

Todas las curvas experimentales se ajustaron a una ecuación del tipo c). Sistemáticamente cuando se trataba de realizar el ajuste de los datos correspondientes a una curva de formación de monometilamina se obtuvieron soluciones ima-

ginnarias para los valores de las constantes. Por ello hubo que recurrir en estos casos a una ecuación diferente, eligiéndose la de primer grado, tipo d), porque en estas curvas no aparecía ningún máximo. Este tipo de ecuación d) también se ha aplicado a alguna curva referente a la DMA.

En la Figura 9.10 se comparan las cuatro ecuaciones; se ve que para la TMA es la ecuación del tipo c) la que se ajusta mejor a los datos experimentales. Es de gran importancia este ajuste, puesto que interesando las tangentes a las curvas, las diferencias de escoger una u otra ecuación son considerables.

Análogamente, se han representado en las Figuras 9.11 y 9.12 los resultados obtenidos al comparar las ecuaciones que pudieran ser utilizadas para el ajuste de los datos experimentales, para la di- y monometilamina. Para la MMA no se ha podido representar la ecuación del tipo c) pero la del tipo d) se ajusta satisfactoriamente.

Las ecuaciones de las curvas representadas, tanto en un caso como en el otro, se han ajustado por el método de los mínimos cuadrados cuando las ecuaciones buscadas eran del tipo a), b) o d), siendo necesario en el caso d) transformar la ecuación a la forma:

$$\frac{x}{y} = \frac{b}{a} + \frac{x}{a} \quad (9-119)$$

para obtener una representación lineal que facilitase el ajuste por mínimos cuadrados. En el caso c) se ha utilizado un método de diferencias finitas (39).

El fundamento del método de ajuste se basa en considerar siempre las relaciones siguientes entre las diferencias

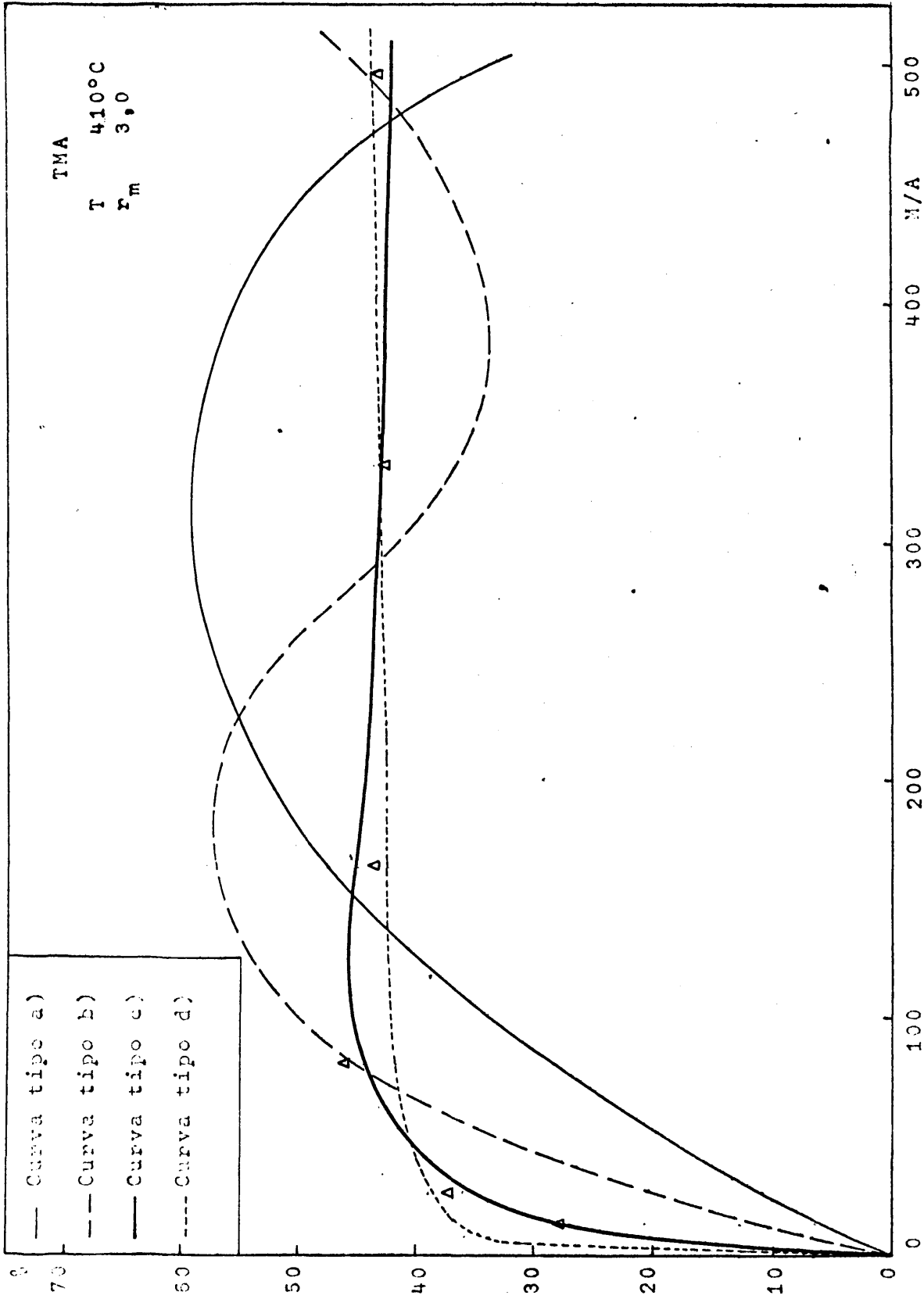


FIGURA 9.10. Comparación entre los valores experimentales de distribución de productos y las ecuaciones matemáticas ajustadas a los mismos. (pag. 214)

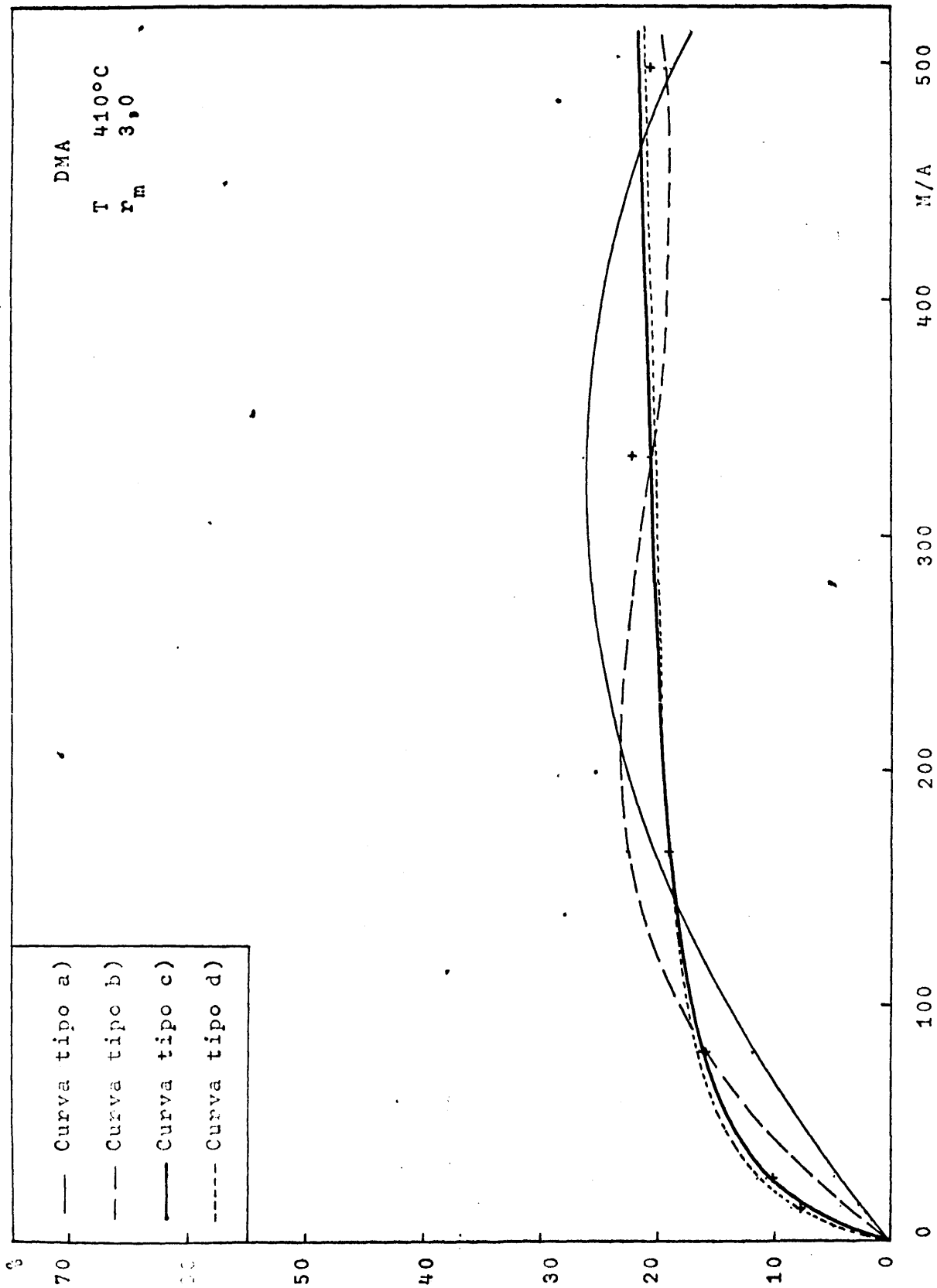


FIGURA 9.11. Comparación entre los valores experimentales de distribución de pro- ductos y las ecuaciones matemáticas ajustadas a los mismos. (pag. 214)

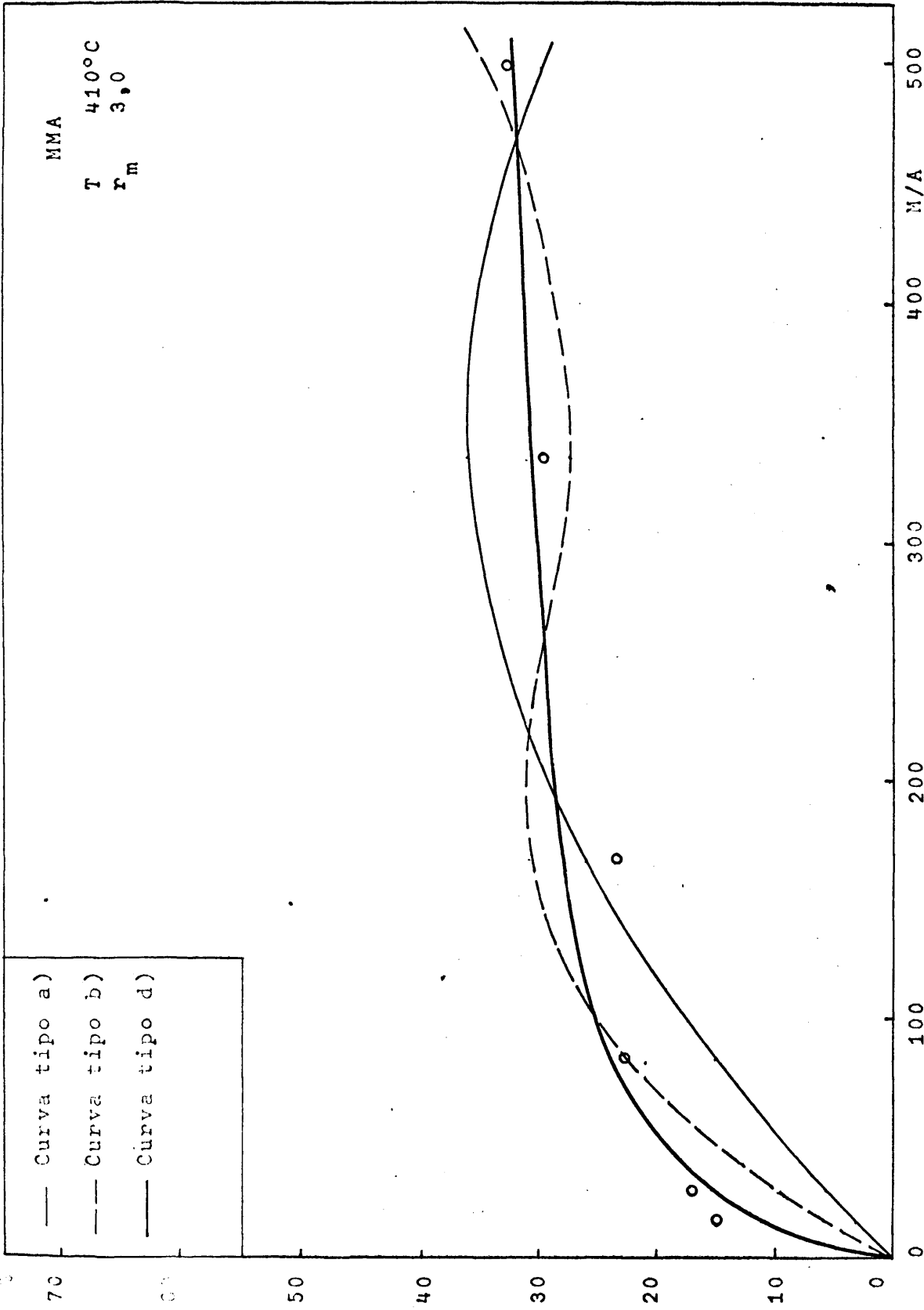


FIGURA 9.12. Comparación entre los valores experimentales de distribución de pro- ductos y las ecuaciones matemáticas ajustadas a los mismos. (pag. 214)

de los valores experimentales y los teóricos:

$$(\Delta)_i = y - f(x_i)$$

En cada método se tendrán en cuenta las condiciones siguientes:

$$\text{Mínimos cuadrados} \quad (\Delta)_i^2 = \text{mínimo} \quad (9-120)$$

$$\text{Diferencias finitas} \quad (\Delta)_i + (\Delta)_{i+1} = 0 \quad (9-121)$$

Las ecuaciones resultantes de estos ajustes son:

Curva de la TMA. Temperatura 410°C. Relación molar 3,0.
Figura 9.10

- a) $y = 3,912 \cdot 10^{-3}x - 6,397 \cdot 10^{-6}x^2$
- b) $y = 7,941 \cdot 10^{-3}x - 33,17 \cdot 10^{-6}x^2 + 38,09 \cdot 10^{-9}x^3$
- c) $y = (0,0291x + 0,000243x^2)/(1 + 0,0246x)^2$
- d) $y = 0,434x/3,6 + x$

Curva de la DMA. Temperatura 410°C. Relación molar 3,0. Fig.9.11

- a) $y = 3,912 \cdot 10^{-3}x - 2,5179 \cdot 10^{-6}x^2$
- b) $y = 2,618 \cdot 10^{-3}x - 9,013 \cdot 10^{-6}x^2 + 9,079 \cdot 10^{-9}x^3$
- c) $y = (0,00687x + 0,000159x^2)/(1 + 0,0264x)^2$
- d) $y = 0,222x/27,6 + x$

Curva de la MMA. Temperatura 410°C. Relación molar 3,0. Fig.9.12

- a) $y = 2,063 \cdot 10^{-3}x - 2,938 \cdot 10^{-6}x^2$
- b) $y = 3,783 \cdot 10^{-3}x - 14,25 \cdot 10^{-6}x^2 + 16,12 \cdot 10^{-9}x^3$

c) Se obtienen soluciones imaginarias al calcular las constantes.

d) $y = 0,343x/35,4 + x$

En la Tabla 9.23 se presentan los resultados de los ajustes aplicados a todas las curvas de distribución de productos. En ella se indican los coeficientes obtenidos para las ecuaciones del tipo c) o d). Se diferencian en que cuando la ecuación utilizada es una del tipo d) no se encontrará en la tabla el valor correspondiente a la constante c que existe solamente en el denominador de las ecuaciones del tipo c). El tipo de ecuación d) se utilizó únicamente cuando al determinar las constantes de la ecuación del tipo c), se han obtenido valores imaginarios.

En las Figuras 6.6 y 6.14 se encuentran representadas las ecuaciones matemáticas ajustadas junto con los datos experimentales. Puede apreciarse la bondad de los ajustes obtenidos.

9.3.5 Determinación de la velocidad de formación de las metilaminas.

Como ya se ha indicado anteriormente, esta velocidad viene dada por la pendiente de la curva de distribución correspondiente a cada amina.

Puesto que todas las aminas se han ajustado a las ecuaciones del tipo c) o d) las ecuaciones de velocidad se deducen derivando dichas ecuaciones.

A partir de la ecuación del tipo c) se tiene,

$$y = \frac{ax + bx^2}{(1 + cx)^2} \quad y' = \frac{a + (2b - ac)x}{(1 + cx)^3} \quad (9-122)$$

TABLA 9.23

Coefficientes de las ecuaciones 9-117 y 9-118 utilizadas para reproducir los datos experimentales de distribución de productos

	Temperatura 350°C			Temperatura 380°C			Temperatura 410°C		
	a . 10 ²	b	c . 10 ⁴	a . 10 ²	b	c . 10 ⁴	a . 10 ²	b	c . 10 ⁴
$r_m = 2,0$									
MMA	14,69	22,9	-	21,02	38,1	-	23,58	26,4	-
DMA	20,45	155,4	-	21,39	69,4	-	0,57	37,1*	1,263
TMA	0,00	886,5*	3,536	1,37	10,9*	64,4	3,75	413,0*	2,930
$r_m = 3,0$									
MMA	18,21	19,8	-	29,14	45,1	-	34,25	35,4	-
DMA	16,52	75,6	-	21,15	55,7	-	0,69	159,3*	2,644
TMA	0,00	571,2*	3,044	1,24	35,1*	90,6	2,91	242,5*	2,459
$r_m = 5,0$									
MMA	30,14	53,5	-	36,17	46,7	-	40,97	27,8	-
DMA	26,64	145,9	-	0,32	9,1*	60,3	25,96	31,2	-
TMA	0,00	202,4*	1,897	0,00	899,6*	436,5	2,64	710,6*	4,508

* Los valores afectados por este signo deben multiplicarse por 10⁻⁶

A partir de la ecuación del tipo d) se tiene,

$$y = \frac{a x}{b + x} \qquad y' = \frac{a b}{(x + b)^2} \qquad (9-123)$$

que son las ecuaciones que se utilizarán en cada caso.

Para expresar la velocidad de formación de una determinada amina, referida al metanol alimentado, se han de tener en cuenta las relaciones que existen entre los moles de alcohol necesarios para la formación de la amina y los moles de amina formados. Así resultará que los valores obtenidos a partir de las curvas de distribución para la MMA serán los valores reales de la velocidad de formación en moles de MMA/(gr. cat x hr). En el caso de la DMA las pendientes darán valores dobles de la velocidad expresada en moles de DMA formados/(gr. catalizador x hr.) y serán triples en el caso de la TMA.

Los resultados obtenidos para las velocidades netas de reacción de cada amina en los puntos experimentales se resumen en las Tablas 9.24 a 9.26 correspondientes a cada temperatura.

9.3.6 Determinación de las ecuaciones de velocidad

Se han determinado las constantes de velocidad que intervienen en las ecuaciones 6-24, 6-26 y 6-28 a partir de las representaciones de los valores experimentales de acuerdo con dichas ecuaciones expresadas en su forma lineal

$$\frac{R_T}{P_N} = k - k' \frac{P_T}{P_N} \qquad (9-83)$$

TABLA 9.24

Velocidades netas de formación de metilaminas en función de la
relación M/A

Temperatura 410°C

	M/A	$R_M \times 10^3$	$R_D \times 10^3$	$R_T \times 10^3$
$r_m = 2,0$	17,2	3,28	1,595	3,21
	28,6	2,06	1,145	1,59
	84,4	0,507	0,334	0,116
	167,8	0,165	0,0995	-0,0131
	335,6	0,0475	0,0220	-0,0141
	506,8	0,0219	0,0082	-0,0084
$r_m = 3,0$	17,2	4,38	1,500	2,91
	29,3	2,90	0,975	1,46
	83,1	0,863	0,280	0,118
	167,3	0,295	0,0935	-0,0233
	337,3	0,0872	0,0272	-0,0201
	500,0	0,0422	0,0131	-0,0122
$r_m = 5,0$	17,2	5,63	1,930	1,81
	29,6	3,46	1,225	0,870
	83,2	0,924	0,222	0,142
	167,6	0,298	-0,0020	0,0350
	336,4	0,0858	-0,0276	0,0083
	488,3	0,0427	-0,0204	0,0049

- 219 -

TABLA 9.25

Velocidades netas de formación de metilaminas en función de la
relación M/A
Temperatura 380°C

	M/A	$R_M \times 10^3$	$R_D \times 10^3$	$R_T \times 10^3$
$r_m = 2,0$	18,0	2,55	1,275	2,99
	29,6	1,75	0,875	2,31
	82,9	0,547	0,274	0,755
	168,6	0,187	0,0935	0,0923
	338,5	0,0564	0,0282	-0,0907
	483,6	0,0294	0,0147	-0,0880
$r_m = 3,0$	16,7	3,44	1,125	2,55
	29,3	2,37	0,815	1,84
	83,7	0,792	0,303	0,544
	163,4	0,302	0,123	0,121
	340,5	0,0884	0,0376	-0,0092
	502,0	0,0439	0,0190	-0,0169
$r_m = 5,0$	17,4	4,08	1,175	1,92
	29,2	2,92	0,972	1,49
	82,0	1,02	0,466	0,513
	167,6	0,372	0,186	0,175
	339,3	0,115	0,0504	0,0515
	497,3	0,0580	0,0223	0,0254

TABLA 9.26

Velocidades netas de formación de metilaminas en función de
la relación M/A
Temperatura 350°C

	M/A	$R_M \times 10^3$	$R_D \times 10^3$	$R_T \times 10^3$
$r_m = 2,0$	17,7	2,04	0,530	2,35
	28,5	1,27	0,470	2,04
	83,3	0,298	0,241	0,787
	168,0	0,923	0,137	0,291
	334,0	0,0264	0,0665	0,0920
	521,9	0,0113	0,0349	0,0410
$r_m = 3,0$	17,8	2,55	0,755	1,85
	29,6	1,48	0,564	1,97
	84,4	0,332	0,244	0,706
	167,5	0,103	0,106	0,281
	337,3	0,0283	0,0366	0,0897
	504,8	0,0131	0,0185	0,0438
$r_m = 5,0$	17,7	3,18	0,726	1,00
	28,3	2,41	0,648	1,05
	83,9	0,854	0,368	0,651
	169,1	0,325	0,197	0,306
	328,8	0,101	0,0863	0,117
	522,4	0,0486	0,0435	0,0540

$$\frac{R_M}{P_N} = k'' - k' \frac{P_T}{P_N} \quad (9-101)$$

$$\frac{R_D - k' P_T}{P_N} = k^{iv} - k^v \frac{P_A}{P_N} \quad (6-27)$$

pues únicamente con ellas se había llegado a los sistemas de reacciones A y B que justificaban la formación de las tres metilaminas.

Los cálculos correspondientes a dichas representaciones (Figuras 9.13 a 9.21) se encuentran resumidos en las Tablas 9.27 a 9.30. Se han determinado los valores de las pendientes y de las ordenadas en el origen de dichas rectas (Tabla 9.31) y para obtener una expresión que nos de el valor de cada una de las constantes en función de la temperatura se ha tenido en cuenta la ecuación de Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (9-124)$$

por lo que se representaron dichas constantes en papel semilogarítmico frente a la inversa de la temperatura absoluta (Figuras 9.22 a 9.24). Se obtiene para cada constante tres rectas paralelas cuyas ordenadas en el origen son las siguientes:

TABLA 9.32

Ordenadas en el origen de las representaciones de las Figuras 9.22 a 9.24

	$r_m = 2,0$	$r_m = 3,0$	$r_m = 5,0$
A . 10^{-3}	16,54	12,98	8,03
A' . 10^{-6}	1,42	2,07	2,85
A'' . 10^{-4}	12,20	10,22	6,91
A ^{iv} . 10^{-4}	15,62	12,32	7,58
A ^v . 10^{-7}	4,25	4,98	6,75

TABLA 9.27

Cálculos realizados con los datos experimentales para comprobar el ajuste de éstos a las ecuaciones 9-83 y 9-101

Temperatura 410°C

	M/A	$\frac{R_M}{P_N} \times 10^3$	$\frac{R_T}{P_N} \times 10^3$	$\frac{P_T}{P_N} \times 10^3$
$r_m = 2,0$	17,2	5,6	5,58	64,5
	28,6	3,70	2,863	85,3
	84,4	0,965	0,220	103,7
	167,8	0,314	0,0251	108,9
	335,6	0,0924	0,0274	96,0
	506,8	0,0436	0,0165	116,0
$r_m = 3,0$	17,2	6,48	4,30	34,5
	29,3	4,00	2,19	45,5
	83,1	1,08	0,187	60,4
	167,3	0,349	-0,0370	57,9
	337,3	0,100	-0,0326	56,7
	500,0	0,0485	-0,0200	58,8
$r_m = 5,0$	17,2	7,37	2,34	15,3
	29,6	4,73	1,12	18,9
	83,2	1,42	0,189	22,3
	167,6	0,488	0,0475	25,4
	336,4	0,145	0,0113	25,3
	488,3	0,0738	0,0068	27,4

TABLA 9.28

Cálculos realizados con los datos experimentales para comprobar el ajuste de estos a las ecuaciones 9-83 y 9-101.

Temperatura 380°C

	M/A	$\frac{R_M}{P_N} \times 10^3$	$\frac{R_T}{P_N} \times 10^3$	$\frac{P_T}{P_N} \times 10^3$
$r_m = 2,0$	18,0	4,15	4,87	35,4
	29,6	2,96	3,91	55,1
	82,9	1,01	1,40	105,8
	168,6	0,351	0,173	125,6
	338,5	0,108	-0,174	115,1
	483,6	0,0584	0,175	125,1
$r_m = 3,0$	16,7	4,95	3,68	20,1
	29,3	3,42	2,66	29,8
	83,7	1,21	0,833	54,1
	163,4	0,474	0,190	63,0
	340,5	0,140	-0,0146	63,9
	505,0	0,0711	-0,0273	65,6
$r_m = 5,0$	17,4	5,06	2,38	4,0
	29,2	3,69	1,88	12,6
	82,0	1,34	0,670	23,9
	167,6	0,496	0,233	28,8
	339,3	0,155	0,0696	32,9
	497,3	0,0787	0,0344	27,4

TABLA 9.29

Cálculos realizados con los datos experimentales para comprobar el ajuste de éstos a las ecuaciones 9-83 y 9-101
Temperatura 350°C

	M/A	$\frac{R_M}{P_N} \times 10^3$	$\frac{R_T}{P_N} \times 10^3$	$\frac{P_T}{P_N} \times 10^3$
$r_m = 2,0$	17,7	3,21	3,70	17,7
	28,5	2,10	3,37	31,6
	83,3	0,516	1,36	74,0
	168,0	0,167	0,526	105,7
	334,0	0,0480	0,167	114,7
	521,9	0,0203	0,0736	113,5
$r_m = 3,0$	17,8	3,54	2,57	9,1
	29,6	2,07	2,76	15,5
	84,4	0,489	1,04	38,1
	167,5	0,157	0,430	58,5
	337,3	0,0432	0,137	61,6
	504,8	0,0201	0,0671	63,9
$r_m = 5,0$	17,7	3,90	1,23	1,4
	28,3	3,02	1,32	7,2
	83,9	1,09	0,830	14,5
	169,1	0,424	0,400	25,6
	328,8	0,134	0,155	30,5
	522,4	0,0640	0,0715	29,3

TABLA 9.30

Cálculos realizados con los datos experimentales para comprobar el ajuste de éstos a la ecuación 6-27

Temperatura	410°C	380°C	350°C
Relación molar	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$
	$\frac{P_A^*}{P_N}$	$\frac{P_A^*}{P_N}$	$\frac{P_A^*}{P_N}$
2,0	- 6,84	-0,179	+0,317
	281,3	356,8	412,8
	-10,65	-2,027	-0,147
	204,6	306,5	380,5
	-14,82	-6,219	-1,744
	85,4	155,4	249,5
	-16,04	-7,811	-2,838
	70,2	62,9	136,0
	-14,26	-7,265	-3,226
	75,8	49,9	99,0
	-17,27	-7,924	-3,252
	9,4	26,5	39,2

TABLA 9.30 (Continuación)

Cálculos realizados con los datos experimentales para comprobar el ajuste de éstos a la ecuación 6-27

Temperatura	410°C		380°C		350°C	
	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$	$\frac{P_A^*}{P_N}$	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$	$\frac{P_A^*}{P_N}$	$\frac{R_D - k' P_T^*}{P_N}$	$\frac{P_A^*}{P_N}$
3,0	- 4,25	186,7	- 0,324	256,8	+ 0,631	273,9
	- 7,37	132,0	- 1,706	197,8	+ 0,073	241,7
	- 11,28	59,4	- 4,777	108,0	- 1,403	167,7
	- 11,09	55,9	- 5,907	69,0	- 2,542	96,0
	- 10,89	22,2	- 6,122	23,9	- 2,788	60,1
	- 11,38	15,6	- 6,322	5,1	- 2,923	34,4
5,0	- 1,86	116,6	+ 0,931	176,9	+ 0,809	188,7
	- 3,80	84,9	- 0,435	122,1	+ 0,391	151,9
	- 6,07	53,9	- 2,543	74,3	- 0,379	107,8
	- 7,24	14,7	- 3,549	20,5	- 1,240	58,5
	- 7,24	12,4	- 4,281	3,6	- 1,672	41,5
	- 7,84	4,2	- 3,582	12,3	- 1,657	13,6

* Los valores pertenecientes a las columnas afectadas por este signo, deben multiplicarse por 10^{-3} .

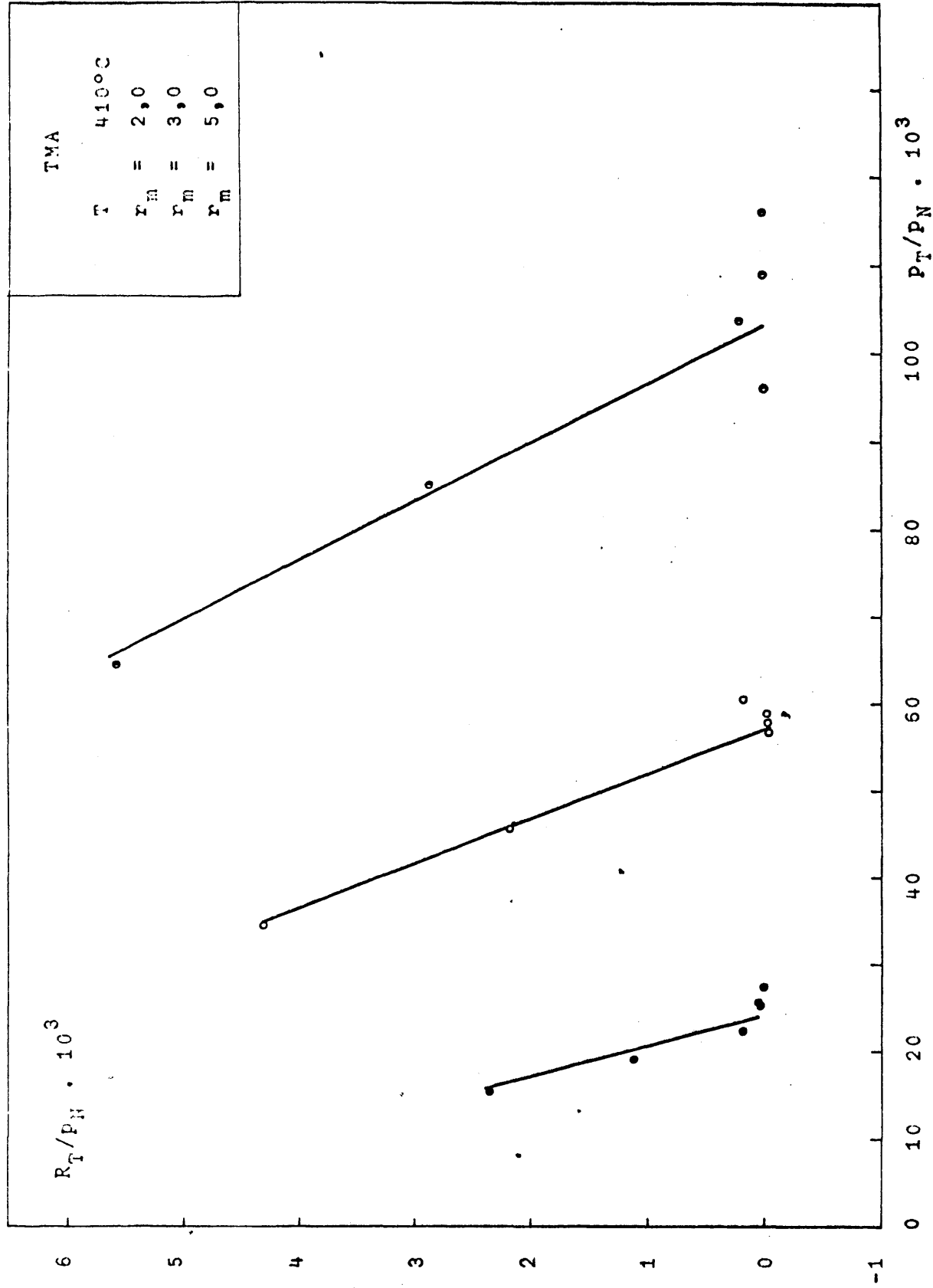


FIGURA 9.13. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 9.83.

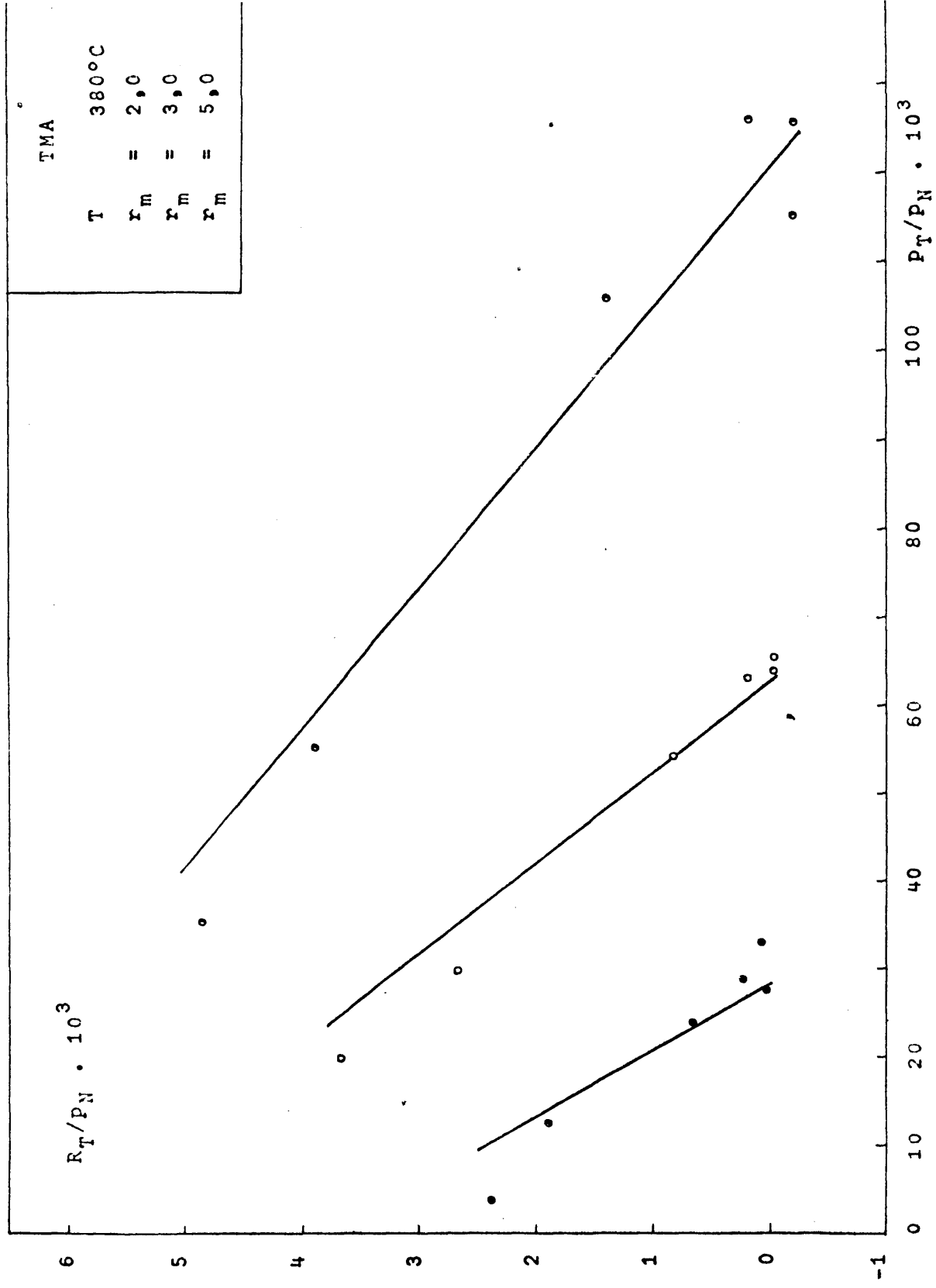


FIGURA 9.14. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 9-83.

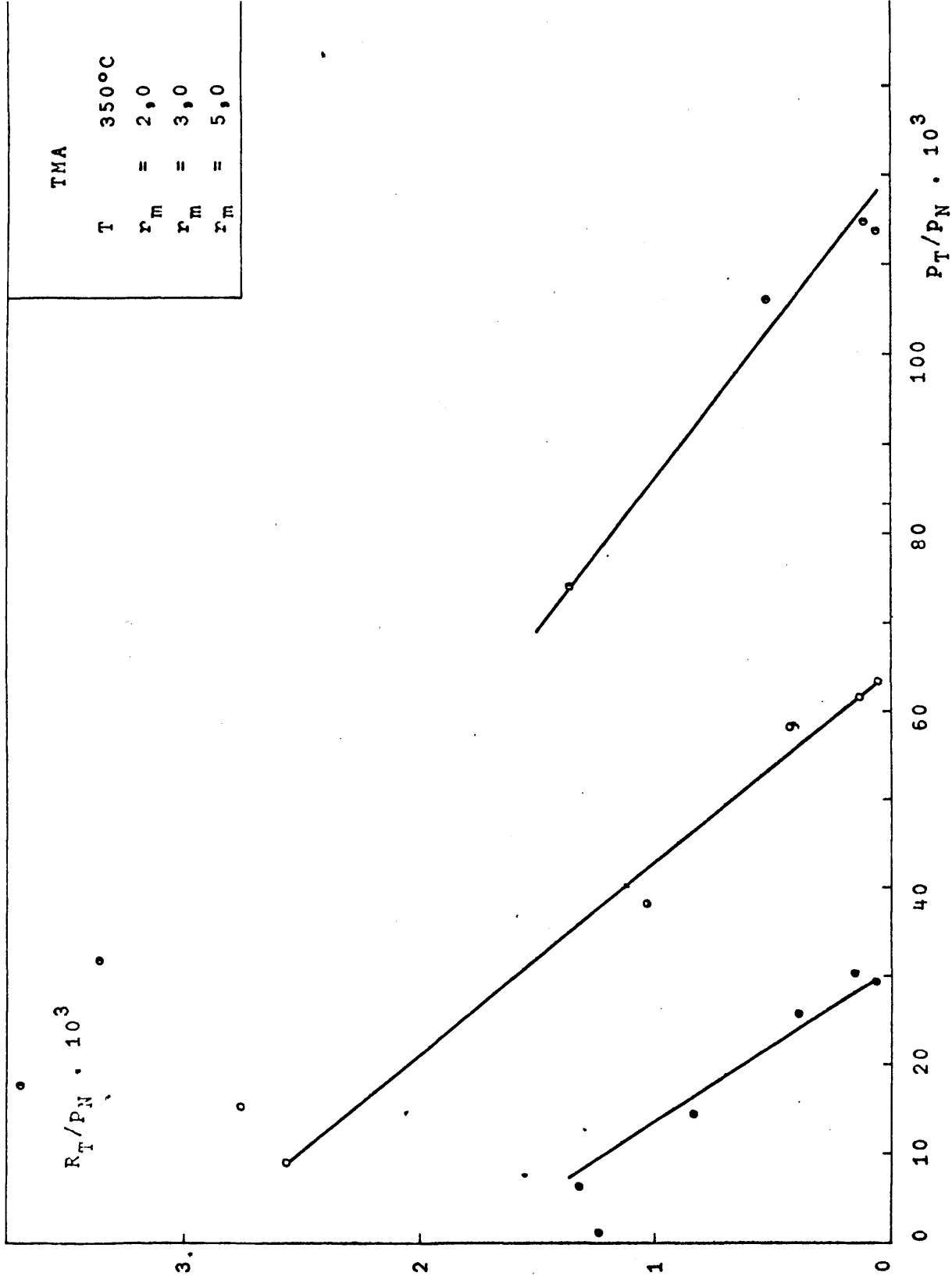
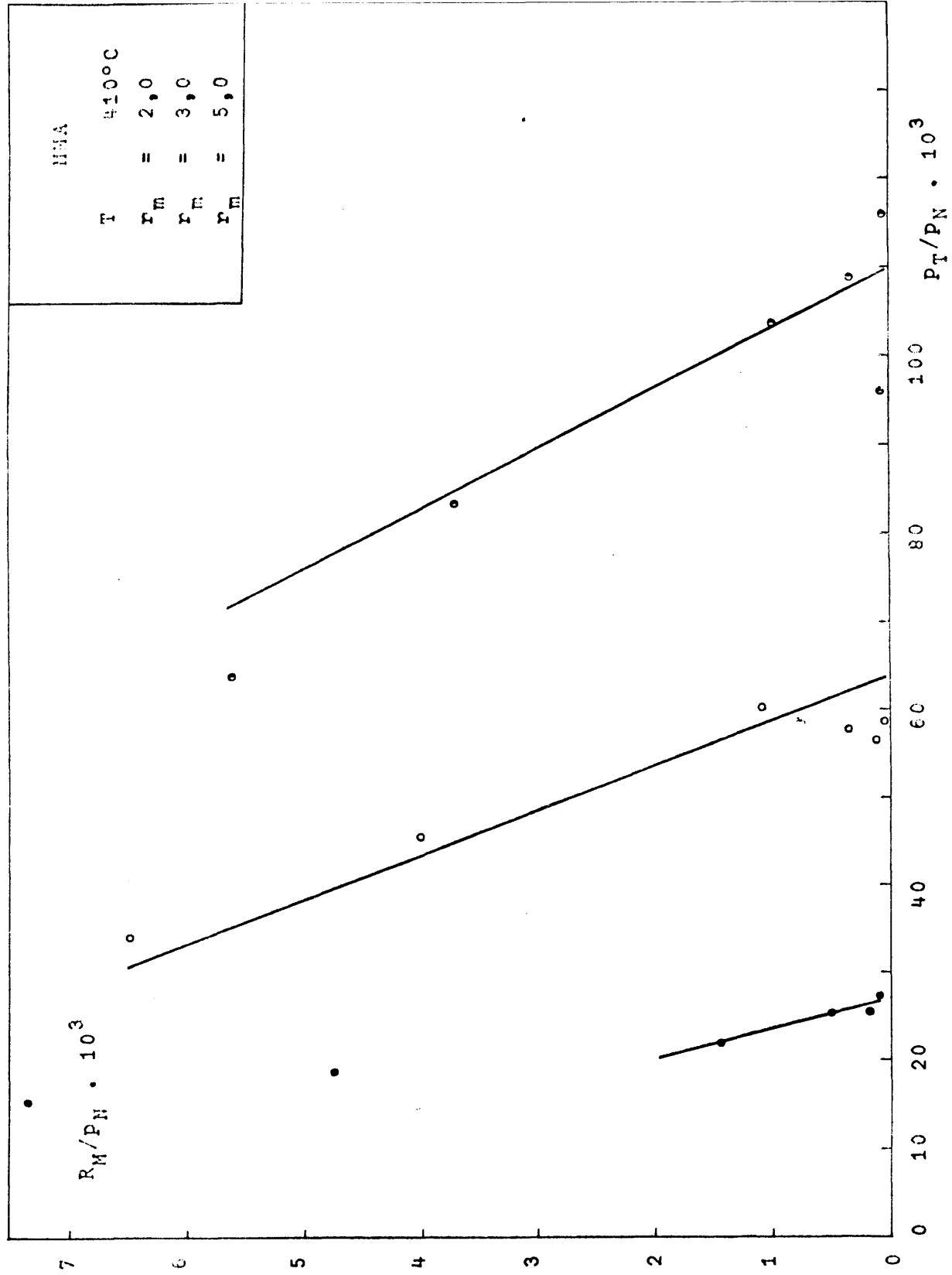


FIGURA 9.15. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 9-83.



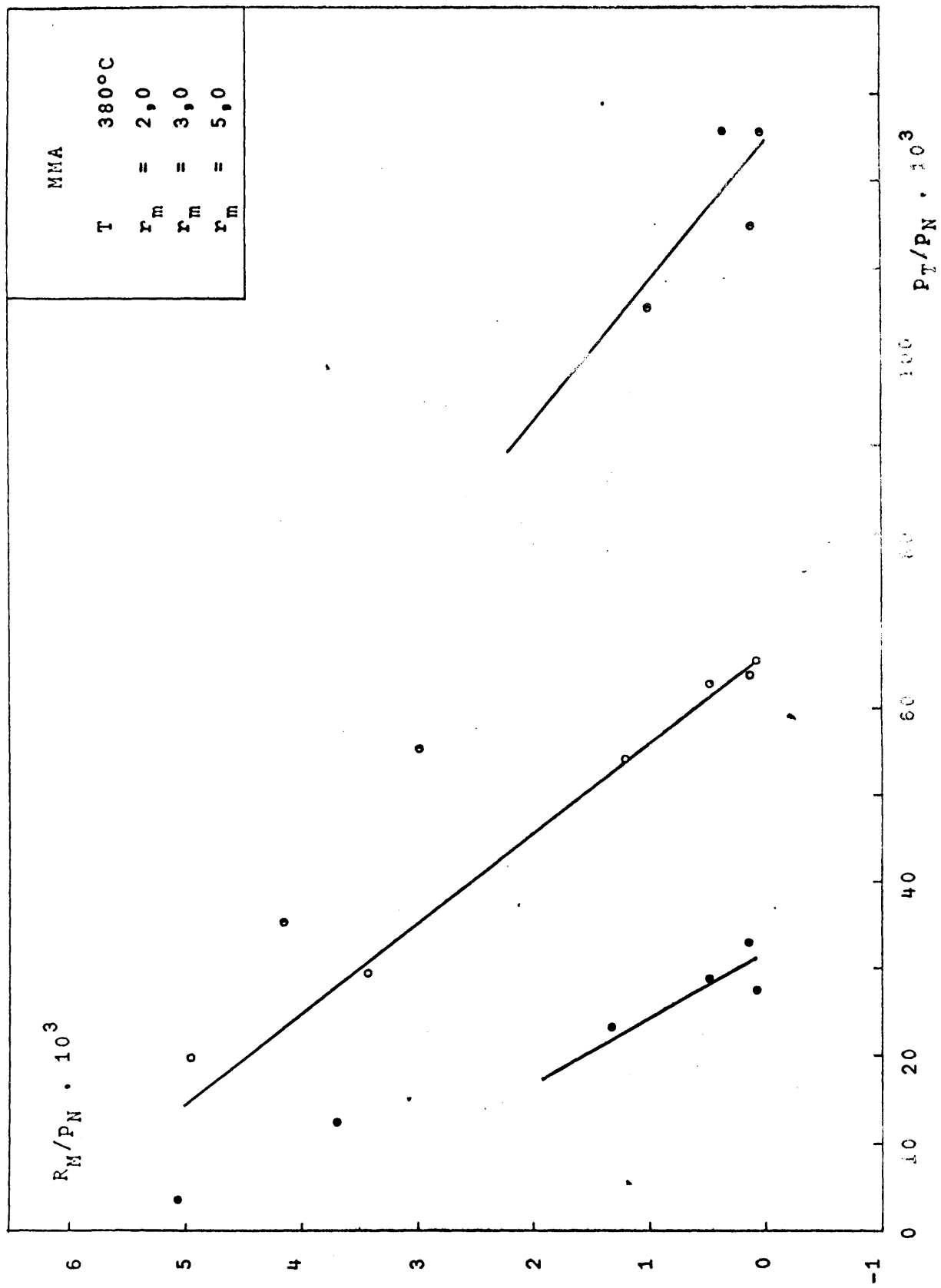


FIGURA 9.17. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 9-101.

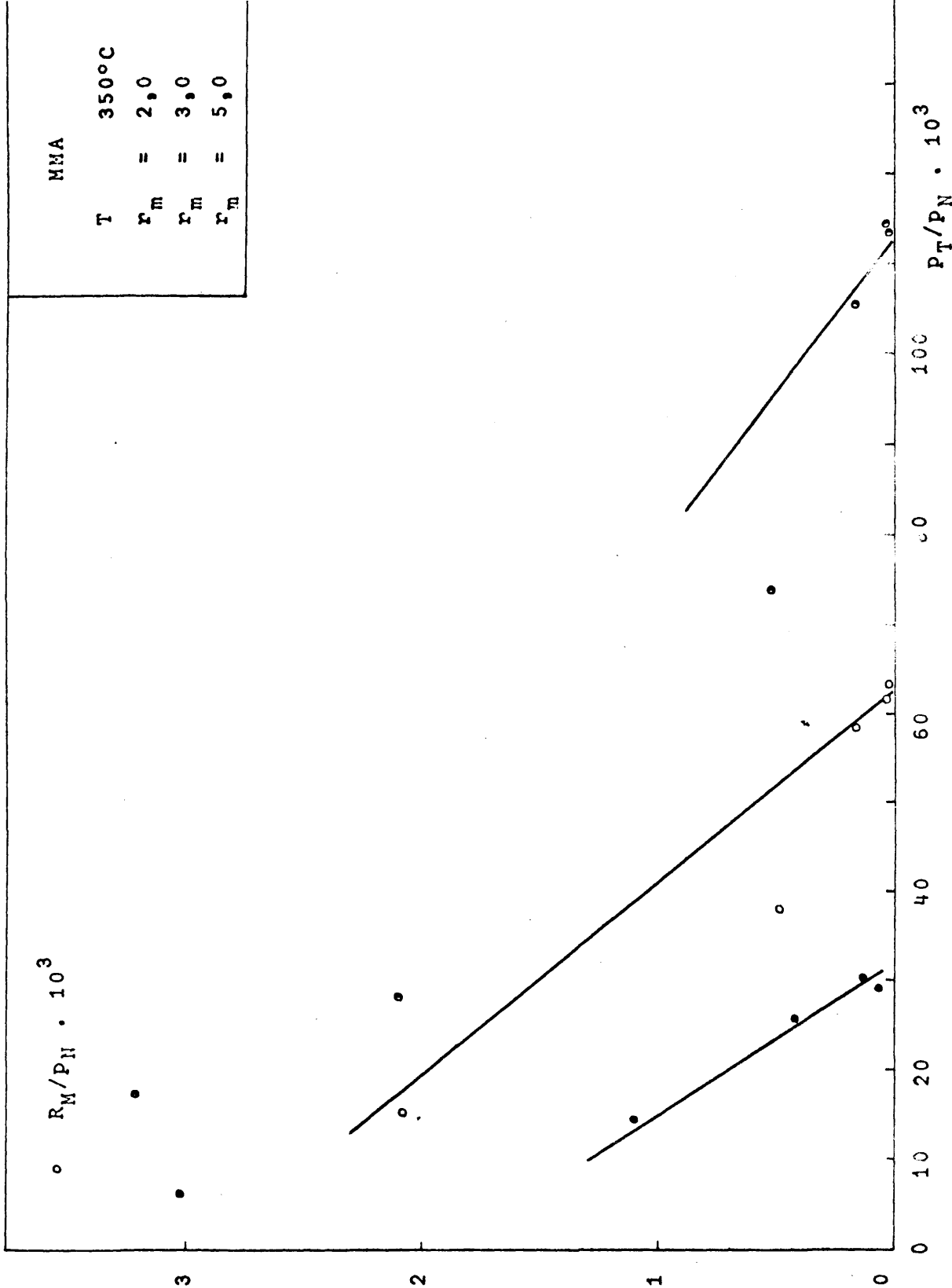


FIGURA 9.18. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 9-101.

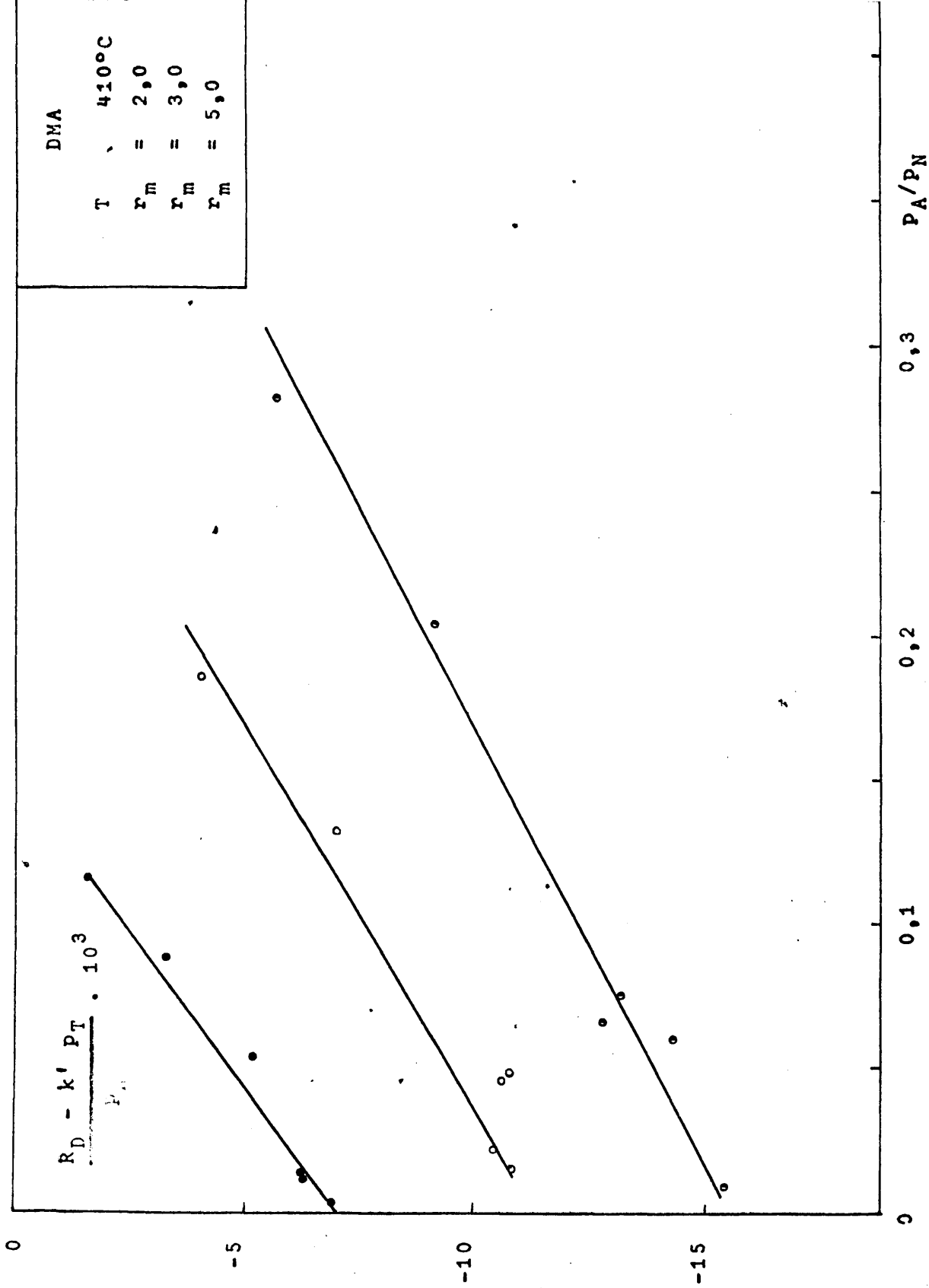


FIGURA 9.19. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 6-27.

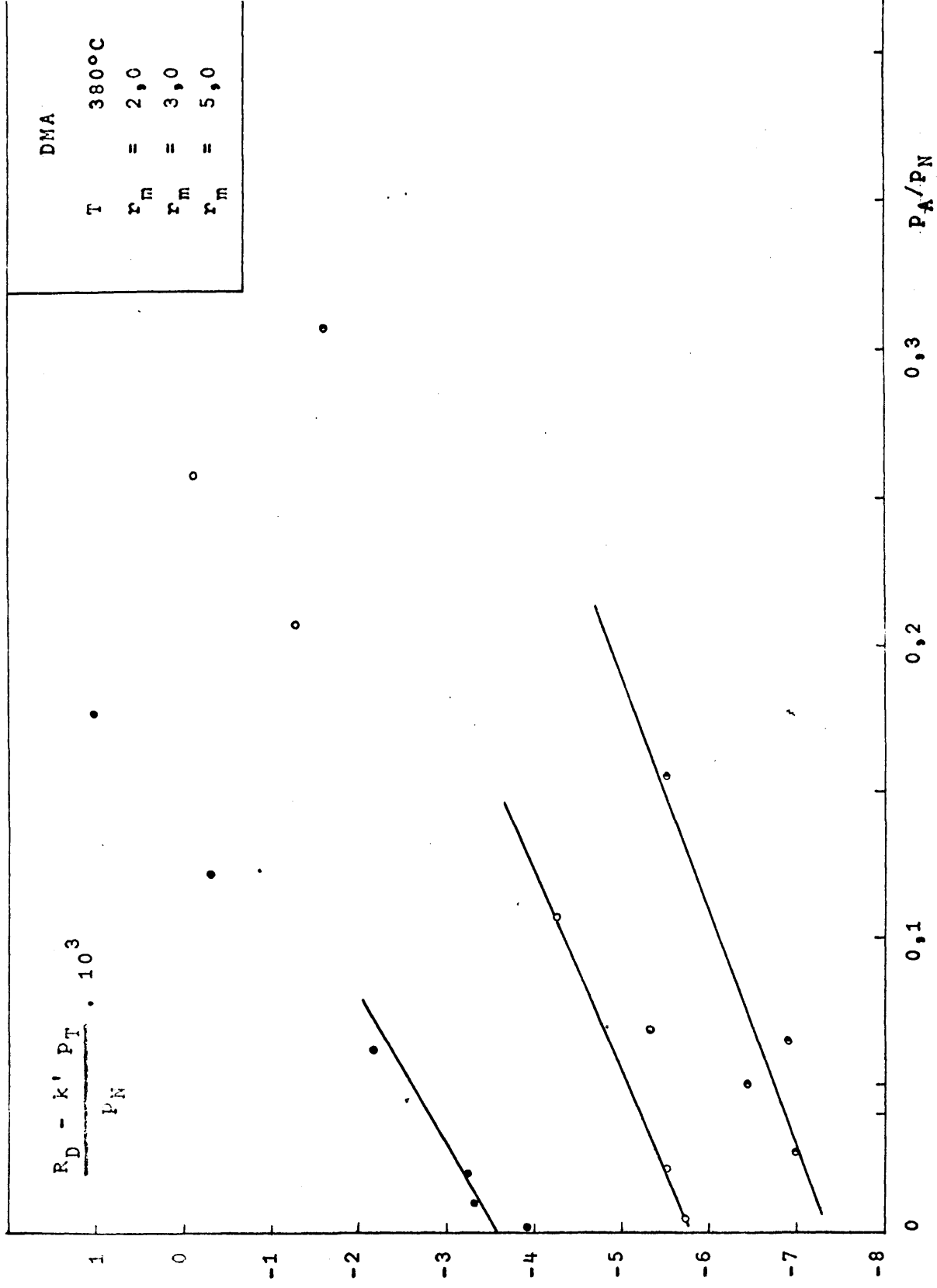


FIGURA 9.20. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 6-27.

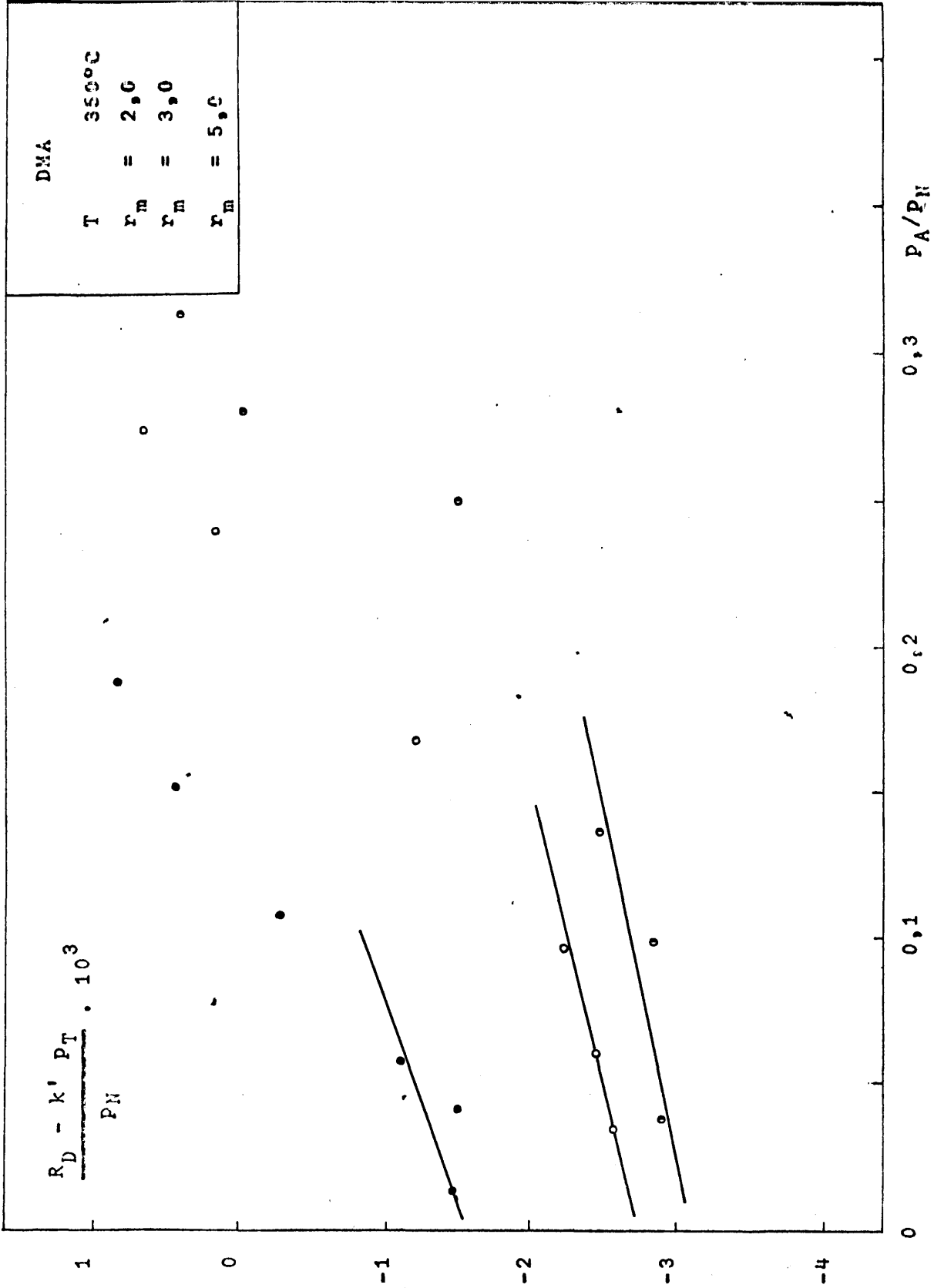


FIGURA 9.21. Ajuste de los datos experimentales a la ecuación 6-27.

TABLA 9.31

Valores de las ordenadas en el origen y de las pendientes de las rectas obtenidas al ajustar los datos experimentales al esquema de reacciones A o B

	Relación molar	Temperatura °C		
		410	380	350
$k \cdot 10^3$	2,0	15,4	7,63	3,56
	3,0	11,1	6,08	3,00
	5,0	6,84	3,72	1,78
$k^I \cdot 10^3$	2,0	149	63,6	29,2
	3,0	194	96,8	46,2
	5,0	285	132,0	58,6
$k^{II} \cdot 10^3$	2,0	16,5	7,85	3,28
	3,0	12,6	6,39	2,90
	5,0	7,85	4,20	1,88
$k^{IV} \cdot 10^3$	2,0	15,5	7,35	3,05
	3,0	11,4	5,81	2,75
	5,0	7,0	3,60	1,58
$k^V \cdot 10^3$	2,0	32,9	12,3	4,16
	3,0	37,1	14,5	4,86
	5,0	46,2	19,5	6,50

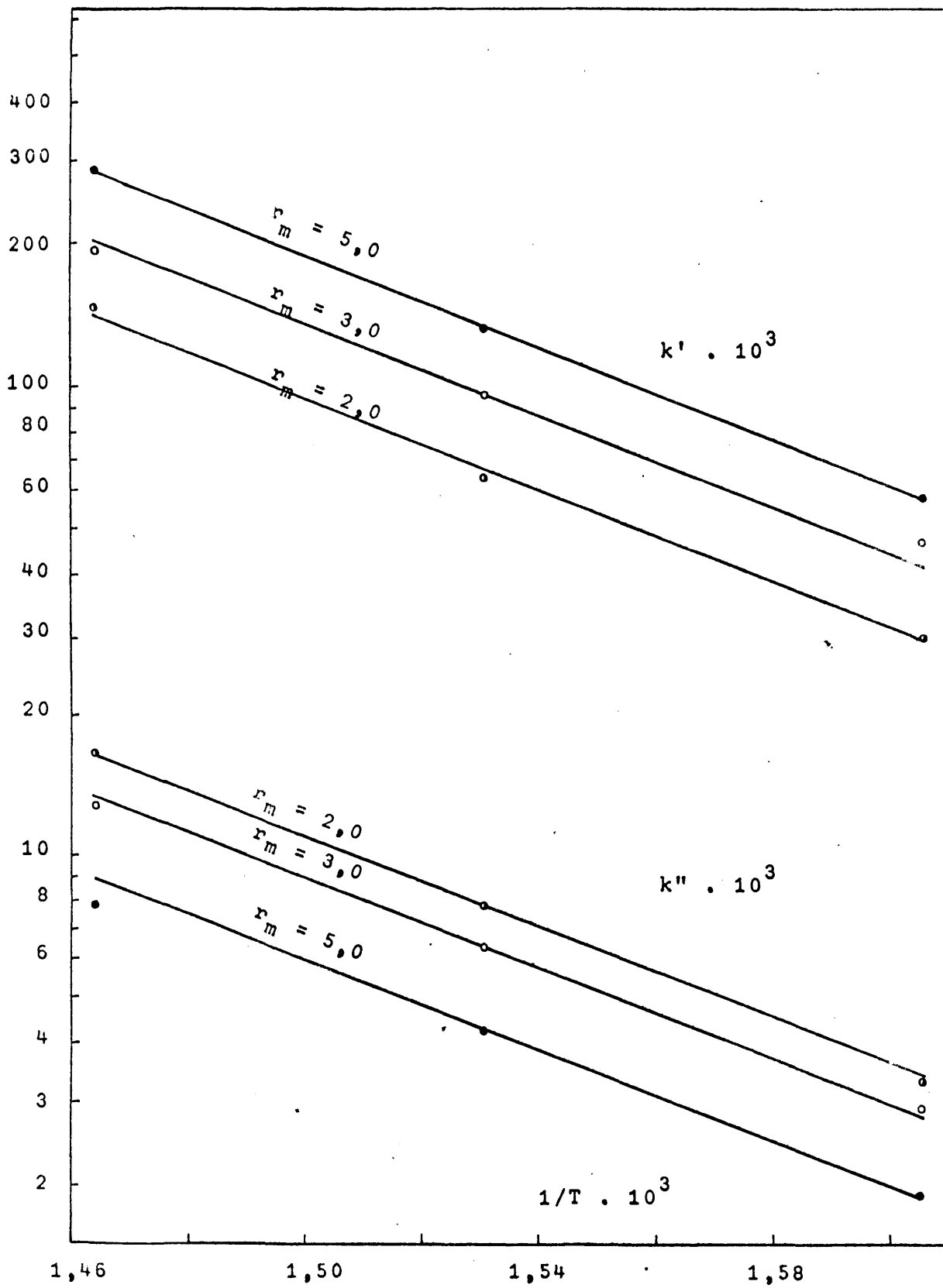


FIGURA 9.22. Deducción de A en la ecuación 9-124, para determinar la influencia de la relación molar.

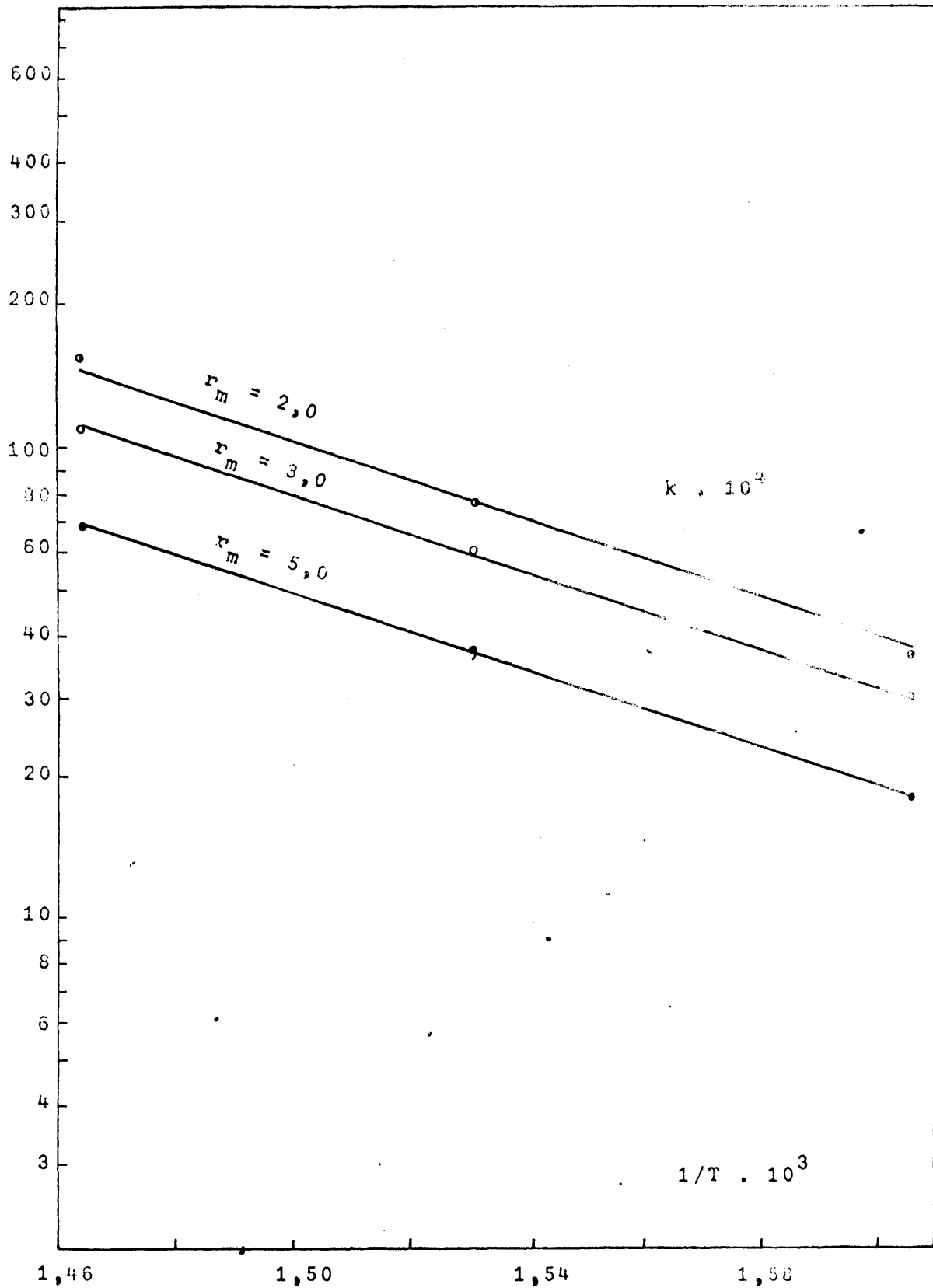


FIGURA 9.23. Deducción de A en la ecuación 9-124, para determinar la influencia de la relación molar.

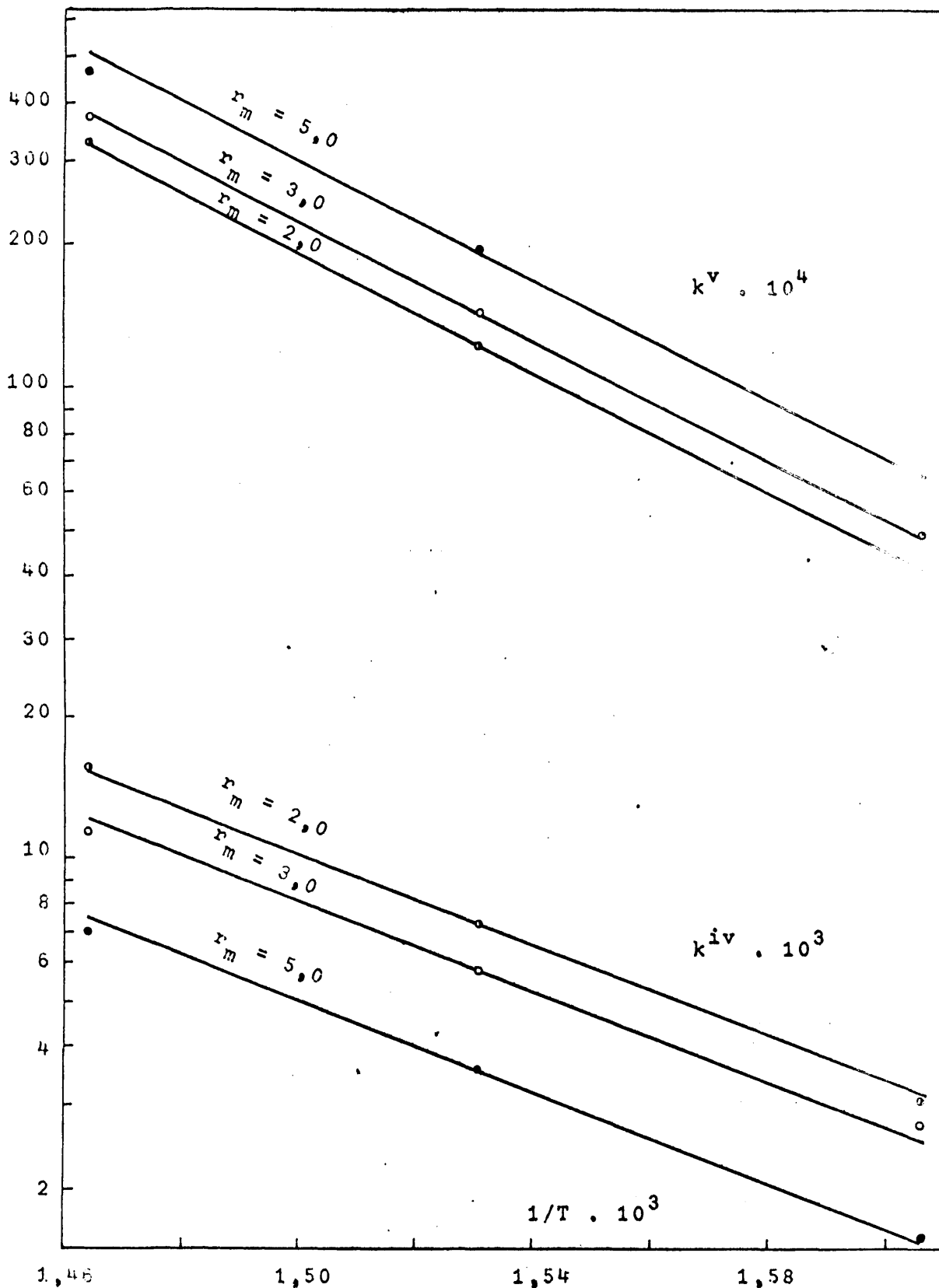


FIGURA 9.24. Deducción de A en la ecuación 9-124, para determinar la influencia de la relación molar.

Fácilmente se llega a una relación lineal entre los valores de las constantes de velocidad de la Tabla 9.32 y la relación molar. Para obtener dicha relación se ha hecho la representación de la Figura 9.25 llegando a las siguientes ecuaciones finales en función de la relación molar y de la temperatura absoluta:

$$\begin{aligned}
 k &= (21,8 - 2,76 r_m) 10^3 e^{-9533/T} \\
 k' &= (5,70 + 4,57 r_m) 10^5 e^{-11030/T} \\
 k'' &= (15,75 - 1,75 r_m) 10^4 e^{-10845/T} \\
 k^{iv} &= (20,5 - 2,57 r_m) 10^4 e^{-11030/T} \\
 k^v &= (2,56 + 0,82 r_m) 10^7 e^{-14345/T}
 \end{aligned}
 \tag{9-125}$$

Estas ecuaciones sirven para calcular los valores de las constantes de velocidad de las reacciones que participan en los sistemas globales A y B propuestos. Fijadas unas determinadas condiciones de T y r_m , se pueden calcular dichas constantes y con los valores obtenidos se integraría la ecuación 6-29 para cada amina después de sustituir su velocidad de formación por la expresión correspondiente de las ecuaciones 6-28 6-26 ó 6-24.

Resulta así un sistema complejo de ecuaciones diferenciales en el que se han expresado estas en forma de incrementos finitos dada la dificultad de integración analítica. Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{\Delta n_M}{\Delta(M/A)} = k'' \bar{n}_N - k' \bar{n}_T
 \tag{9-126}$$

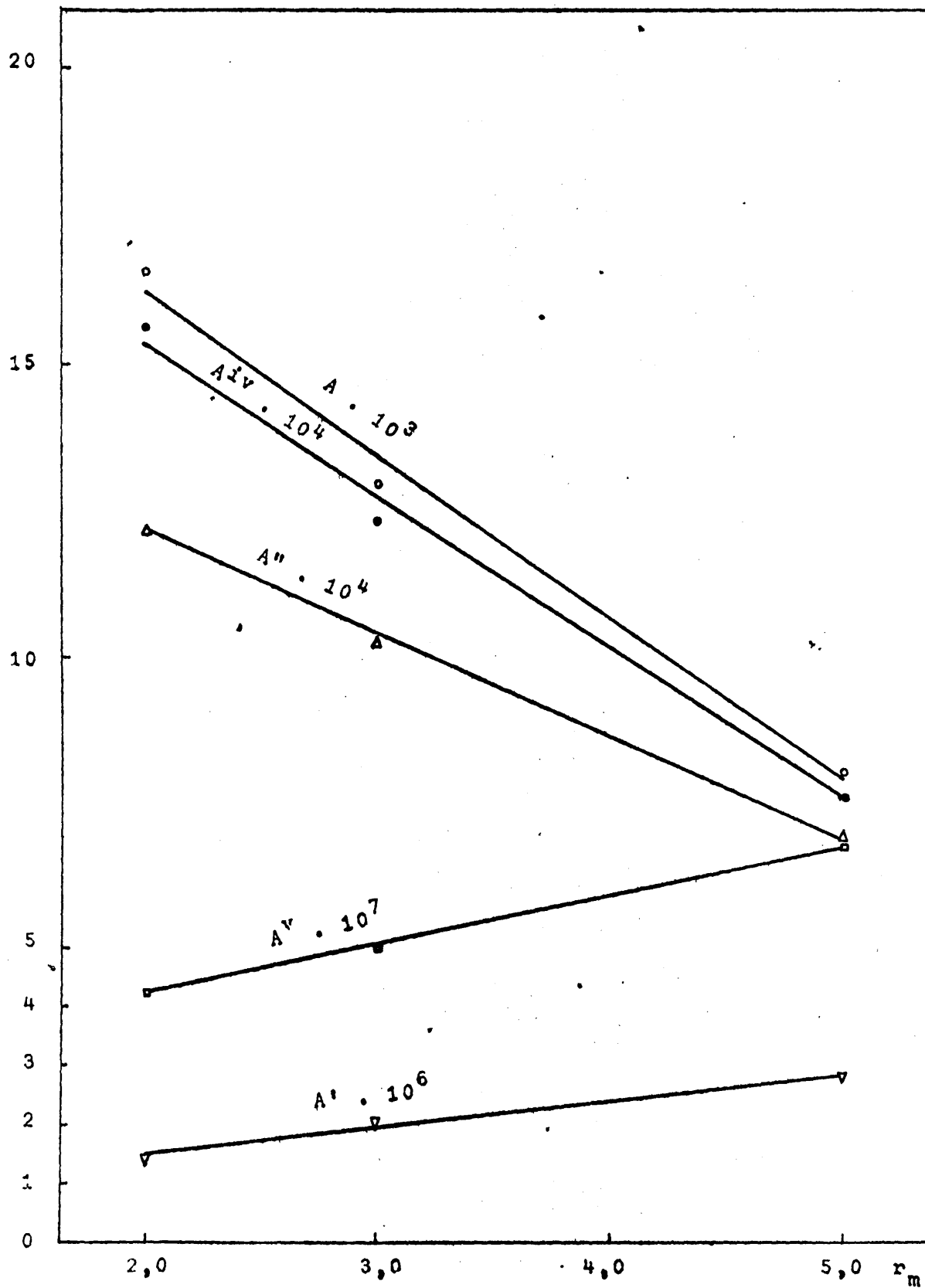


FIGURA 9.25. Influencia de la relación molar sobre la constante A de la ecuación 9-124.

$$\frac{\Delta n_D}{\Delta(M/A)} = k' \bar{n}_T - k' \bar{n}_N + k \bar{n}_A \quad (9-127)$$

$$\frac{\Delta n_T}{\Delta(M/A)} = k \bar{n}_N - k' \bar{n}_T \quad (9-128)$$

en las que se ha tenido en cuenta que la presión parcial de cada amina es igual al número de moles de ésta en la mezcla reaccionante cuando, como en este caso, la base de cálculo es un mol de alimento, en todas las reacciones individuales del sistema global en estudio no hay variación del número de moles y la presión total se mantiene en una atmósfera. El trazo que en las anteriores ecuaciones se aprecia sobre algunos valores de número de moles indica que son valores medios en el incremento de M/A considerado.

La resolución de este sistema de ecuaciones se ha de llevar a cabo por tanteo, siendo necesario para realizar éste introducir los balances de nitrógeno y carbono siguientes:

$$n_{A_0} = n_A + n_M + 2n_D + 3n_T \quad (9-129)$$

$$n_{N_0} = n_N + n_M + n_D + n_T \quad (9-130)$$

Derivando estas dos ecuaciones respecto a M/A y sustituyendo la expresión resultante (en forma de incrementos finitos) en las ecuaciones 9-126 a 9-128 se puede llegar después de hacer las simplificaciones necesarias, a la expresión:

$$\frac{\Delta n_A}{\Delta(M/A)} - 2 \frac{\Delta n_M}{\Delta(M/A)} = \bar{n}_N (k'' - k) \quad (9-131)$$

El problema consiste en reproducir las conversiones alcanzadas de las tres aminas para un valor de la relación M/A en que se conocen éstas experimentalmente y poder así comprobar las ecuaciones deducidas. Se han seguido los siguientes pasos para realizar dicho tanteo:

1°. Se calculan los valores de las constantes de velocidad de reacción según las ecuaciones 9-125 en las condiciones deseadas.

2°. Se supone un valor de n_N con lo que es fácil determinar el valor de \bar{n}_N pues se conocen las condiciones iniciales de M/A (si se parte de M/A = 0, n_{N_0} es el amoniaco introducido en el reactor y $\bar{n}_N = (n_N + n_{N_0})/2$).

3°. A partir de la ecuación 9-128 se puede determinar el valor de Δn_T (para M/A = 0 es fácil ver que $\bar{n}_T = \Delta n_T/2$).

4°. Simultáneamente se puede calcular el valor de n_A por la ecuación 9-131.

5°. Con los valores determinados en los apartados 3 y 4 y las ecuaciones 9-126 y 9-127, se pueden calcular respectivamente los valores de Δn_M y Δn_D .

6°. Se realiza la comprobación del tanteo comparando los valores calculados con las ecuaciones de balance 9-130.

7°. Se supone un nuevo valor para n_N corrigiendo el supuesto en el primer paso con arreglo a la divergencia resultante de la ecuación 9-130.

8°. Se continua el ciclo del tanteo hasta obtener una buena concordancia en las ecuaciones de balance 9-130.

Las conversiones obtenidas pueden servir de base de partida para hacer el cálculo a un nuevo valor de M/A.

Siguiendo el anterior procedimiento de tanteo se han tratado de reproducir los datos experimentales de las conversiones para las tres metilaminas a 410°C y para la relación molar 3,0.

Al determinar las conversiones correspondientes al primero de los puntos experimentales, se obtiene una concordancia aceptable aún cuando para la DMA la desviación obtenida es del 25%. Esta desviación se mantiene al determinar las conversiones del segundo punto, pero aumenta al proseguir el tanteo y se hace imposible el cálculo cuando los valores de la relación M/A son muy elevados. Por ello este sistema que cualitativamente se ajustaba a los datos experimentales, no puede tomarse como base para deducir ecuaciones de velocidad.

Las causas de esta divergencia se deben fundamentalmente a la necesidad de realizar los cálculos escalonadamente, es decir, apoyándose en los resultados del tanteo anterior, Por otra parte, también se ha de tener en cuenta que el ajuste de los datos experimentales es mejor a valores bajos de la relación M/A y por último, que el tanteo es necesario realizarlo conjuntamente para las tres metilaminas, por lo que los errores de ajuste de las tres aminas se acumulan.

9.3.7 Determinación de las ecuaciones de diseño

Como se indica en el Apartado 6.2.2.4, se ha hecho la interpolación necesaria en las curvas de distribución de productos (Figuras 6.6 a 6.14) para estimar en las condiciones de cada figura el valor de la relación M/A necesario para obtener una determinada conversión. En la Tabla 9.33 se resúmen los resultados de dichas interpolaciones, que son los que se

M/A necesario para alcanzar la conversión de cada amina que se indica en función de la temperatura y de la relación molar

Conversión	Relación molar 2,0			Relación molar 3,0			Relación molar 5,0		
	410	380	350	410	380	350	410	380	350
MMA									
0,05	-	-	-	-	-	-	4	7	17*
0,075	10	16	22*	-	-	-	-	-	-
0,100	17*	33*	65	8*	17	33*	8	17*	35
0,125	30	56	40	-	-	-	-	-	-
0,150	56*	100	-	17	42*	82	15*	28	54
0,175	120	210*	-	-	-	-	-	-	-
0,200	230*	500	-	54	116	333*	26	60	112*
0,250				140*	250*	-	54	108*	260
0,300				330**	-	-	90*	227	-
0,300							160**	-	-
DMA									
0,025	4,5	10	21*	3,5	7	10*	4	8	18*
0,050	9,5	22*	51	8	17*	33	7	17*	33
0,075	17*	35	82	15*	29	60	12*	26	56
0,100	28	63*	150	25	47	112*	17	44	83*
0,125	43	100	244*	42	77*	215	28	63*	130

TABLA 9.33 (Continuación)

Conversión	Relación molar 2,0			Relación molar 3,0			Relación molar 5,0		
	410	380	350	410	380	350	410	380	350
DMA									
0,150	70	170*	410	68*	132	-	43 *	87	200
0,175	150*	320	-	115*	275	-	64	125	310*
0,200	300**	-	-	250**	-	-	100	177*	460
0,225	440**	-	-	-	-	-	143 *	310	-
TMA									
0,05									
0,10	4*	8	17*	4*	7,5	21*	5,5*	10	19*
0,20	8	17*	33	9	19 *	43	9	17*	29
0,30	13*	31	54	18	37	78*	18	37	75*
0,40	27	48	90*	38*	79 *	140	57 *	83*	140
0,50	75*	80	160	-	263	333*	-	200	310*
0,60	-	167*	370						

* Valores que se han recalculado aplicando la ecuación 9-33 (vease Tabla 9.35)

** Valores recalculados con la ecuación 9-33. No han sido utilizados para la deducción de las constantes de dicha ecuación.

han utilizado en las representaciones de las Figuras 6.17 a 6.25. En estas figuras se han trazado las rectas que se ajustan mejor a los valores interpolados en función de la temperatura (a conversión constante). Han sido considerados cuando se dispone, al menos, de dos, es decir cuando para una amina se alcanza la misma conversión a dos temperaturas como mínimo. Queda determinada de esta forma la influencia de la temperatura.

Para estimar la influencia de la relación molar, se han representado las ordenadas en el origen de las anteriores representaciones (Tabla 9.34) frente a la conversión utilizando papel normal, semi y doble-logarítmico. Las Figuras 6.26 a 6.28 (en papel semilogarítmico) ofrecen el mejor ajuste de los puntos sobre líneas rectas cuyas ecuaciones determinadas por números cuadrados proporcionaron (junto con las pendientes anteriores) los valores de las constantes de la ecuación 6-33, valores que se encuentran en la Tabla 6.6.

Por último, en la Tabla 9.35 se ofrecen los resultados de comprobar la precisión de las ecuaciones deducidas, representándose estos en forma comparativa en las Figuras 6.29 a 6.31.

9.4 ESTUDIO TERMODINAMICO

Como se indicó en el Apartado 2.5, queda reducido este estudio a considerar la influencia sobre el equilibrio de la relación molar y de la temperatura. Para ello, se ha seleccionado el método de cálculo más sencillo sin excluir, como se había hecho hasta ahora en la bibliografía, el considerar al éter dimetílico, pues se había detectado éste al hacer la comparación de los catalizadores.

TABLA 9.34

Ordenadas en el origen de las representaciones de las Figuras 6.17 a 6.25

Conversión x_i	Relación molar 2,0		Relación molar 3,0		Relación molar 5,0	
	MMA $x 10^6$	DMA TMA $x 10^5$	MMA DMA $x 10^6$	TMA $x 10^5$	DMA MMA $x 10^6$	TMA $x 10^5$
0,025	-	1,37	-	1,17	7,25	-
0,050	-	3,05	-	2,72	14,31	1,42
0,075	4,94	4,89	-	4,90	22,42	-
0,100	9,54	8,61	1,99	8,40	35,69	3,09
0,125	17,68	13,61	-	14,35	53,15	-
0,150	31,30	22,70	-	22,86	70,79	5,10
0,175	66,91	44,87	-	43,35	118,4	-
0,200	140,5	-	4,06	-	175,2	10,22
0,225	-	-	-	-	269,5	-
0,250	-	-	-	-	-	21,06
0,300	-	-	7,24	-	-	38,59
0,350	-	-	-	-	-	188,6
0,400	-	-	11,51	-	-	-
0,500	-	-	20,23	-	-	-
0,600	-	-	43,55	-	-	-

TABLA 9.35

Reproducción de los resultados experimentales con la ecuación 6.33

Temperatura °C	Relación molar 2,0		Relación molar 3,0		Relación molar 5,0	
	conversión (M/A) cal.	(M/A) cal.	conversión (M/A) cal.	(M/A) cal.	conversión (M/A) cal.	(M/A) cal.
410	0,10	15,3	0,10	7,7	0,15	14,6
	0,15	56	0,25	117,8	0,30	103,9
	0,20	206	0,30	296	0,35	174
380	0,100	36,2	0,15	41,3	0,10	15,0
	0,175	210	0,25	264,4	0,25	107,7
350	0,075	31,7	0,10	40,8	0,05	16,6
	0,125	116	0,20	258,8	0,20	117
410	0,075	15,2	0,075	13,0	0,075	11,5
	0,175	139,4	0,150	73,4	0,150	42,2
	0,200	243	0,175	130,6	0,225	156,4
	0,225	433	0,200	249		

MMA

DMA

TABLA 9.35 (Continuación)

Reproducción de los resultados experimentales con la ecuación 6.33

Temperatura °C	Relación molar 2,0 conversión (M/A) cal.	Relación molar 3,0 conversión (M/A) cal.	Relación molar 5,0 conversión (M/A) cal.
DMA			
380	0,050	19,3	0,050
	0,100	57,8	0,125
	0,150	175,4	0,200
350	0,025	26,4	0,025
	0,125	242	0,100
			0,175
TMA			
410	0,10	4,5	0,05
	0,30	15,2	0,30
	0,50	52,2	0,30
380	0,20	13,2	0,10
	0,60	171,3	0,30
350	0,10	14,8	0,05
	0,40	93,5	0,20
			0,40

1
2
3

14,6
55,8
205
21,3
78,2
254
6,2
49,8
15,4
81,6
17,7
61,6
327

Los valores de las constantes de equilibrio utilizados son los determinados experimentalmente por J. Issaire y col. (6);

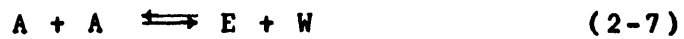
$$\lg k_6 = \frac{1084}{T} + 0,010 \quad (9-132)$$

$$\lg k_9 = \frac{1028}{T} - 0,877 \quad (9-133)$$

$$\lg k_{10} = \frac{1725}{T} - 1,673 \quad (9-134)$$

$$\lg k_{11} = \frac{6878}{T} - 0,792 \quad (9-135)$$

La ecuación que corresponde a la reacción de formación del éter dimetílico



$$\lg k_E = \frac{1401}{T} - 1401 \quad (9-136)$$

ha sido deducida de la representación dada por W. Richard, M. Lutz y A. Guyer (19).

Con las anteriores ecuaciones se han determinado los valores de las constantes de equilibrio en función de la temperatura (Tabla 9.36).

- 252 -
TABLA 9.36

Valores de las constantes de equilibrio correspondientes a las reacciones 6-6, 6-9, 6-10 y 9-138.

t°C	k ₆	k ₉	k ₁₀	k _E
250	120,9	12,3	41,7	18,9
300	79,7	8,2	21,7	11,1
350	56,5	5,9	12,3	7,05
400	42,0	4,5	7,80	4,80
450	32,5	3,5	5,13	3,44

Se plantearon las ecuaciones correspondientes a los balances siguientes:

$$\begin{aligned}
 n + m + d + t + a + w + e &= 1 && \text{balance total} && (9-137) \\
 m + 2d + 3t + a + 2e &= B && \text{balance de átomos de C} && (9-138) \\
 a + w + e &= C && \text{balance de átomos de O} && (9-139)
 \end{aligned}$$

y las ecuaciones de equilibrio de las reacciones 6-6, 6-10 y 9-13 que se toman como representativas del proceso. Estas son:

$$k_6 = \frac{w m}{a n} \quad k_9 = \frac{n d}{m^2} \quad k_{10} = \frac{n t}{m d} \quad k_E = \frac{e w}{a^2} \quad (9-140)$$

En estas ecuaciones, las letras minúsculas corresponden a las concentraciones en el equilibrio de cada compuesto (tomando un mol de alimento como base) correspondiente a la nomenclatura usual. Además:

$$\begin{aligned}
 B &= \text{átomos gr. de C/mol de alimento} \\
 C &= \text{átomos gr. de O/mol de alimento}
 \end{aligned}$$

valores que coinciden cuando se alimentan únicamente mezclas de amoníaco y metanol.

La resolución de este sistema de siete ecuaciones con siete incógnitas se realiza fácilmente si se introduce una nueva variable $\alpha = m/n$ con lo que se pueden despejar todas las incógnitas (concentraciones en el equilibrio) en función de α y n sin hacer uso de las dos primeras ecuaciones de balance, (ecuaciones 9-137 y 9-138). Las ecuaciones que resultan para cada incógnita son:

$$a = \frac{B k_{10} \alpha}{\alpha k_6 + k_6^2 + k_E \alpha^2}$$

$$e = \frac{B k_E \alpha^2}{\alpha k_6 + k_6^2 + k_E \alpha^2}$$

(9-141)

$$w = B - v - e$$

$$m = \alpha n$$

$$d = k_9 \alpha^2 n$$

$$t = \frac{k_9}{k_{10}} \alpha^3 n$$

por lo que sustituyendo todos los valores en las dos ecuaciones de balance, se puede despejar n en función de α y por igualación calcular esta última por tanteo pues resulta una ecuación de 5º grado.

Las ecuaciones 9-141 darán las concentraciones de cada compuesto en el equilibrio una vez determinado α . Se determinó α en las condiciones necesarias para poder comparar la

influencia de la temperatura (a relación molar de reaccionantes constante) y la influencia de la relación molar (a temperatura constante). Los valores de α se resumen en la Tabla 9.37 en la que también se indican los rendimientos de cada amina y de éster alcanzados en el equilibrio.

Se puede apreciar (Figura 9.26) que los rendimientos de MMA y DMA aumentan al aumentar la temperatura, a la vez que disminuyen los de TMA. Al variar la relación molar (Figura 9.27) se observa un máximo para la MMA a valores de la relación molar amoníaco/metanol muy elevados, para la DMA aparece aproximadamente a la relación 5,66 moles de amoníaco alimentado/moles de metanol alimentado, aunque es un máximo poco pronunciado en el intervalo de dicha relación comprendido entre 9,0 y 3,0. El máximo correspondiente a la TMA aparece aproximadamente a la relación 1/2,5.

TABLA 9.37

Estudio termodinámico: Valores de α calculados por tanteo (para la resolución del sistema de ecuaciones 9-137 a 9-140).

Rendimientos alcanzados en el equilibrio

Temperatura °C	moles MeOH		α	Rend. MMA	Rend. DMA	Rend. TMA	Rend. éter
	mol alimento	i					
250	0,25	0,0554	14,1	19,2	66,5	-	
300	0,25	0,0755	18,9	23,4	57,6	-	
350	0,25	0,0966	23,8	27,1	48,5	-	
400	0,25	0,118	28,6	30,4	41,4	-	
450	0,25	0,139	33,2	32,3	33,4	-	
350	0,05	0,0333	60,7	23,8	14,7	-	
350	0,10	0,0532	44,3	27,8	27,4	-	
350	0,15	0,069	34,9	28,4	36,3	-	
350	0,20	0,083	28,5	27,9	42,9	-	
350	0,30	0,110	20,1	26,1	53,1	-	
350	0,40	0,140	14,4	23,3	61,8	-	
350	0,50	0,175	10,0	20,7	67,1	-	
350	0,70	0,396	2,5	11,6	84,9	0,1	
350	0,80	6,62	-	0,6	74,0	15,9	
350	0,90	14,2	-	0,1	31,5	22,5	
350	1,00	-	-	-	-	53,2	

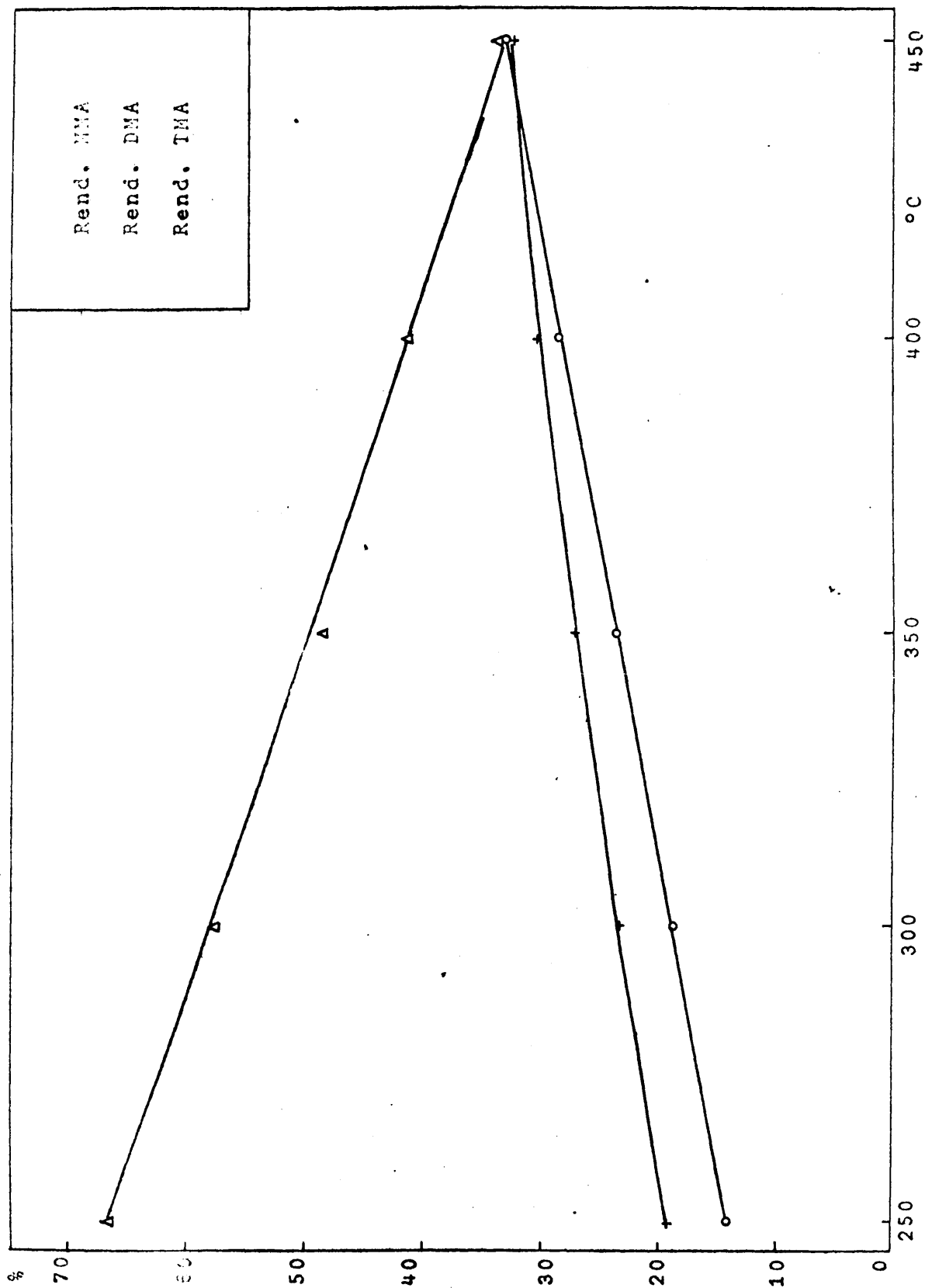


FIGURA 9.26. Estudio termodinámico. Influencia de la temperatura. ($r_M = 3.0$)

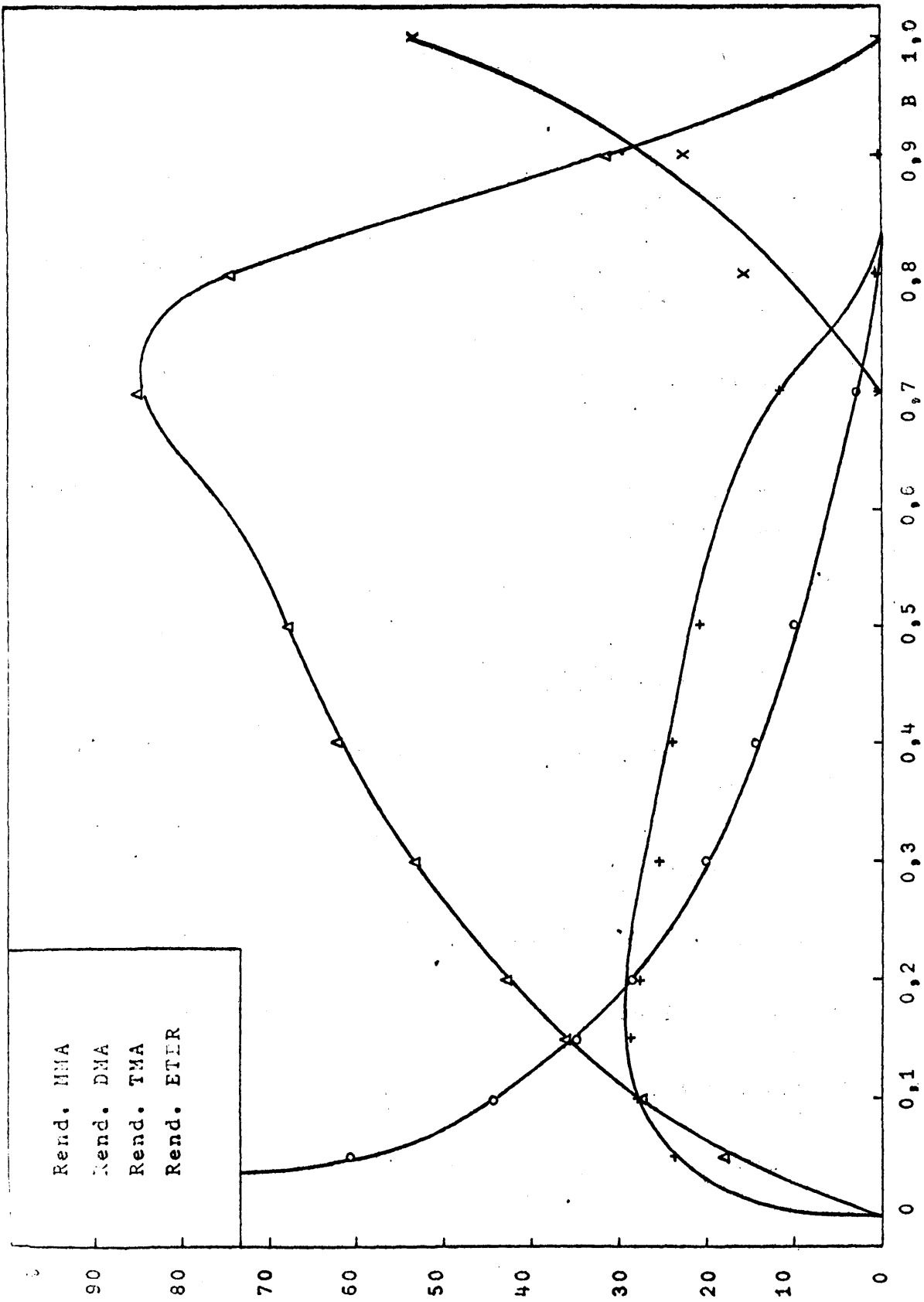


FIGURA 9.27. Estudio termodinámico. Influencia de la relación molar de alimentación.
Temperatura 350°C

NOMENCLATURA

- A Caudal de metanol alimentado (moles/hr)
- b_X Constante de equilibrio del proceso de adsorción física correspondiente al compuesto X.
- c_1 Concentración de centros activos del catalizador vacante.
- c_l Concentración de centros activos del catalizador ocupados por el compuesto X.
- DMA Dimetilamina.
- D_p Diámetro de partícula (mm).
- Δh Pérdida de carga de una corriente gaseosa (mm de líquido manométrico).
- K Constante de equilibrio.
- k Constante de velocidad de reacción.
- L Número total de centros activos del catalizador.
- M Masa de catalizador (gr).
- MMA Monometilamina.
- P Presión
- p_X Presión parcial del compuesto X.

- Q Caudal de amoníaco (cc/seg).
- R Velocidad neta de formación.
- r Velocidad individual de reacción.
- r_m Relación molar de alimentación (moles de N/moles de A).
- T Temperatura (°K).
- TMA Trimetilamina.
- t Temperatura (°C).
- v_{im} Volúmen molar.
- e_r Error relativo.

Símbolos de las reacciones y subíndices

- A Alcohol métilico.
- atm. Condiciones atmosféricas.
- D_m Dimetilamina.
- E Eter dimetilico.
- l Centros activos
- M Monometilaminá.
- N Amoníaco.
- p.d. Post-diafragma.

S Etapa de reacción química superficial.

T Trimetilamina.

W Agua.

Los demás símbolos empleados tienen una aplicación más restringida y su significado se indica al utilizarlos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Faith, W.L., Keyes, D.B. y Clark, R.L.; "Industrial Chemicals" John Willey & Sons Inc., New York (1967).
- (2) "H.P.I. Construction Boxcore", números de Enero, Mayo y Setiembre de *Petrol. Ref.* (1963 a 1967),
- (3) Sabatier, P. y Mailhe, A.; *Compt. Rend.*, 148, 898 (1909).
- (4) Patente *Brit.* 894.748 (1962) (para General Mills Inc.).
- (5) Patente *Fa.* 669.824 (1929) (para I. G. Garbenindustrie).
- (6) Issoire, I. y col.; *Bull. Soc. Chím.*, 2004-12 (1960).
- (7) Dorrel, G.W.; *J. Chem. Soc.*, 127, 2399-407 (1925).
- (8) Patente *U.S.*, 2.456.599 (1948) (para Comercial Solvents Corp.).
- (9) Patente *Fa.*, 1.190.353 (1950) (para Pechiney Compagnie de Products Chimiques et Electrometallurgiques).
- (10) Pathak, K.D. y Subba Rao, B.C.; *J. Sci. Ind. & Research, (India)*, 20D, 142-45 (1954).
- (11) Davis, T.L. y Elderfield, R.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1786-9 (1928).
- (12) Patente *Can.*, 315.874 (1931) (para The Canadian Industries Ltd.).

- (13) Patente U.S., 1.875.747 (1932) (para Comercial Solvents Corp.).
- (14) Patente Japan, 7.517 (1951) (para Bureau of Industrial Technics).
- (15) Patente Japan, 1.623 (1952) (para Bureau of Industrial Technics).
- (16) Patente Brit., 384.714 (1932) (para E. I. du Pont de Nemours & CO.).
- (17) Patente Brit., 39.920 (1933) (para Rohm & Haas Co.).
- (18) Patente Germ., 617.990 (1935) (para Rohm & Haas Co.).
- (19) Richard, W., Lutz, M. y Guyer, A.; *Helv. Chim. Acta*, 42, 2212-16 (1959).
- (20) Mc Millan, P.; "Comercial Solvents Corporation Chemicals Research Memorandum", Report n° 1343 (1941) (no publicado).
- (21) Egly, R.S. y Smith, E.F.; *Chem. Eng. Progress*, 44, n° 5 387-98 (1948).
- (22) Patente U.S., 1.799.722 (1931) (para E.I, du Pont de Nemours & Co.).
- (23) Habad, M. y Sema, T.; *Chem. Zvesti*, 10, 23-30 (1956).
- (24) Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A.; "Chemical Process Principles", Parte II, Cap. 25, 2ª ed., John Wiley & Sons Inc. N.Y., (1954).
- (25) Marck, J. y Holbn, R.; *Collection Czech. Chem. Comercial*, 29, (5), 1085-93 (1964).

- (26) Richard, W., Lutz, M. y Guyer, A.; *Helv. Chim. Acta*, 45, 2154-61 (1962).
- (27) Krause, A.; *Chemiker-Ztg/Chem. Apparatur*, 86, 780 (1962).
- (28) Moco-roa, A.; "Obtención de nitrilo por reacción del ácido oleico con el amoníaco". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Valencia (1967).
- (29) Thodo, G.; *A.I.Ch.E. Journal*, 10, nº 2, 274 (1964).
- (30) Critchfield, F.E. y Johnson, J.B.; *Anal. Chem.*, 28, 430 (1956).
- (31) Lavner, H.F. y Tomimatsu, Y.; *Anal. Chem.*, 25, 1767 (1953).
- (32) Issoire, J. y Chaput, L.; *Chim. Anal.*, 43, 313-20 (1961).
- (33) Yang, J.Y. y Wolf, A.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4488 (1960).
- (34) Miyahara, S.; *Nippon Kagaku Zasshi*, 82, 1108-10 (1961).
- (35) Sze, Y.L., Borke, M.L. y Ottenstein, D.M., *Anal. Chem.*, 35, 240 (1963).
- (36) Perry, J.H.; "Chemical Engineers' Handbook", pag. 3-82, 4^a ed., Mc Graw-Hill Book Company, New York (1963).
- (37) Timmermans, J.; "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier Publishing Company Inc. New York (1950).
- (38) Smith, J.M.; "Chemical Engineering Kinetics", cap. 9, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1956).
- (39) Mickley, H.S., Sherwood, T.K. y Reed, Ch. E.; "Applied Mathematics in Chemical Engineering", 2^a ed. Mc Graw-Hill Book Co., New York (1957).