

2 E No. 90



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS CON RESINAS  
DE INTERCAMBIO IONICO.

**T E S I S**

Que para obtener el Título de

**I N G E N I E R O Q U I M I C O**

P r e s e n t a

**MIGUEL ALFREDO SANDOVAL FREGOSO**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## C O N T E N I D O

- CAPITULO I.-** Bases para el empleo de la resina de intercambio iónico como catalizador en esterificación.
- I.1 Generalidades sobre esterificación.
  - I.2 Descripción del catalizador propuesto como sustituto de los catalizadores comunmente utilizados en la Industria.
  - I.3 Ventajas que ofrece el uso de la resina Amberlyst 15 en esterificación.
- CAPITULO II.-** Metodología y Aspectos Experimentales.
- II.1 Descripción del equipo utilizado
  - II.2 Metodología de la experimentación
  - II.3 Análisis de Muestras.
- CAPITULO III.-** Resultados Experimentales  
Tratamiento Estadístico de Datos
- III.1 Descripción del Tratamiento Estadístico.
  - III.2 Caso del estearato de butilo.
  - III.3 Caso del Diestearato de etilenglicol.
  - III.4 Estudio de la deactivación del catalizador.
- CAPITULO IV.-** Establecimiento de la ecuación de rapidez de reacción.
- IV.1 Caso del estearato de butilo
  - IV.2 Caso del Diestearato de etilenglicol
- CONCLUSIONES**

## I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo está encaminado a presentar una nueva alternativa en la producción de estearatos, tan importantes en nuestra industria.

Se propone aquí un catalizador, que es una resina de intercambio iónico, "Amberlyst 15", que de acuerdo a los estudios aquí presentados es un catalizador eficiente para este tipo de reacciones.

Generalmente se utilizan como catalizadores en esterificación el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico ó el ácido p-toluensulfónico, con el consiguiente consumo de éstos; Los procesos en los que se utilizan estos ácidos requieren de procedimientos adicionales de separación de los ésteres una vez terminada la reacción, éstos procedimientos pueden consistir en neutralizaciones, lavado y destilaciones que además de encarecer el proceso pueden promover la destrucción del éster bajando así el rendimiento de la reacción. Con el uso de la resina de intercambio iónico como catalizador esto no sucede.

Además el empleo de ácidos minerales plantea el dilema económico de recuperarlos o desecharlos.

La resina de intercambio iónico puede utilizarse y una vez que se ha desactivado se puede volver a activar, pudiendo así prolongar su uso. La reactivación se lleva a cabo con oleum a 150°C.

La resina Amberlyst 15 tiene además otras ventajas importantes, que se mencionarán con detalle en la tesis, tales como su facilidad de manejo y almacenamiento, su vida útil que representa una inversión, ya que los costos por unidad de producto se abaten -- pues la resina se reutiliza muchas veces; reduce el problema de la corrosión; así pues, la construcción de los equipos puede ser economizada en relación al caso donde se utilizan ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

Con el uso de la resina Amberlyst 15 se puede evitar el consumo de ácidos minerales como catalizadores en esterificación.

El estudio aquí presentado tiene varios factores: primero se -- practicó la esterificación del ácido esteárico por el alcohol butílico normal y se trató de observar si la resina era eficiente, en esta reacción y se hicieron experimentos a varias temperaturas. Una vez hecho ésto, se procedió a obtener la conversión al equilibrio de la reacción y por último a estudiar como se podría desplazar el equilibrio para obtener un producto de alta pureza y establecer las condiciones de operación del proceso.

También se efectuó la esterificación del ácido esteárico por etilenglicol, estudiándose la reacción también a varias temperaturas, obteniéndose luego la conversión al equilibrio y por último encontrándose las condiciones de operación para el proceso de obtención del diestearato de etilenglicol.

Finalmente se hizo un estudio sobre la desactivación del catalizador, viendo como cambiaba la conversión de la reacción en un uso prolongado de la resina de intercambio iónico.

Para las dos reacciones de esterificación se comparó la eficiencia de la resina Amberlyst 15 con la de otro catalizador utilizado en esterificación, el ácido paratoluensulfónico.

Así pues, en el estudio aquí presentado se utilizó un ácido graso (ácido esteárico) y dos alcoholes (alcohol n-butílico y etilenglicol) para producir los ésteres correspondientes (estearato de butilo y Diestearato de etilenglicol).

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y con el subsidio del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), bajo la Asesoría del Doctor Martín Hernández Luna, Catedrático de la Facultad.

CAPITULO

I.- Bases para el empleo de la resina de intercambio iónico como catalizador en esterificación.

I.1 Generalidades sobre esterificación.

I.2 Descripción del catalizador propuesto como sustituto de los catalizadores comúnmente utilizados en la Industria.

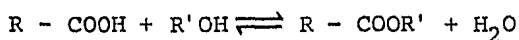
I.3 Ventajas que ofrece el uso de la resina Amberlyst 15 en esterificación.

I.1 Generalidades sobre esterificación.

En general puede decirse que la esterificación es la reacción de alcoholes con - ya sea haluros de acilo o con ácidos carboxílicos.

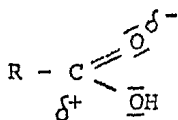
Para el caso de ácidos carboxílicos será entonces la reacción de un ácido con un alcohol para obtener un éster más agua.

Se puede escribir como:

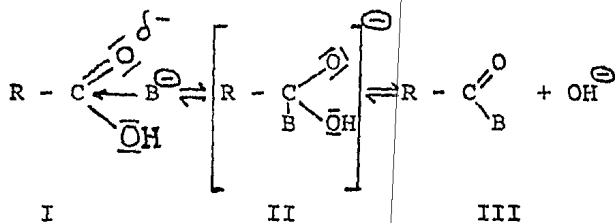


Acerca de la forma como se lleva a efecto la reacción, puede decirse que una explicación generalizada para el proceso de rompimiento de la ligadura del ácido se encuentra en la estructura electrónica tanto de los reactivos como de los -- productos.

El oxígeno es más electronegativo que el carbono y el carbono del carbonilo es -- más positivo que el oxígeno del carbonilo y la molécula puede representarse como:



y una base (B) que sea más fuerte que  $\text{OH}^-$  puede atacar el centro positivo con un par de electrones libres de la manera siguiente:



El estado de transición puede perder la carga negativa, ya sea por pérdida de un ion oxhidrilo o de las especies que originalmente atacaron el centro positivo.

Se establecerá un equilibrio entre los reactivos iniciales y los productos finales; Entonces el ion oxhidrilo producido puede atacar la estructura III para formar el mismo estado de transición. Este hecho explica la reversibilidad de la reacción.



Para llevar a cabo una esterificación es muy importante tomar en cuenta las cantidades relativas de cada compuesto presente, y una representación sencilla de la constante de equilibrio es:

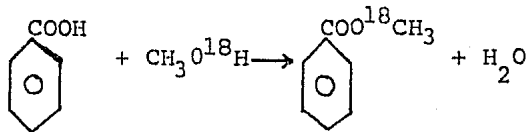
$$K = \frac{(\text{ESTER}) (\text{AGUA})}{(\text{ACIDO}) (\text{ALCOHOL})}$$

En el establecimiento de los mecanismos de reacción en reacciones de esterificación se ha investigado no poco.

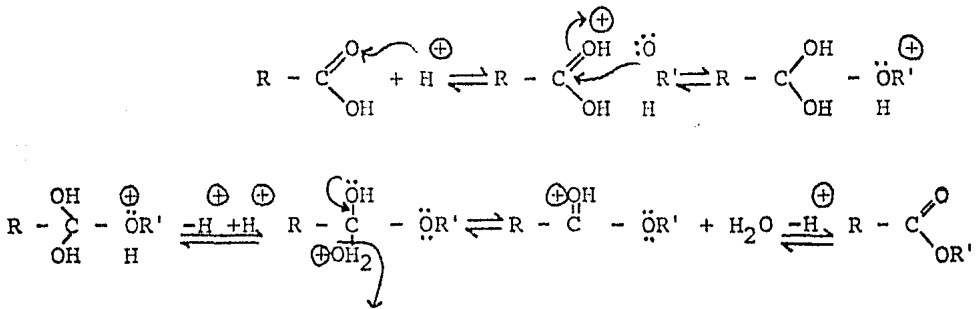
Cabe señalar el estudio hecho por Roberts y Urey en la esterificación de ácido benzoico por metanol:

El metanol fue enriquecido con  $O^{18}$  y se produjo benzoato de metilo conteniendo un isótopo de oxígeno pesado, mientras que el agua formada, tenía sólo el isótopo normal.

La reacción fué:



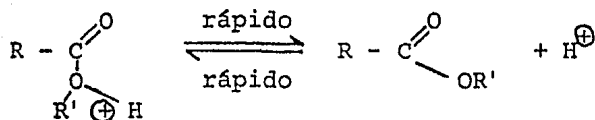
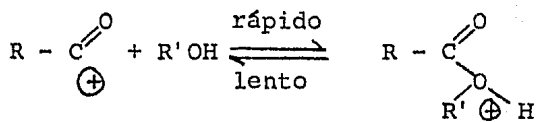
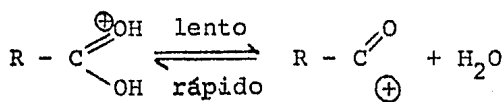
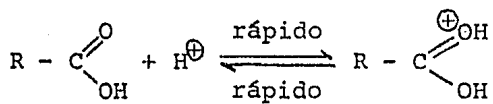
Para el caso de la esterificación catalítica, en general se ha propuesto el mecanismo de Fisher, que establece como etapa inicial la conversión del ácido carboxílico en su ácido conjugado por medio del protón que proporciona el catalizador:



En un estudio realizado en 1983 por Elsa yed Sabry Mansour NASR del Instituto Politécnico de París, el autor destaca que el mecanismo depende del tipo de ácido estudiado del alcohol y por supuesto del catalizador, existiendo mecanismos que funcionan para reactivos específicos y por lo tanto no pueden generalizarse. (Como el caso del ácido sulfúrico, que trabajará con un mecanismo diferente al de otros catalizadores).

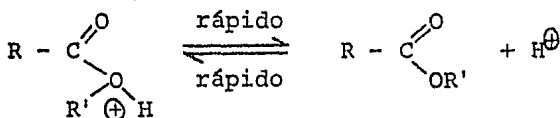
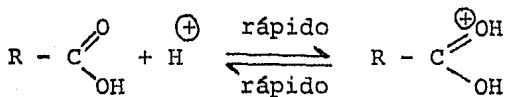
Se proponen los siguientes mecanismos, -  
dependiendo del paso controlante y de la  
posición de la ruptura del -OH del ácido  
o del -OH del alcohol:

Mecanismo 1



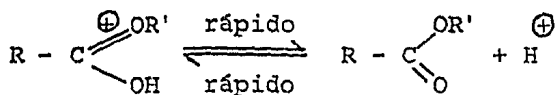
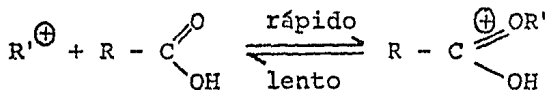
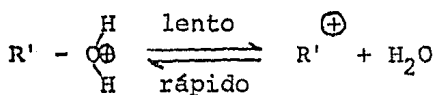
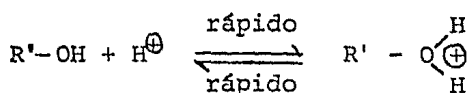
en este mecanismo, se regenera el catalizador y la protonación - del ácido en el éster es instantánea .

Mecanismo 2



Este mecanismo parece ser el más probable pero sólo cuando existe una cantidad de protones  $\text{H}^{\oplus}$  tales, que se pueda formar la prima especie en el paso rápido.

Mecanismo 3



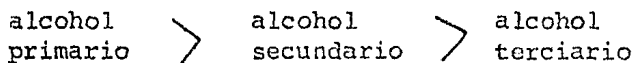
este mecanismo no se lleva a efecto para el caso de los alcoholes terciarios ya que éstos tienden a una rápida formación de un carbocatión estable.

Para todos estos mecanismos existen dife-  
rentes pruebas que establecen su existen-  
cia, incluso es poco típico ver el meca-  
nismo 3 como un mecanismo probable en es-  
terificación.

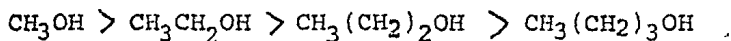
No obstante los estudios que se han he--  
cho desde 1862 por Berthelot y Pean St.  
Gilles\*, aún queda para el estudio de los  
mecanismos de la esterificación un amplio  
campo, ya que no puede generalizarse un  
mecanismo porque como lo hemos señalado,  
de acuerdo a la naturaleza de la especie  
reaccionante es como se lleva a efecto -  
una reacción de esterificación.

\* Ann Chim (3), 66, 110 (1862)

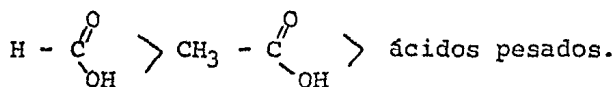
En general puede decirse que las constantes de equilibrio en -- reacciones de esterificación son mayores para alcoholes prima-- rios que para alcoholes de otro tipo, en este orden:



Además si el alcohol es más ligero se tendrá una mayor constante de reacción:



y para los ácidos se observa el orden siguiente:



Así pues, el equilibrio de una reacción de esterificación depende de la naturaleza del ácido, del alcohol y del catalizador, -- sin embargo por ser una reacción reversible, el equilibrio puede ser desplazado a productos con una técnica adecuada, ya sea poniendo un exceso de alcohol (por ser más barato que el ácido orgánico) o eliminando el agua formada en la reacción para que ésta no se desplace a reactivos.

Las constantes de equilibrio variarán de acuerdo a la proporción de reactivos y del catalizador utilizado; por esta razón en la -



bibliografía pueden encontrarse diferentes valores de constantes de equilibrio.

I.1.2 Importancia de los ésteres de ácidos grasos en la Industria.

Los ésteres de ácidos grasos tienen muchas aplicaciones en la industria textil, cosmética, metálica, huleira, agropecuaria, de tintas, etc.

Por sus propiedades humectantes, los ésteres de ácidos grasos se utilizan en la industria textil, cosmética y metálica.

Por sus propiedades opacificantes son utilizados en la fabricación de detergentes y en la industria cosmética.

Debido a sus propiedades dispersantes se utilizan en la fabricación de pinturas, plásticos y fertilizantes.

Por la capacidad que tienen de actuar como agentes espumantes ó antiespumantes, los ésteres se aplican en la industria papele-  
ra, plástica y cosmética.

Un uso muy importante se encuentra en la industria textil como lubricantes, por ésta propiedad también son utilizados en la fabricación de adhesivos, papel y plásticos.

Por sus propiedades suavizantes, se utilizan en la industria cosmética, hulera y --  
plástica.

También son utilizados con el fin de modificar las viscosidades en plásticos, cosméticos y textiles.

Como agentes clarificantes en la industria petrolera y en el tratamiento de aguas.

Uno de los principales usos se encuentra en la industria cosmética, ya que por sus propiedades se utilizan como:

a) emolientes: para conservar la humedad.

(estearato de butilo, Palmitato de Iso propilo y Monolaurato de propilenglicol).

b) Opacificantes: para reducir la transparencia (estearato de dietilenglicol, - diestearato de polietilenglicol 200 y Monoestearato de propilenglicol).

c) Aperlantes: efecto aperlado (Monoestearato de glicerilo).

d) Disolventes: Para solubilizar en agua o aceite los principios activos (estearato de butilo, palmitato de isopropilo y Monolaurato de polietilenglicol 400).

e) Emulsificantes: permiten que dos sustancias de diferente polaridad se puedan mezclar.

1.- Del tipo agua en aceite: cremas cosméticas (Monoestearato de glicerilo con monoestearato o diestearato de polietilenglicol 200 ó 400).

2.- Del tipo aceite en agua: lociones para las manos (diestearato de polietilenglicol 1000, Monoestearato de polietilenglicol 1000 y Monolaurato de polietilenglicol 400).

El estearato de butilo tanto como el de metilo y etilo se utilizan también en la industria cosmética como impermeabilizante.

Otro renglón de gran importancia donde se aplican los esterres de ácidos grasos se encuentra en la industria de plastificantes donde el estearato de butilo es ampliamente usado en la producción de algunos tipos de poliolefinas, especialmente en la de -- poliestireno.

En la fabricación de papel se utiliza el - Monoestearato de glicerilo como agente suavizante.

Como antiespumante se usa con frecuencia - el laurato de dietilenglicol y el oleato - de dietilenglicol.

En la industria alimentaria también se ha desarrollado el uso de los ésteres de ácidos grasos, donde el monoestearato de glicerilo es combinado a la lecitina de soya para obtener uno de los ingredientes de margarinas, helados, chocolates y manteca de cacahuate. Aquí el éster tiene la función de emulsificar y estabilizar los productos.

Sin duda el uso más importante del estearato de butilo se encuentra en el sector textil, donde también se utilizan otro tipo de ésteres, que a continuación se describen:

- 1.- Estearato de butilo: Lubricante en la producción de nylon,
- 2.- Monoestearato de glicerilo: suavizante
- 3.- Monooleato de polietilenglicol 1000: Ayuda en el lavado de --  
la lana
- 4.- Estearato de Isocetilo: lubricante del nylon
- 5.- Palmitato de Isobutilo: lubricante del nylon
- 6.- Oleato de butilo: humectante
- 7.- Monolaurato de Polietilenglicol 200: lubricante para polyes-  
ter.
- 8.- Monoestearato de polietilenglicol 200: lubricante para acetato,  
acrílico, poliamida, rayón, etc.
- 9.- Dilaurato de Polietilenglicol 200: Producción de detergentes  
a base de fosfatos, meta-  
silicato de sodio, carbo-  
nato de sodio, para lana,  
algodón, etc.
- 10.- Hexadecil estearato: Lubricante, que además resiste altas --  
temperaturas

### I.1.3 Importancia económica de los esteres.

Existen cerca de 600 esteres que se fabrican de los cuales más de 100 se fabrican a gran escala.

La reacción de esterificación que tiene mayor importancia económica por su gran demanda en la industria es la del ácido tereftálico por etilenglicol para dar el polietilentereftalato; tan solo en Estados Unidos se consumieron  $2.3 \times 10^6$  toneladas en 1977. La segunda reacción en importancia económica es la que produce el dimetiltereftalato; De este producto se consumieron  $1.5 \times 10^4$  toneladas también en Estados Unidos en 1977 \*

Para el caso de México es difícil establecer las cantidades producidas y consumidas, ya que aunque existe el Anuario del IMIQ, éste no reporta muchos productos producidos en México.

\* Kirk-Othmer. Encyclopaedia of Chemical Technology, Third edition 1980 vol. 9 p291, 292

En el renglón de importaciones, aunque existe el Anuario Estadístico de Importaciones de la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, tampoco proporciona datos exactos ya que algunas compañías importan productos, pero no se reportan las cantidades exactas, según un estudio realizado en 1981.\*

En el mismo estudio aquí citado y para el caso específico del Estearato de Butilo -- para 1978 se estimaba un consumo total de 428 toneladas de las cuales la Compañía Celanese Mexicana consumía 143 toneladas/año y la Compañía CYDSA 210 toneladas/año.

Otras compañías (textiles, plásticos y cosméticos) consumían 75 toneladas/año.

Entonces la proyección de la demanda depende principalmente de las necesidades de la Compañía Celanese Mexicana y de CYDSA, además se prevee una expansión de alrededor -

\* UNAM, Facultad de Química por Marcos Lazcano H.

del 8% por lo tanto una estimación del con  
sumo en toneladas hasta 1983 puede resumir  
se en el cuadro siguiente:

<u>A Ñ O</u>	<u>CONSUMO EN TONELADAS</u>
1978	428.00
1979	462.24
1980	499.21
1981	539.14
1982	582.27
1983	628.85

El mercado de el estearato de butilo en --  
particular está abierto y es necesario cu-  
brir la demanda del mismo así como de - -  
otros esterres también muy usados en indus-  
trias como el monoestearato de glicerilo,  
acetato de vinilo, poliesteres, etc.



I.2 Descripción del catalizador propuesto como sustituto de los catalizadores comunmente utilizados en industria.

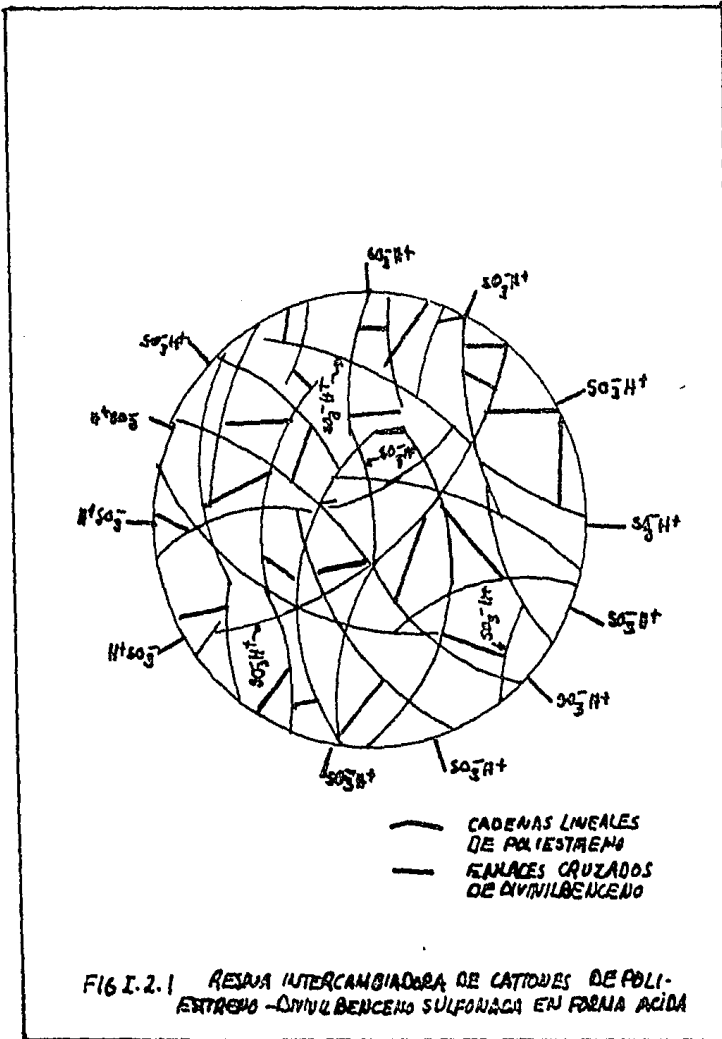
El catalizador propuesto en el presente -- trabajo es la resina de intercambio iónico "Amberlyst 15".

Las resinas de intercambio iónico son polímeros de red espacial con enlaces transversales, que le dan una estructura tridimensional.

Son rígidas e irregulares y cuentan con -- iones susceptibles de migración a todos -- los grupos funcionales fijos en dichas estructuras; usualmente se presentan en forma de partículas esféricas cuyo diámetro -- puede variar desde una micra hasta 1 mm.

Una resina de intercambio iónico se compone de dos partes esenciales:

Una parte estructural o "matriz polimérica" también llamada "malla reticular" y de otra parte llamada funcional, constituida por --



grupos funcionales fijos en las estructu--  
ras como se muestra en la figura 1.2.1.

Así pues, las resinas pueden clasificarse  
ya sea de acuerdo a su estructura o de --  
acuerdo a sus grupos funcionales.

De acuerdo a sus grupos funcionales se pue--  
den clasificar por su acidez (resinas ca--  
tiónicas) o por su basicidad (resinas anió--  
nicas).

Las resinas catiónicas pueden tener un gru--  
po comparable a la fuerza de un ácido fuer--  
te o uno comparable a un ácido débil.

De la misma forma las resinas aniónicas --  
tendrán un grupo comparable a una base --  
fuerte o uno comparable a una base débil.

La clasificación de las resinas de inter--  
cambio iónico de acuerdo a sus grupos fun--  
cionales puede resumirse en el cuadro si--  
guiente:

## I.2.2.

	TIPO DE RESINA	ACIDO O BASE CLASICOS COM PARABLES.	GRUPO -- FUNCIONAL DE LA RESINA
Resinas Catiónicas	Acido fuerte	$H_2SO_4$	$-SO_3H^{\oplus}$
	Acido débil	$CH_3COOH$	$-COO^{\ominus}H^{\oplus}$
Resinas Aniónicas	Base fuerte	$NaOH$	$-N(CH_3)_3^{\oplus}OH^{\ominus}$
	Base débil	$NH_4OH$	$-N(CH_3)_2^{\oplus}OH^{\ominus}$

De acuerdo a su estructura las resinas de intercambio iónico se clasifican en:

- a) de tipo gel o microrretícula
- b) de macroporo o macrorretícula

Esta diferencia se debe al tamaño de los poros de sus estructuras.

- a) De tipo gel o microrretícula

Estas resinas son esféricas transparentes y rígidas cuya matriz está constituida por una estructura homogénea y continua de cadenas de poliestireno con enlaces transversales de divinilbenceno. Los grupos catalíticos se encuentran ligados a la matriz en la forma de grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) en el caso de la catálisis ácida, o en la forma de grupos de tetraalquil amonio ( $-\text{NR}_3\text{OH}$ ) en el caso de la catálisis básica.

Cuando la partícula está seca, la matriz polimérica se encuentra contraída, de tal forma que las cadenas de poliestireno se acercan unas a otras, en la

medida de que las fuerzas atómicas lo permiten.

En esta situación la matriz es completamente impermeable por moléculas que no sean lo suficientemente capaces de hinchar la matriz, por lo que la actividad catalítica será prácticamente nula, debido a los pocos sitios catalíticos disponibles sobre la superficie del catalizador. Es por esto que los catalizadores gelulares de intercambio iónico requieren el uso de un solvente que sea capaz de hinchar la matriz suficientemente para que pueda ocupar los espacios creados a lo largo de las cadenas de poliestireno. Estos espacios constituyen el volumen microporoso de la fase gelular y son el medio por el cual el reactivo entra a la partícula y se mueve dentro de ella.

Esta difusión es necesaria para lograr un alto grado de contacto reactivo-catalizador.

Las resinas gelulares se caracterizan por poseer un

contenido de divinilbenceno inferior al 12%. Un -- contenido superior al 12% provocará una mayor resis tencia a que la matriz se hinche.

b) De macroporo o macrorretícula

El uso de los catalizadores gelulares está restrin- gido a reacciones en donde el solvente posea la ca- pacidad de hinchar la matriz del catalizador.

Recientemente se han sintetizado resinas de inter-- cambio iónico de actividad catalítica independiente de la capacidad del solvente para hinchar la matriz

Estas resinas llamadas macrorreticulares han sido - preparadas por fusión de microesferas de resinas -- gelulares, para formar una macroesfera de igual tama ño al de las resinas gelulares normales; La resina Amberlyst 15 es de este tipo.

En el proceso de fusión de las microesferas, quedan espacios libres entre cada microesfera con lo que - resulta una estructura porosa en la partícula resul

tante, lo que asegura que el reactivo siempre estará en contacto con sitios catalíticos dentro de la partícula, independientemente de que el solvente -- posea o no la capacidad de hinchar la matriz.

Así, mientras las Resinas gelulares tienen una estructura microporosa continua, las resinas macrorreticulares tienen tanto una estructura microporosa, asociada con las microesferas de resina gelular, como una estructura macroporosa por donde el reactivo puede moverse con facilidad hacia el interior de la partícula. Este tipo de estructura de las resinas macrorreticulares hace que la partícula posea una mayor área catalítica disponible y así mismo le da una mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos de agitación.



## I.2.3.

PROPIEDADES DE LAS RESINAS GELULARES DE INTERCAMBIO CATIONICO

RESINA	ESTRUCTURA	GRUPO - FUNCIONAL	% DVB	APLICACION
Amberlite IR-118	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	4 - 5	Inversión de Sacarosa Esterificación
Amberlite IR-120	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	8	Epoxidación
Amberlite IR-124	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	12	Hidratación de Olefi- nas

## I.2.4

PROPIEDADES DE LAS RESINAS MACROFETICULARES DE INTERCAMBIO CATIONICO

RESINA	ESTRUCTURA	GRUPO - FUNCIONAL	% POROS	AREA INTERNA N <sup>2</sup> /G	APLICACION
Amberlyst 15	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	32	45	Alquilación Esterificación
Amberlyst XN-1005	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	42	130	Esterificación Anhidra
Amberlyst XN-1010	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	47	570	Transvinilación
Amberlyst XN-1011	Estireno/DVB	RSO <sub>3</sub> H	24	28	Hidratación a alta Temperatura

En el presente estudio se trabajó con Resina de intercambio iónico de tipo macrorreticular Amberlyst 15, sus propiedades se compilan en el cuadro siguiente:

I.2.5.

PROPIEDADES DE LA RESINA MACRORETICULAR AMBERLYST 15

<u>PROPIEDAD</u>	<u>RESINA AMBERLYST 15</u>
Apariencia	Partículas esféricas rígidas
Grupo iónico activo	—SO <sub>3</sub> H
Capacidad de intercambio iónico	4.40 meq/g (seco) 1.80 meq/ml
Densidad de bulto	38 lbs/ft <sup>3</sup> 608 g/l
Concentración de iones - hidrógeno	4.7 meq/g (seco)
Area interna	45 m <sup>2</sup> /g
Porosidad	0.36 ml poro/ml partícula
Diámetro promedio poro	240 Å
Porcentaje de expansión - de la matriz saturada de solvente con respecto al estado seco:	
HEXANO	10 - 15
TOLUENO	10 - 15
DICLOROETILENO	15 - 20
ACETATO DE ETILO	30 - 40
ALCOHOL ETILICO (95%)	60 - 70
AGUA	60 - 70

I.3 VENTAJAS QUE OFRECE EL USO DE LA RESINA AMBERLYST 15 EN -  
ESTERIFICACION

La resina Amberlyst 15 presenta 2 tipos de ventajas:

- a) desde el punto de vista industrial
- b) desde el punto de vista del proceso.

a) Desde el punto de vista industrial

- 1.- Facilidad de manejo y almacenamiento
- 2.- Pueden usarse en proceso intermitentes o continuos permitiendo flexibilidad en el diseño del proceso y un control adecuado del tiempo de residencia en operaciones contínuas.
- 3.- Se eliminan etapas y equipo asociado para la separación del catalizador de la mezcla final de reacción, simplificando el diseño y operación del proceso y abatiendo costos de inversión.
- 4.- No existe el problema de los desechos de proceso - que se presentan en sistemas catalizados por ácidos o bases minerales.

5.- Después de usarse, no es necesario lavar la resina con lo que el rendimiento y pureza del producto se mejoran, ésto es particularmente útil en -- sistemas reaccionantes no acuosos, los que requieren permanecer secos durante el proceso.

6.- Se obtienen costos más bajos por unidad de producto obteniendo en comparación con catalizadores líquidos, de hecho, las resinas pueden considerarse como parte del capital de inversión, distribuyendo su costo en base a su vida útil, la que puede incrementarse a cientos de ciclos de operación -- en procesos bien diseñados.

7.- Si se contaminan o desactivan, las resinas de intercambio iónico pueden limpiarse a regenerarse. -- Los incrustantes orgánicos pueden removerse lavando la resina con solventes adecuados.

La regeneración se lleva a cabo con oleum aproximadamente a 150°C.

8.- En particular las resinas de macrorretícula permiten la catálisis en medios no acuosos, no polares o en solventes o con reactivos no dilatantes. Em

pleadas en sistemas hidrofóbicos, estas resinas -  
son fáciles de secar.

9.- Aunque contienen los equivalentes ácidos de los -  
ácidos minerales fuertes, pueden manejarse con se  
guridad y sin riesgos para el equipo y personal -  
de la planta.

10.- Reducen los problemas de corrosión y de costos en  
los materiales de construcción de los equipos en  
comparación con los que se tendrían por el empleo  
de ácidos minerales.

b) Desde el punto de vista del proceso.

1.- Sólo se requieren operaciones sencillas de deca--  
tantación o filtrado para separar a la resina de  
los ésteres obtenidos.

2.- No contaminan los productos con lo que se evitan  
procesos ulteriores de neutralización y/o purifi-  
cación de los ésteres.

3.- La resina fácilmente recuperada, se puede volver  
a usar un buen número de veces sin pérdida apre-  
ciable de su actividad catalítica.

- 4.- Muestran una buena selectividad y evitan la ocurrencia de reacciones colaterales con formación de productos indeseados, además debido a su constitución estructural, el grado de selectividad va desde electrolitos disueltos no selectivos hasta las enzimas que son extremadamente selectivas.
  
- 5.- Presentan una corrosividad mucho menor que los ácidos convencionales a pesar de contener una alta concentración de iones hidrógeno, lo que permite el uso de equipos contruídos en aceros de baja aleación para el proceso.
  
- 6.- Por su naturaleza sólida se les puede emplear en operaciones continuas así como en reacciones en fase vapor.
  
- 7.- Su manejo es más sencillo y se le puede almacenar indefinidamente en un recipiente hermético.

DESVENTAJAS

- 1.- La implementación de un proceso que implique la utilización de la resina Amberlyst 15 tendrá un costo inicial mayor que aquel en el que se utilice un ácido mineral; pues el costo de la resina es mayor tanto del ácido clorhídrico como del ácido sulfúrico.
- 2.- En general, su actividad catalítica es menor que la de cantidades equivalentes de ácidos minerales pues en virtud de la naturaleza física de las resinas, no todos los grupos -- potencialmente activos de ésta son accesibles a los reactivos.
- 3.- Aunque algunos autores reportan temperaturas de operación -- hasta de 180°C sin que por ello la resina pierda su habilidad catalítica, se recomiendan en general, temperaturas de operación menores de 150°C para garantizar que la resina no se degrade.
- 4.- Al igual que ocurre con otros catalizadores sólidos, su actividad catalítica decrece en períodos prolongados de uso.

5.- En reacciones que involucran agentes muy oxidantes que pueden contribuir a la ruptura de los enlaces cruzados de la matriz polimérica de la resina no debe usarse como catalizador.

6.- La resina es susceptible a degradación física en sistemas de fuerte agitación. Aunque esta desventaja es relativa -- porque la resina puede protegerse introduciéndola en canastillas de acero inoxidable tales que eviten dicha degradación.



## CAPITULO II.- METODOLOGIA Y ASPECTOS EXPERIMENTALES

### II.1.- DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO

### II.2.- METODO DE EXPERIMENTACION

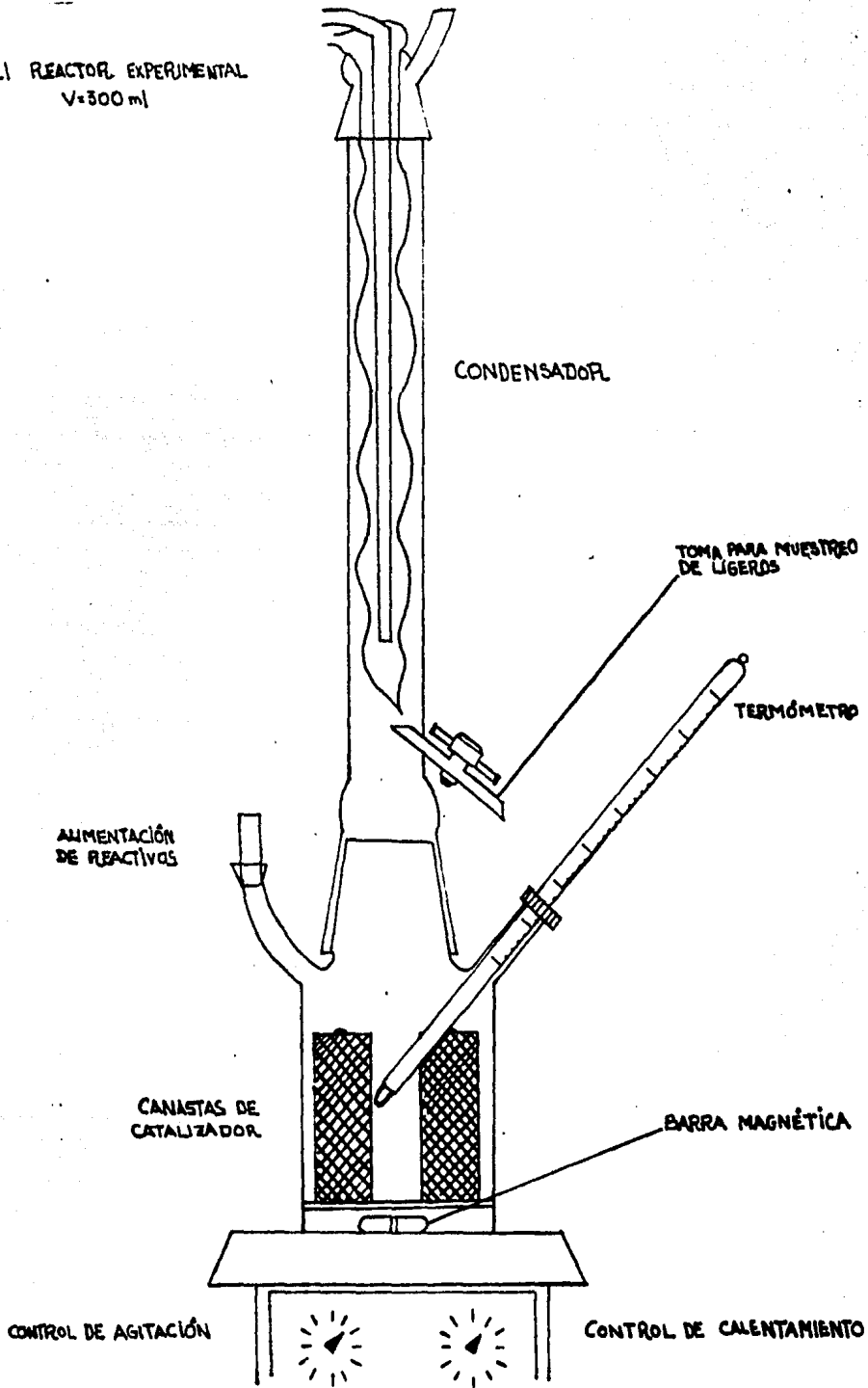
### II.3.- ANALISIS DE MUESTRAS

#### II.1.- Descripción del equipo utilizado

En el presente trabajo se utilizaron 2 clases de reactores. En un reactor se hicieron las corridas para obtener la cinética de las reacciones y las conversiones al equilibrio, en el otro se establecieron las condiciones de operación de los procesos respectivos.

El primer reactor utilizado fue fabricado en el laboratorio de soplado de vidrio de la Facultad de Química de la U.N.A.M. Es un reactor de vidrio equipado con un condensador al que se le implementó una toma para muestreo de ligeros, dicho reactor tiene una salida para eliminación de reactivos (hembra 14/23) y una para medición de temperatura (tubo roscado de 11 mm.), la capacidad del reactor es de 300 ml. El esquema se presenta en la figura II.1.1. La barra magnética tiene una longitud de 3.75 cm. y las canastas de catalizador son de acero inoxidable de 5 cm. de altura X 2 cm. de ancho y 1 cm. de espesor.

FIG. II.1.1 REACTOR EXPERIMENTAL  
V=300 ml



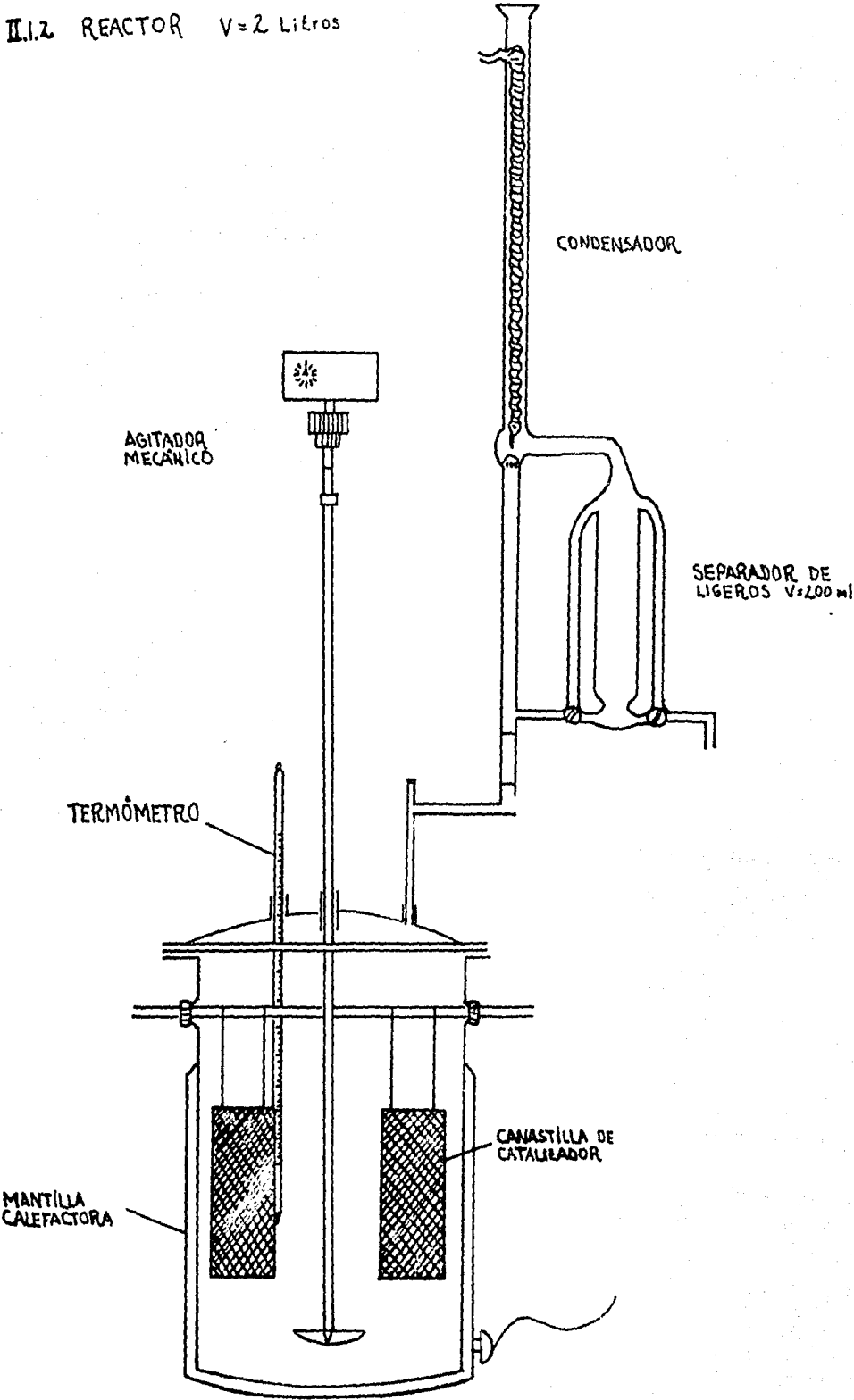
El reactor es calentado en una plataforma de calentamiento con agitación incluida y control de calentamiento.

El reactor es de tipo intermitente y la columna del condensador tiene una altura total de 35 cm.; que es conectada al reactor por una junta esmerilada (hembra 45/50) que facilita el mantenimiento del reactor y la remoción del catalizador cuando así se requiere.

El segundo reactor, también de tipo intermitente fabricado por la firma "Científica Interamericana" y tiene una capacidad de 2 litros y está equipado con un condensador al que se le implementó un separador de ligeros para facilitar el desplazamiento del equilibrio de las reacciones. Fue diseñado para establecer las condiciones de operación de los procesos llevados a cabo; y se muestra en la figura II.1.2.

El reactor tiene doble pared de vidrio y se le implementaron 4 boquillas con el fin de poder instalar las canastillas del catalizador. Esto se hizo introduciendo una varilla de acero inoxidable con recubrimiento de teflón en la cual, se fijaron las canastillas.

FIG. II.1.2 REACTOR V=2 Litros



El reactor tiene 4 salidas, una que sirve para la flecha de agitación mecánica, otra para medición de temperatura una más para alimentación de reactivos y por último una en la que se instala el equipo de condensación y separación de ligeros. La columna de condensación tiene un tanque separador de 200 ml, en el que se recibe el condensado y tiene 2 válvulas que sirven para sacar del sistema la fase que se requiera y regresar nuevamente otra fase al seno de la reacción así -- la doble función de recirculador y separador. El calentamiento del sistema se hace mediante una mantilla eléctrica; las juntas y demás equipo se calentaban con resistencias conectadas a variador de voltaje para el control del calentamiento y así mantener la temperatura del sistema estable.

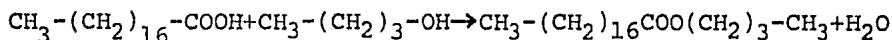
La agitación del sistema también se llevó a cabo de la misma forma, conectando la flecha a un agitador controlado por un variador de voltaje para evitar fluctuaciones en la difusión y no variar la conversión por efectos difusionales reactivo-catalizador.

## II.2 Método de experimentación

Las reacciones efectuadas fueron las siguientes:

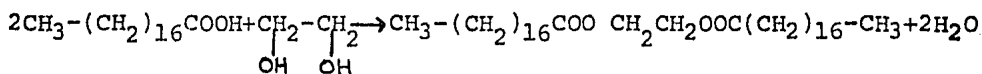
Acido Esteárico + Alcohol n-butílico → Estearato de butilo

+ Agua



Acido Esteárico + Etilenglicol → Diestearato de etilenglicol

+ Agua



Las condiciones de variaron con el fin de conocer la eficiencia del catalizador y con el fin de comparar la actividad del mismo con respecto a otro catalizador (ácido - paratoluensulfónico) y en ausencia de catalizador en la - reacción.

Ambas reacciones se estudiaron de la forma siguiente:

- 1.- Cambiando condiciones de temperatura en las reaccio- nes catalizadas por la resina Amberlyst 15: 85°C - 115°C
- 2.- Llevando a cabo las reacciones sin catalizador
- 3.- Efectuando las reacciones con otro catalizador (áci- do paratoluensulfónico).

Las reacciones se llevaron a cabo por espacio de 3 horas muestreando cada 15 minutos con el fin de seguir la ciné tica de la reacción y por tanto obtener el perfil de la conversión a productos.

Como se trata de reacciones reversibles, para obtener la conversión al equilibrio, las reacciones se repitieron - pero ahora durante 4 horas, llevando exactamente la misma metodología.

El experimento se corría de la siguiente manera:

Antes de ser introducidos los reactivos, eran calentados a las temperaturas en las que la reacción se iba a lle-- var a cabo inmediatamente antes de comenzar la reacción se tomaba una muestra de ácido para conocer la concentraci ón inicial ( $CO$  a  $t = 0$ ) y al mezclar los reactivos se cronometraba el tiempo con un reloj multicronógrafo Citi zen Quartz.

Las muestras se tomaban con una pipeta de 1 ml. cada 15 minutos y se ponían en un frasco de muestreo previamente pesado, una vez obtenida la muestra se procedía a pesar- nuevamente el frasco para conocer la masa de la muestra que se iba a analizar. Se tomaban 13 muestras en total y se les medía a cada una los siguientes parámetros:

- 1.- Masa de la muestra
- 2.- Tiempo al que era obtenida
- 3.- Acidez
- 4.- Conversión alcanzada en la reacción en ese tiempo

La acidez de la muestra se obtenía disolviéndola en un solvente adecuado (etanol) y analizando la muestra por medio de una titulación con potasa (KOH) 0.1N; una vez hecho ésto se iba a una curva patrón y se obtenía la acidez correspondiente a la muestra.

En cada reacción se componía un cuadro con los datos siguientes:

- 1.- Número de muestra
- 2.- Masa del frasco de muestreo
- 3.- Masa del frasco más 1 ml. de muestra
- 4.- Masa de muestra
- 5.- Tiempo (minutos)
- 6.- Volúmen de Potasa (KOH) 0.1N para neutralizar el ácido
- 7.- Gramos de ácido de la muestra (obtenidos de la curva-patrón)
- 8.- Moles de ácido contenidos en la muestra
- 9.- Conversión alcanzada

$$X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$



Y se componían las gráficas siguientes:

- a) acidez vs. tiempo (consumo de reactivos)
- b) conversión vs. tiempo (aparición de productos)
- c) curva patrón para obtener los gramos de ácido neutralizado por un volúmen de potasa (KOH) 0.1N

En los procesos donde se establecieron las condiciones de operación de las reacciones y como se requería desplazar el equilibrio de la reacción, el tiempo utilizado -- fue mayor al que comunmente se requería para el estudio cinético.

En el caso de la obtención del Estearato de butilo se requirieron 4 horas 36 minutos y para el caso del diestearato de etilenglicol, 5 horas 15 minutos.

En estas reacciones se trabajó en un intervalo de temperatura de 120°C a 135°C.

Por último, también se modificó la proporción de reactivos:

- 1.2:1 (relación alcohol:ácido) para el caso del Estearato de butilo.
- 1.2:2 (relación etilenglicol:ácido) para el caso del diestearato de etilenglicol.

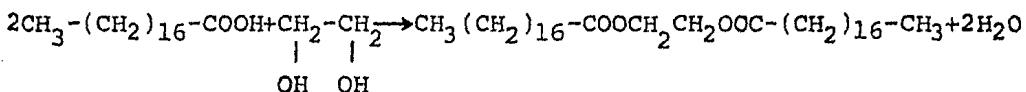
en ambos casos el exceso provenía del alcohol con el fin de desplazar el equilibrio.

En todos los experimentos se utilizó la misma cantidad relativa de catalizador, siendo ésta de 3.1% de la carga total del reactor. Así pues, en las reacciones para seguir la cinética de la reacción la masa de catalizador fue de 4.5 gramos; de igual manera para las reacciones de obtención de la conversión al equilibrio la cantidad de resina fue 4.5 gramos, siendo la carga del reactor de 144.966 g.

En el caso de los procesos para establecer las condiciones de operación se utilizaron 40.75 gramos para la obtención del Estearato de butilo y 40 gramos en la reacción de obtención del diestearato de etilenglicol (en este último caso, la cantidad relativa fue de 3.52%).

Finalmente se hizo un estudio para conocer la deactivación del catalizador, esto es, la forma como cambiaba la conversión en un uso prolongado del catalizador. Este estudio se realizó sobre la reacción:

Acido Esteárico+Etilenglicol→Diestearato de etilenglicol + Agua



y se realizó de la forma siguiente:

Se cargaban los reactivos y se llevaba a cabo la reacción de la forma ya descrita, sólo que al concluir el experimento el catalizador no se removía del reactor repitiéndose así el experimento y observándose la variación en la acidez y la conversión en las reacciones practicadas sobre el mismo catalizador y manteniendo la temperatura constante en estos experimentos ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ). Para este estudio se efectuaron 6 reacciones y para cada reacción se estudió el consumo de reactivos y la aparición de productos, así pues el tiempo total de reacción sobre la resina fue de 18 horas.

### II.3.- Análisis de muestras

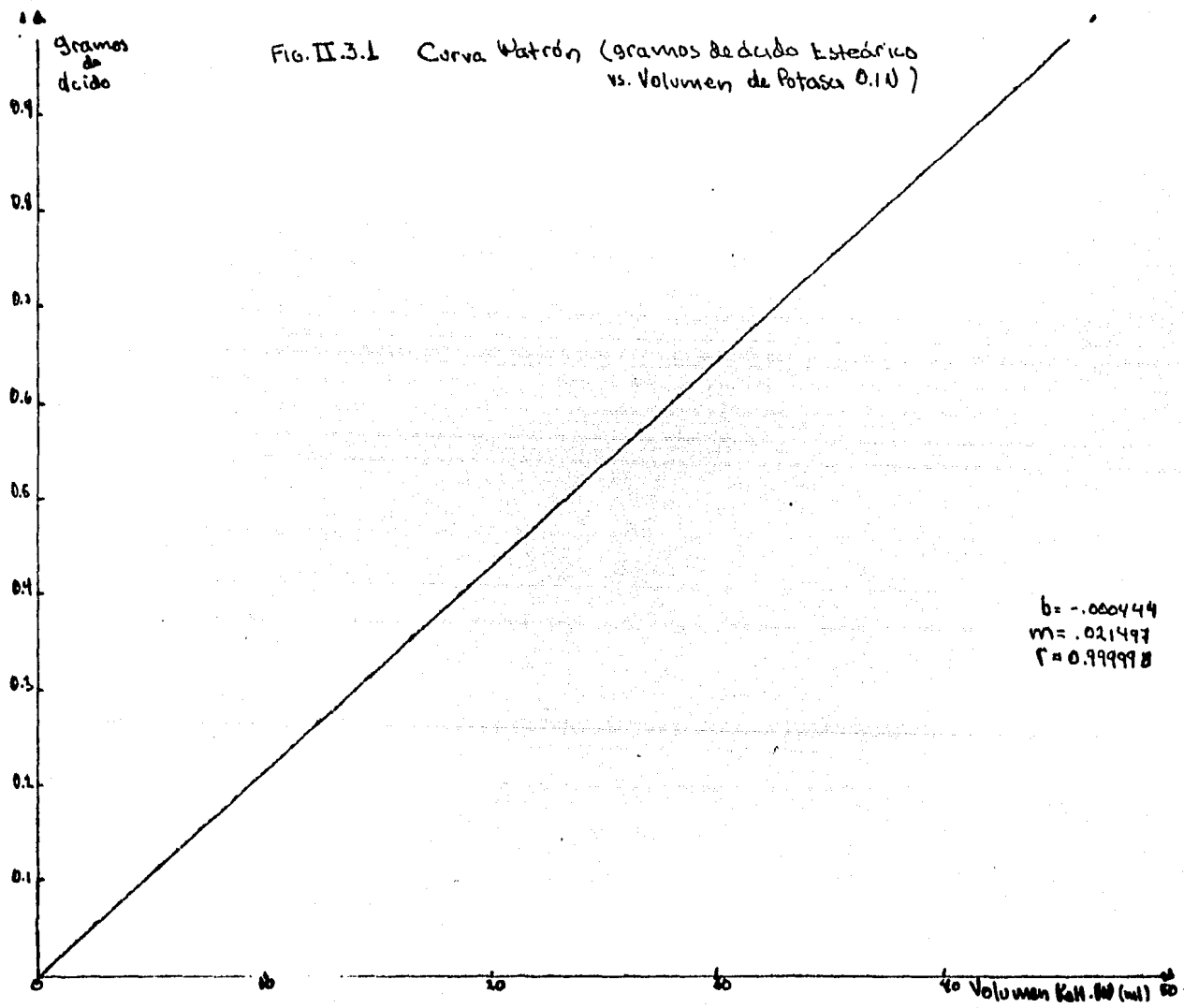
Primeramente, para preparar una curva patrón (gramos de ácido neutralizado vs. volumen de KOH requerido para neutralizar) se pesaron cantidades de ácido y se disolvieron en ciclohexano, procediendo luego a titular cada una de ellas con potasa (KOH) 0.1N y se compuso la siguiente tabla:

ACIDO ESTEARICO (g)	VOLUMEN KOH (0.1N) (ml)		$\bar{V}$ (VOLUMEN PROMEDIO) (ml)
	(1)	(2)	
1	46.75	46.3	46.525
0.75	34.95	34.85	34.9
0.5	23.3	23.35	23.235
0.25	11.6	11.7	11.65
0.1	4.7	4.6	4.65

de esta tabla se obtuvo la gráfica de la curva patrón, - de la que se puede obtener la cantidad de ácido contenido en una muestra del reactor, con solo titular con potasa (0.1N). La gráfica se muestra en la figura II,3.1 -- comprobándose la relación lineal entre los gramos de ácido esteárico y el volumen promedio de potasa requeridos para neutralizarlo con el coeficiente de correlación de la curva  $r = .999$ .

La potasa 0.1N se preparaba de la siguiente manera: como el peso molecular es de 56.11 g, para preparar una so gmol

lución 0.1N se pesaban 5.611 g y se disolvían en etanol, ya que el ácido esteárico y el estearato de butilo, tanto como el diestearato de etilenglicol son poco solubles en agua pero son solubles en etanol.



Así pues, una vez disueltos los 5.611 g de potasa se llevaban a un matraz y se aforaban a 1000 ml., obteniéndose la potasa 0.1N; Para comprobar la normalidad se titulaban varias alícuotas de esta solución con ácido sulfúrico (MERCK) 0.1N en ampolleta especialmente hecha para estos casos (como indicador se usó anaranjado de metilo).

Para cada muestra del reactor, una vez obtenida la masa, se disolvía en etanol (siempre 100 ml. de disolvente para 1 ml. de muestra). la muestra disuelta en matraces Erlenmeyer se procedía a titular con la potasa (KOH) 0.1N puesta en una bureta de 50 ml.; lo mismo se hacía para todas las muestras.

El indicador ácido-base utilizado fue la fenolftaleína; se usó ésta porque tiene un vire en el que se distingue bien la neutralización (transparente para ácido y rojo para base) del ácido.

Este indicador tiene su vire a un PH de 8 a 10, lo que garantiza que al comenzar a colorearse, el ácido está perfectamente neutralizado.

CAPITULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES  
TRATAMIENTO ESTADISTICO DE DATOS

- III.1.- DESCRIPCION DEL TRATAMIENTO ESTADISTICO
- III.2.- CASO DE ESTEARATO DE BUTILO
- III.3.- CASO DEL DIESTEARATO DE ETILENGLICOL
- III.4.- ESTUDIO DE LA DEACTIVACION DEL CATALIZADOR

La resina Amberlyst 15 utilizada como catalizador resultó ser -  
adecuada para llevar a cabo las reacciones propuestas.

Se obtuvieron altas conversiones en las reacciones de Esterifi-  
cación y se realizó un breve estudio sobre la deactivación del  
catalizador.

Primero se presentan los resultados para el caso de la produc-  
ción de estearato de butilo y después para el caso del diestea-  
rato de etilenglicol.

III.1.- Descripción del tratamiento estadístico.

No es posible asegurar que una medición o un sólo aná-  
lisis, se puede tomar como válido en una investigación  
hecha con estricto rigor científico y metodológico. -  
Por tanto a todo trabajo experimental se debe asociar  
un tratamiento estadístico de datos.

En este caso el tratamiento estadístico se hizo repitiendo varias veces los experimentos a las mismas condiciones de temperatura, agitación, alimentación y masa de catalizador; una vez hecho ésto se sacó una media de los resultados obtenidos y luego la desviación standard (desviación de valores con respecto a la media), - con estos datos y de acuerdo a una distribución de probabilidad (t student) se encontró el intervalo al - - 99.5% de seguridad de que la reacción ocurría de acuerdo a la cinética y con la conversión que se reporta.

En estadística recibe el nombre de nivel de significancia.

El nivel de significancia elegido fue del 95%; ésto es que de cada 10 veces que se lleve a cabo el experimento 9.5 veces ocurrirá de la forma que aquí se presenta o sea los resultados estarán en el intervalo aquí reportado. De acuerdo a esto, existe entonces un valor máximo y un valor mínimo entre los cuales se encontrará el resultado (intervalo al 99.5% de confiabilidad).

Para cada valor reportado se aplicó el siguiente tratamiento:



$$\mu = \bar{X} \pm \frac{(t_{.025})(\hat{\Delta})}{\sqrt{n}}$$

M = valor aceptado o valor que tomará el experimento -  
9.5 de cada 10 veces que se realice

$\bar{X}$  = media de los valores (promedio de los datos obteni-  
dos)

T.025 = percentila de la distribución Tstudent al 99.5%  
de nivel de significancia

(tomada de probabilidad y estadística de Murray  
D. Spiegel, Apéndice D Pag. 346, 1976 Mc Graw--  
Hill).

$\sqrt{n}$  = raíz cuadrada del número de datos

$\hat{\Delta}$  = desviación standar (desviación de los valores con  
respecto a la media)

dada por: 
$$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

donde:  $X_i$  = valor dado

$\bar{X}$  = media de los valores (promedio)

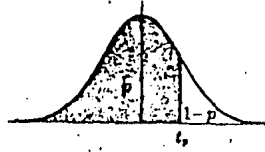
n = número de datos

$\hat{\Delta}$  = desviación standar

En la figura III.1 se muestra la tabla de percentilas

Apéndice D

Percentilas ( $t_p$ )  
de la  
distribución  $t$  de Student  
con  $\nu$  grados de libertad



$\nu$	$t_{.55}$	$t_{.60}$	$t_{.70}$	$t_{.75}$	$t_{.80}$	$t_{.90}$	$t_{.95}$	$t_{.975}$	$t_{.99}$	$t_{.995}$
1	.158	.325	.727	1.000	1.376	3.08	6.31	12.71	31.82	63.66
2	.142	.289	.617	.816	1.061	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	.137	.277	.584	.765	.978	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	.134	.271	.569	.741	.941	1.53	2.13	2.78	3.76	4.60
5	.132	.267	.569	.727	.920	1.48	2.02	2.57	3.36	4.03
6	.131	.265	.563	.718	.906	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	.130	.263	.549	.711	.896	1.42	1.90	2.36	3.00	3.50
8	.130	.262	.546	.706	.889	1.40	1.86	2.31	2.90	3.36
9	.129	.261	.543	.703	.883	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	.129	.260	.542	.700	.879	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	.129	.260	.540	.697	.876	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	.128	.259	.539	.695	.873	1.36	1.78	2.18	2.68	3.06
13	.128	.259	.538	.694	.870	1.35	1.77	2.16	2.65	3.01
14	.128	.258	.537	.692	.868	1.34	1.76	2.14	2.62	2.98
15	.128	.258	.536	.691	.866	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95
16	.128	.258	.535	.690	.865	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
17	.128	.257	.534	.689	.863	1.33	1.74	2.11	2.57	2.90
18	.127	.257	.534	.688	.862	1.33	1.73	2.10	2.55	2.88
19	.127	.257	.533	.688	.861	1.33	1.73	2.09	2.54	2.86
20	.127	.257	.533	.687	.860	1.32	1.72	2.09	2.53	2.84
21	.127	.257	.532	.686	.859	1.32	1.72	2.08	2.52	2.83
22	.127	.256	.532	.686	.858	1.32	1.72	2.07	2.51	2.82
23	.127	.256	.532	.685	.858	1.32	1.71	2.07	2.50	2.81
24	.127	.256	.531	.685	.857	1.32	1.71	2.06	2.49	2.80
25	.127	.256	.531	.684	.856	1.32	1.71	2.06	2.48	2.79
26	.127	.256	.531	.684	.856	1.32	1.71	2.06	2.48	2.78
27	.127	.256	.531	.684	.855	1.31	1.70	2.05	2.47	2.77
28	.127	.256	.530	.683	.855	1.31	1.70	2.05	2.47	2.76
29	.127	.256	.530	.683	.854	1.31	1.70	2.04	2.46	2.76
30	.127	.256	.530	.683	.854	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
40	.126	.255	.529	.681	.851	1.30	1.68	2.02	2.42	2.70
60	.126	.254	.527	.679	.847	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66
120	.126	.254	.526	.677	.845	1.29	1.66	1.98	2.36	2.62
$\infty$	.126	.253	.524	.674	.842	1.28	1.645	1.96	2.33	2.58

Fuente: R.A. Fisher y F. Yates, *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, publicado por Longman Group Ltd., (previamente publicado por Oliver y Boyd, Edinburgh), con permiso de los autores y editores.

FIG. III.1

tp de la distribución t de student que se utilizó en el tratamiento estadístico de datos.

Los experimentos se repitieron 5 veces para el caso de la reacción de obtención del estearato de butilo y 4 veces para la obtención del diestearato del etilenglicol, de cada muestra analizada se hizo el tratamiento descrito y se obtuvo el intervalo al 99.5% de nivel de significancia (intervalo de seguridad).

No es posible hacer el intervalo al 100% ya que el valor aceptado ( $M$ ) tomaría valores desde  $-\infty$  a  $+\infty$  el tratamiento no nos diría nada acerca de los valores entre los cuales el resultado debe encontrarse.

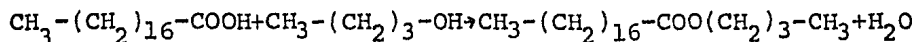
### III.2.- Caso del Estearato de Butilo

Esta reacción se estudió bajo las siguientes condiciones:

- a)  $T = 85^{\circ}\text{C}$  Catalizador Resina Amberlyst 15
- b)  $T = 100^{\circ}\text{C}$  Catalizador Resina Amberlyst 15
- c)  $T = 100^{\circ}\text{C}$  Catalizador Acido Paratoluensulfónico
- d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$  Sin catalizador
- e)  $T = 115^{\circ}\text{C}$  Catalizador Resina Amberlyst 15

la reacción fue:

Acido Esteárico+Alcohol n-butílico→Estearato de butilo+Agua



y las propiedades de los reactivos y productos se resumen en el cuadro siguiente:

<u>SUBSTANCIA</u>	<u>PM</u>	<u><math>\rho</math> (<math>\frac{g}{cm^3}</math>)</u>	<u>Teb (°C)</u>	<u>Tf (°C)</u>
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284.47	0.847	291	70
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74.12	0.81	117	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	340.57	0.855	220.25	27.5
$\text{H}_2\text{O}$	18.016	1	100	0

La reacción tiene una relación molar

1:1

se hicieron reaccionar:

0.40426 gmol de ácido esteárico con

0.40426 gmol de alcohol n-butílico

siendo así la cantidad de ácido:

1 gmol - 284.47 g

0.40426 gmol - 115 g de ácido esteárico

y la cantidad de alcohol n-butílico

1 gmol - 74.12 g

0.40426 gmol - 29.966 g de alcohol n-butílico

como la densidad del alcohol es:

$$\rho = 0.81 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

el volúmen fue de:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{29.966 \text{ g}}{0.81 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 36.99506 \text{ ml} = 37 \text{ ml.}$$

Entonces para cada corrida:

masa de ácido esteárico = 115 g

Volúmen de alcohol n-butílico = 37 ml

masa de catalizador = 4.5 g de resina Amberlyst 15 (esta cantidad es aproximadamente el 3% de la carga total del reactor).

para el caso del ácido paratoluensulfónico se usó el 1% de la carga total del reactor.

Los reactivos eran calentados a la temperatura de la reacción y mezclados al tiempo inicial ( $t=0$ ) cronometrándose durante 180 minutos y tomando muestras cada 15 minutos.

a) T = 85°C

Catalizador: Resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t	H+	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00265	.00253	.00278	.00251	.00271	.00264
15	.00188	.00196	.00194	.00206	.00213	.0020
30	.00176	.00190	.00202	.00190	.00193	.00190
45	.00181	.00187	.00188	.00197	.00186	.00188
60	.00174	.00181	.00180	.00187	.00175	.00179
75	.00174	.00168		.00181	.00166	.00172
90	.00166	.00164	.00181	.00174	.00162	.00169
105	.00165	.00161	.00175	.00166	.00157	.00165
120	.00159	.00161	.00166	.00160	.00149	.00159
135	.00162	.00151	.00164	.00160	.00146	.00157
150	.00148	.00146	.00166	.00151	.00139	.00150
165	.00146	.00137	.00155	.00149	.00135	.00144
180	.00142	.00142	.00153	.00137	.00133	.00141

CONVERSION     $X = \frac{N_o - N_t}{N_o}$

t	X	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0	0
15	.2873	.2249	.3028	.1783	.2136	.2413
30	.3337	.2491	.2728	.2412	.288	.2769
45	.3137	.2629	.3217	.2133	.3139	.2851
60	.34	.2837	.3533	.2552	.3527	.3170
75	.3435	.3356		.2762	.3883	.3359
90	.37	.3529	.3501	.3077	.4029	.3567
105	.3767	.3633	.3690	.3356	.42	.3729
120	.40	.3633	.4006	.3636	.4498	.3954
135	.3866	.4048	.41	.3601	.4595	.4042
150	.4397	.4221	.4037	.3986	.4854	.4299
165	.4465	.4584	.4416	.4055	.5016	.4507
180	.4631	.4394	.4479	.4510	.5080	.4619

Tratamiento Estadístico de datos:

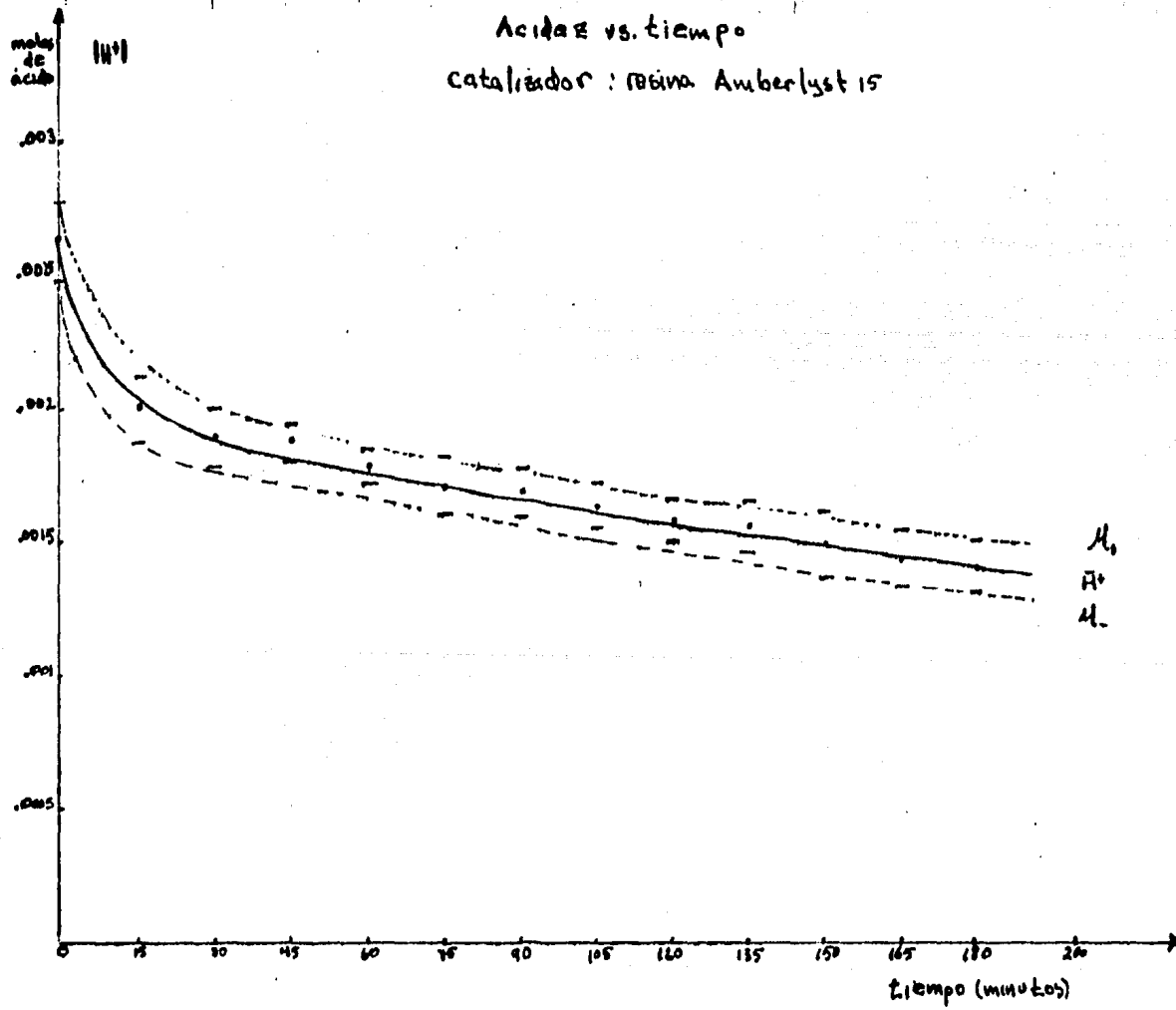
A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{\hat{\Delta} t_{.025}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00264	.000115	.00014	.00278	.00249
15	.002	.000099	.00012	.00212	.00187
30	.00190	.000093	.00011	.00202	.00179
45	.00188	.000058	.00007	.00195	.00181
60	.00179	.000049	.00006	.00186	.00173
75	.00172	.000069	.00011	.00183	.00161
90	.00169	.000077	.00009	.00179	.00160
105	.00165	.000068	.00008	.00173	.00156
120	.00159	.000063	.00007	.00167	.00151
135	.00157	.000077	.00009	.00166	.00147
150	.00150	.000097	.00012	.00162	.00138
165	.00144	.000084	.00010	.00155	.00134
180	.00141	.000075	.00009	.00151	.00132



Acidez vs. tiempo  
catalizador : resina Amberlyst 15

a) T=85°C

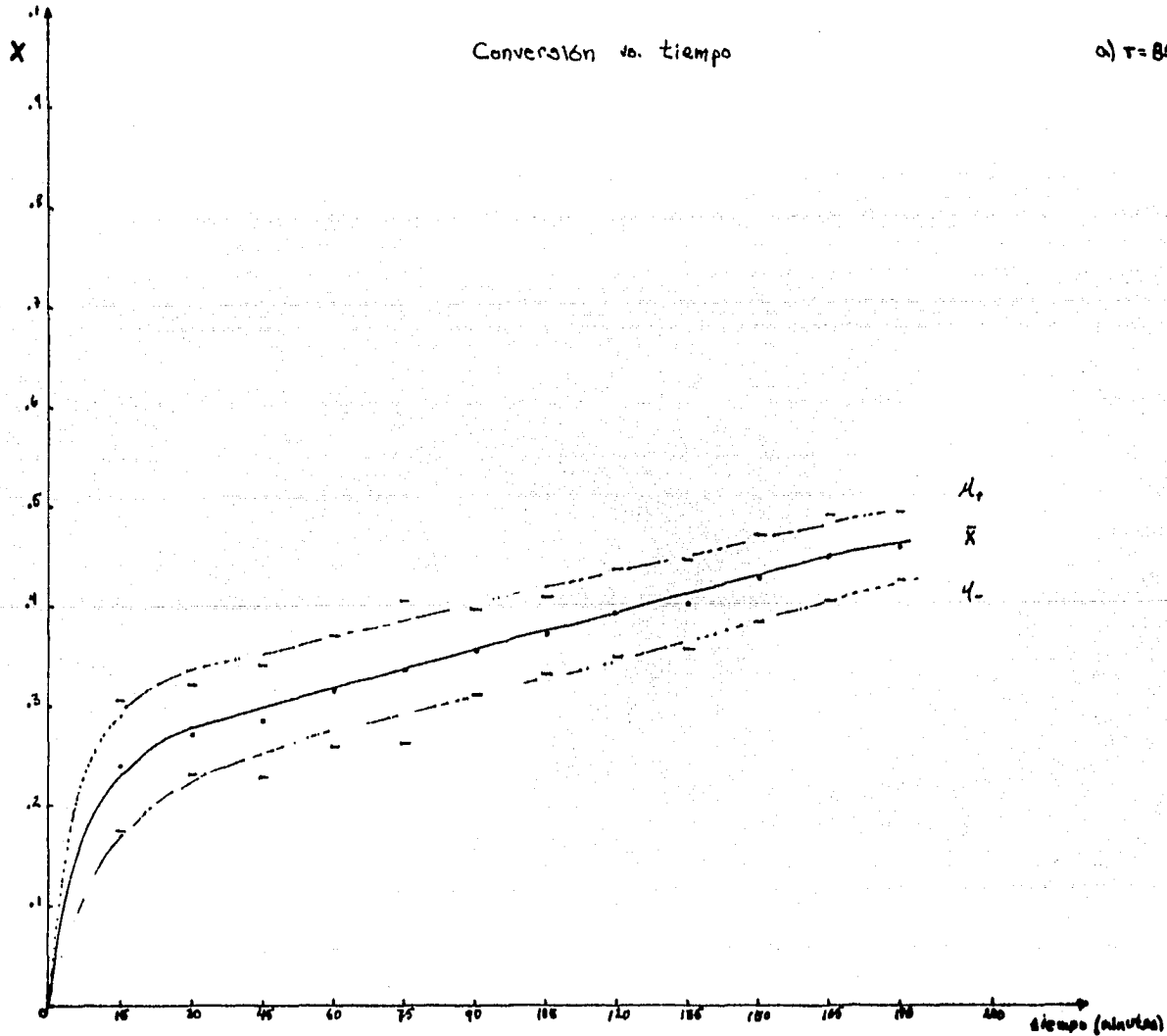


CONVERSION

t	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.2413	.05220	.0649	.3062	.1764
30	.2769	.03676	.04571	.3227	.2312
45	.2851	.04647	.05777	.3429	.2273
60	.3170	.04485	.05576	.3727	.2612
75	.3359	.04607	.07325	.4091	.2626
90	.3567	.03453	.04292	.3996	.3138
105	.3729	.03051	.03793	.4108	.3350
120	.3954	.03552	.04417	.4396	.3513
135	.4042	.03656	.04546	.4497	.3587
150	.4299	.035	.04351	.4734	.3864
165	.4507	.03459	.04301	.4937	.4077
180	.4619	.02716	.03376	.4957	.4281

Conversión vs. tiempo

a)  $T = 85^{\circ}\text{C}$



b) T = 100°C

Catalizador: Resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t(min)	H+	H+	H+	H+	H+	$\bar{H}^+$
0	.00256	.00239	.00246	.00266	.00266	.00255
15	.00201	.00197	.00185	.00190	.00203	.00195
30	.00188	.00171	.00168	.00174	.00183	.00177
45	.00173	.00152	.00152	.00162	.00171	.00162
60	.0016	.00145	.00142	.00149	.00161	.00151
75	.00143	.00141	.00129	.00141	.00157	.00133
90	.00134	.00130	.00119	.00130	.00150	.00133
105	.00128	.00122	.00115	.00124	.00138	.00125
120	.00119	.00119	.00107	.00116	.0013	.00118
135	.00117	.00109	.00098	.00107	.00117	.00104
150	.00108	.00102	.00087	.00107	.00117	.00104
165	.00112	.00108	.00087	.00101	.00116	.00105
180	.00111	.00094	.00085	.00101	.00105	.00099

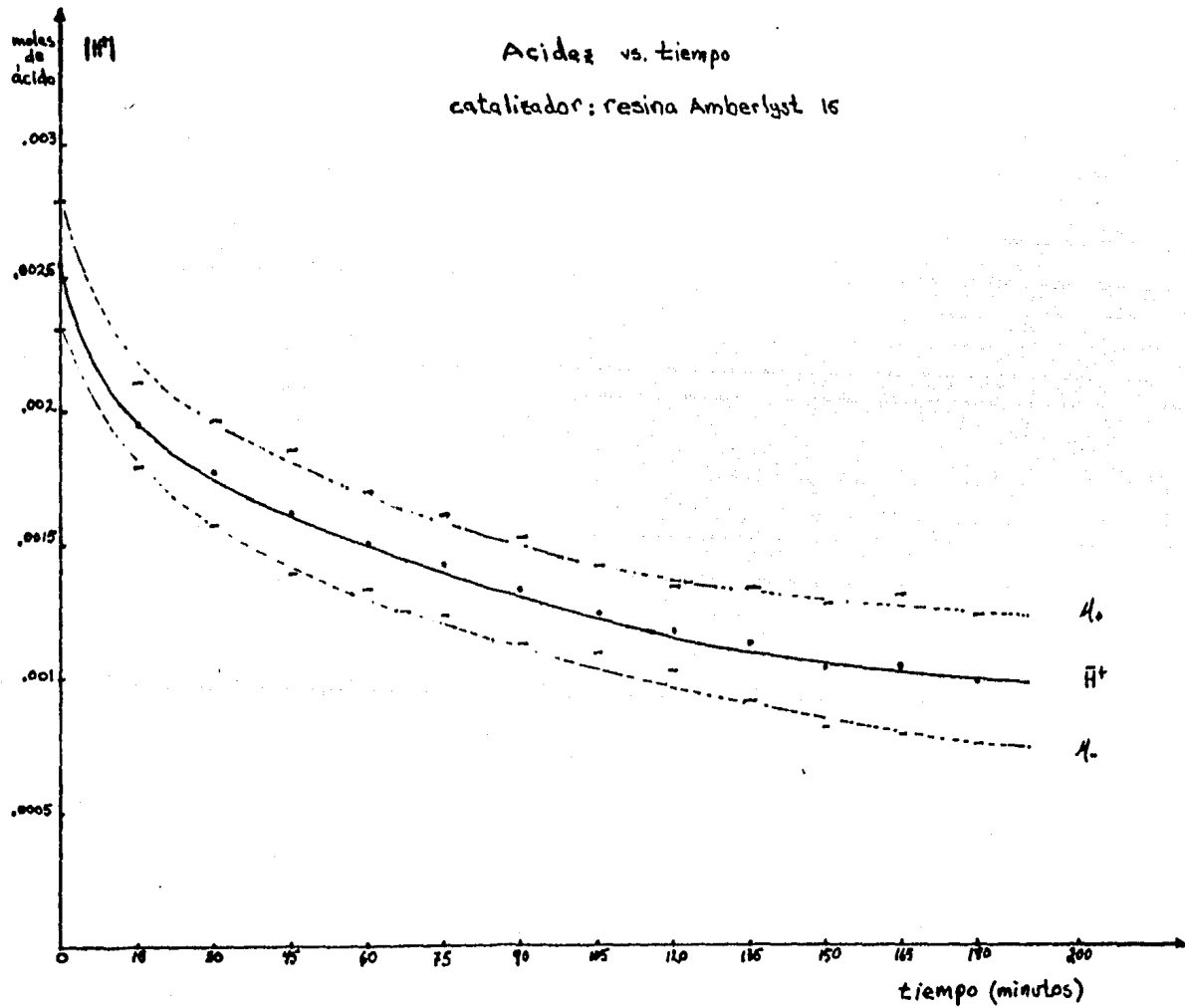
$$\text{CONVERSION } X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

t(min)	X	X	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0	0	0
15	.2157	.1758	.2464	.2838	.2376	.2318	.2318
30	.2636	.2056	.3143	.3432	.3102	.2874	.2874
45	.3253	.3626	.3821	.2894	.3564	.3632	.3632
60	.3732	.3919	.4214	.4389	.3927	.4036	.4036
75	.4417	.4102	.4750	.4686	.4092	.4409	.4409
90	.4760	.4542	.5142	.5115	.4356	.4783	.4783
105	.5	.4908	.5321	.5313	.4785	.5065	.5065
120	.5342	.5	.5643	.5610	.5115	.5342	.5342
135	.5410	.5421	.60	.5775	.4214	.5564	.5564
150	.5753	.5732	.6428	.5973	.5577	.5893	.5893
165	.5616	.5494	.6464	.6171	.5610	.5871	.5871
180	.5650	.6043	.6535	.6171	.6039	.6088	.6088

Tratamiento Estadístico de datos

A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{\hat{\Delta} t_{.025}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00255	.000193	.00024	.00279	.00230
15	.00195	.000126	.00015	.00211	.00179
30	.00177	.000160	.00019	.00197	.00157
45	.00162	.000182	.00022	.00185	.00139
60	.00151	.000147	.00018	.00170	.00133
75	.00142	.000153	.00019	.00161	.00123
90	.00133	.000163	.00020	.00153	.00112
105	.00125	.000133	.00016	.00142	.00109
120	.00118	.000129	.00016	.00134	.00102
135	.00113	.000173	.00021	.00134	.00091
150	.00104	.000188	.00023	.00128	.00081
165	.00105	.000207	.00025	.00131	.00079
180	.00099	.000196	.00024	.00124	.00075



CONVERSION

t	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.05} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.2318	.06556	.0815	.3134	.1503
30	.2874	.09424	.1171	.4046	.1703
45	.3632	.04446	.0552	.4184	.3079
60	.4036	.04142	.0515	.4551	.3521
75	.4409	.05047	.0627	.5037	.3782
90	.4783	.05109	.0635	.5418	.4148
105	.5065	.03598	.0447	.5513	.4618
120	.5342	.04883	.0607	.5949	.4735
135	.5564	.05249	.0652	.6217	.4911
150	.5893	.05988	.0744	.6637	.5148
165	.5871	.04233	.05263	.6397	.5345
180	.6088	.03174	.03947	.6483	.5693



c) T = 100°C

Catalizador: Acido Paratolvensulfónico

Cantidad: 1% de la carga total del reactor

masa ácido = 115 g (.40426 mol)

masa alcohol = 26.966 g (.40426 mol)

masa total = 115 g + 29.96 g = 114.96 g

masa catalizador = 114.96 X .01 = 1.1496 g

A C I D E Z

t(min)	H+	H+	H+	H+
0	.00261	.00266	.00272	.00266
15	.00079	.00089	.00076	.00081
30	.00055	.00065	.00060	.00060
45	.00046	.00052	.00056	.00051
60	.00043	.00052	.00057	.00050
75	.00040	.00048	.00057	.00048
90	.00038	.00049	.00056	.00048
105	.00039	.00049	.00058	.00048
120	.00040	.00048	.00058	.00048
135	.00040	.00050	.00058	.00049
150	.00042	.00046	.00058	.00049
165	.00041	.00049	.00059	.00050
180	.00041	.00047	.00059	.00049

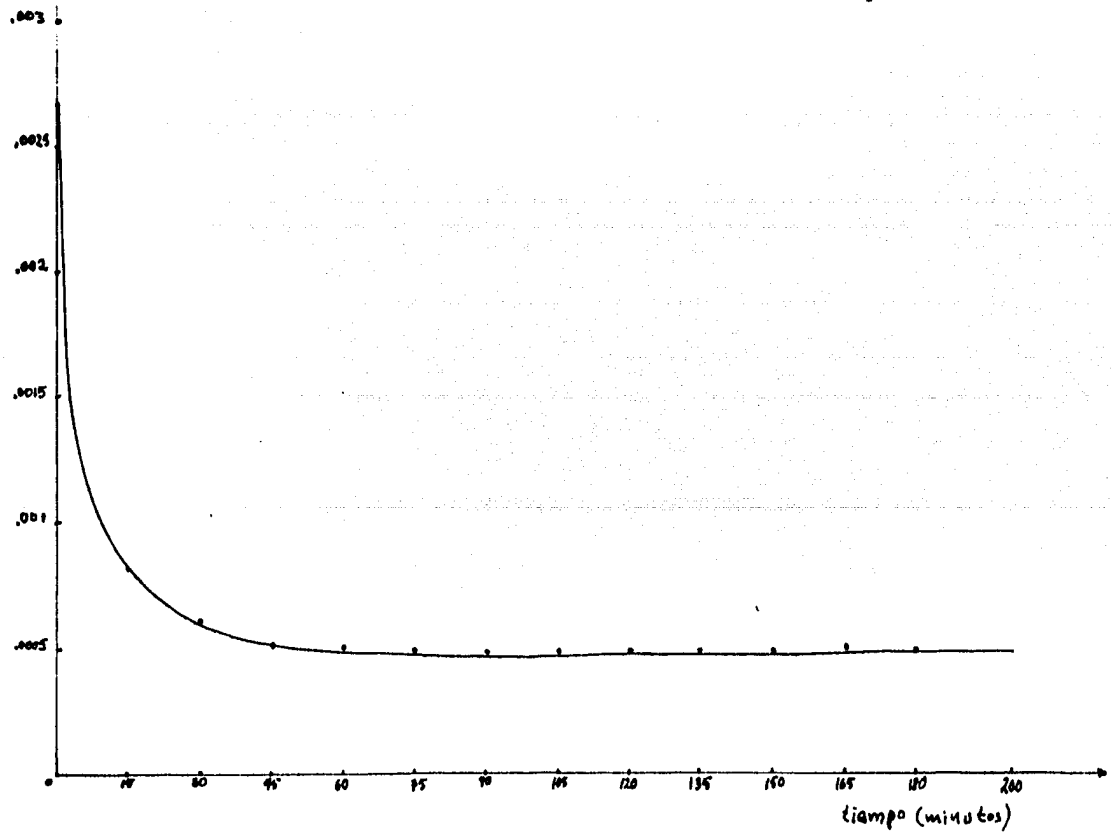
moles de ácido

(M<sup>+</sup>)

Acidez vs. tiempo  
catalizador: Acido ParaToluenSulfónico

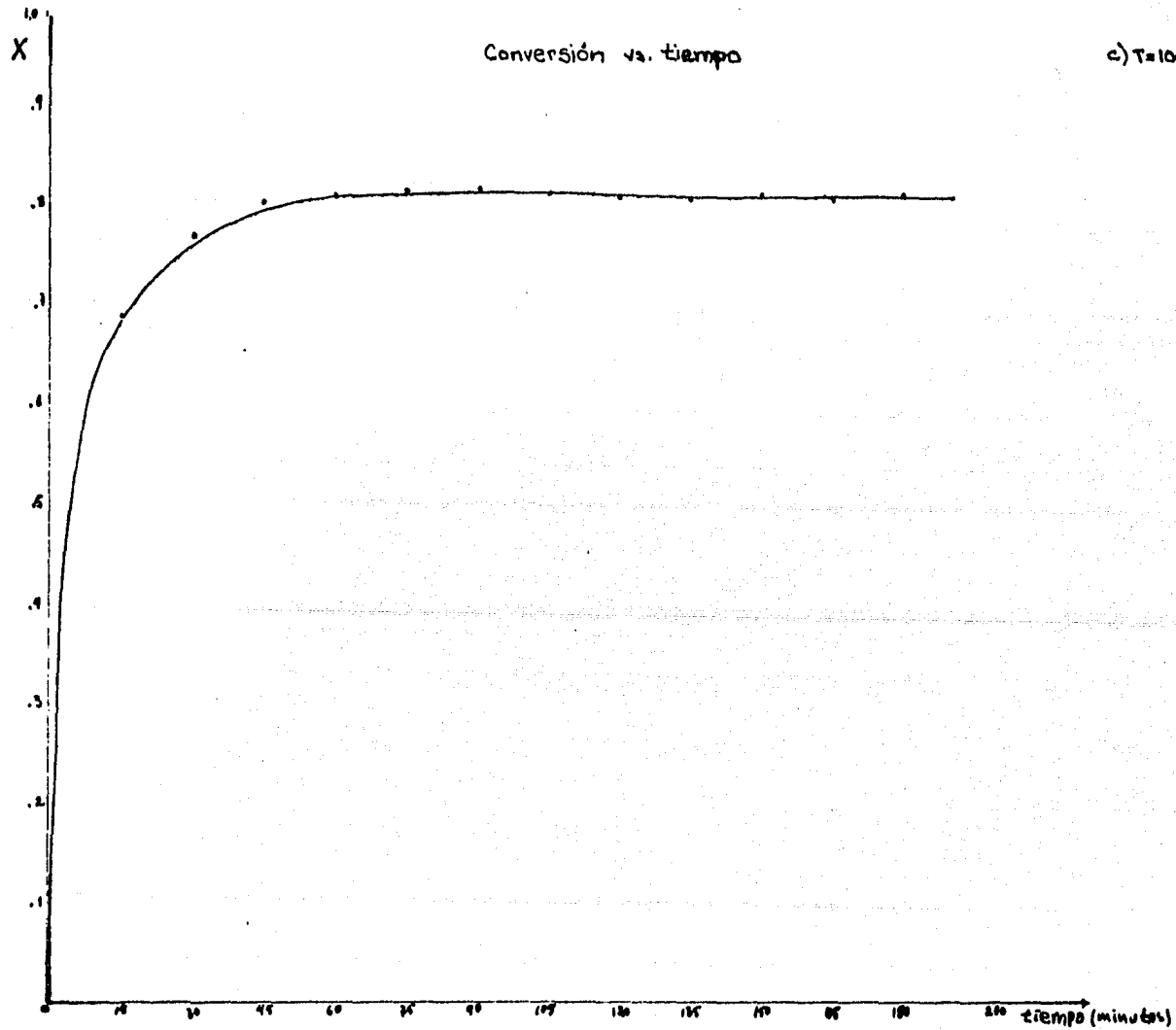


c) T=100°C



CONVERSION       $X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$

t(min)	X	X	X	X
0	0	0	0	0
15	.6880	.6633	.7193	.6902
30	.7886	.7524	.7774	.7728
45	.8221	.8019	.7935	.8059
60	.8355	.8118	.7903	.8125
75	.8456	.8184	.7903	.8181
90	.8523	.8151	.7935	.8203
105	.8490	.8151	.7870	.8170
120	.8456	.8118	.7870	.8148
135	.8456	.8118	.7854	.8143
150	.8389	.8250	.7838	.8159
165	.8423	.8127	.7822	.8124
180	.8423	.8217	.7822	.8154



d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$

SIN CATALIZADOR

A C I D E Z

$t$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\bar{\text{H}}^+$
0	.00255	.00252	.00270	.00254	.00258
15	.00197	.00195	.00215	.00208	.00204
30	.00238	.00196	.00209	.00209	.00213
45	.00205	.00207	.00206	.00204	.00206
60	.00199	.00194	.00204	.00203	.002
75	.00199	.002	.002	.00201	.002
90	.00195	.00199	.00199	.00200	.00198
105	.00198	.00196	.00197	.00206	.00199
120	.00188	.00202	.00197	.00195	.00195
135	.00183	.00191	.00196	.00196	.00189
150	.00188	.00198	.00199	.00194	.00195
165	.00182	.00194	.00195	.00191	.00191
180	.00180	.00199	.00196	.00193	.00192

CONVERSION

$$X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

t(min)	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0
15	.2268	.2230	.2045	.1827	.2092
30	.0687	.2195	.2272	.1792	.1736
45	.1958	.1777	.237	.1965	.2017
60	.2199	.2299	.2435	.2035	.2242
75	.2199	.2070	.2597	.2103	.2242
90	.2336	.2090	.2629	.2137	.2298
105	.2233	.2212	.2694	.1896	.2259
120	.2646	.1985	.2694	.2310	.2409
135	.2817	.2787	.2727	.2275	.2652
150	.2611	.2125	.2636	.2379	.2438
165	.2852	.2292	.2759	.2482	.2596
180	.2955	.2090	.2727	.2413	.2546

- 10 -

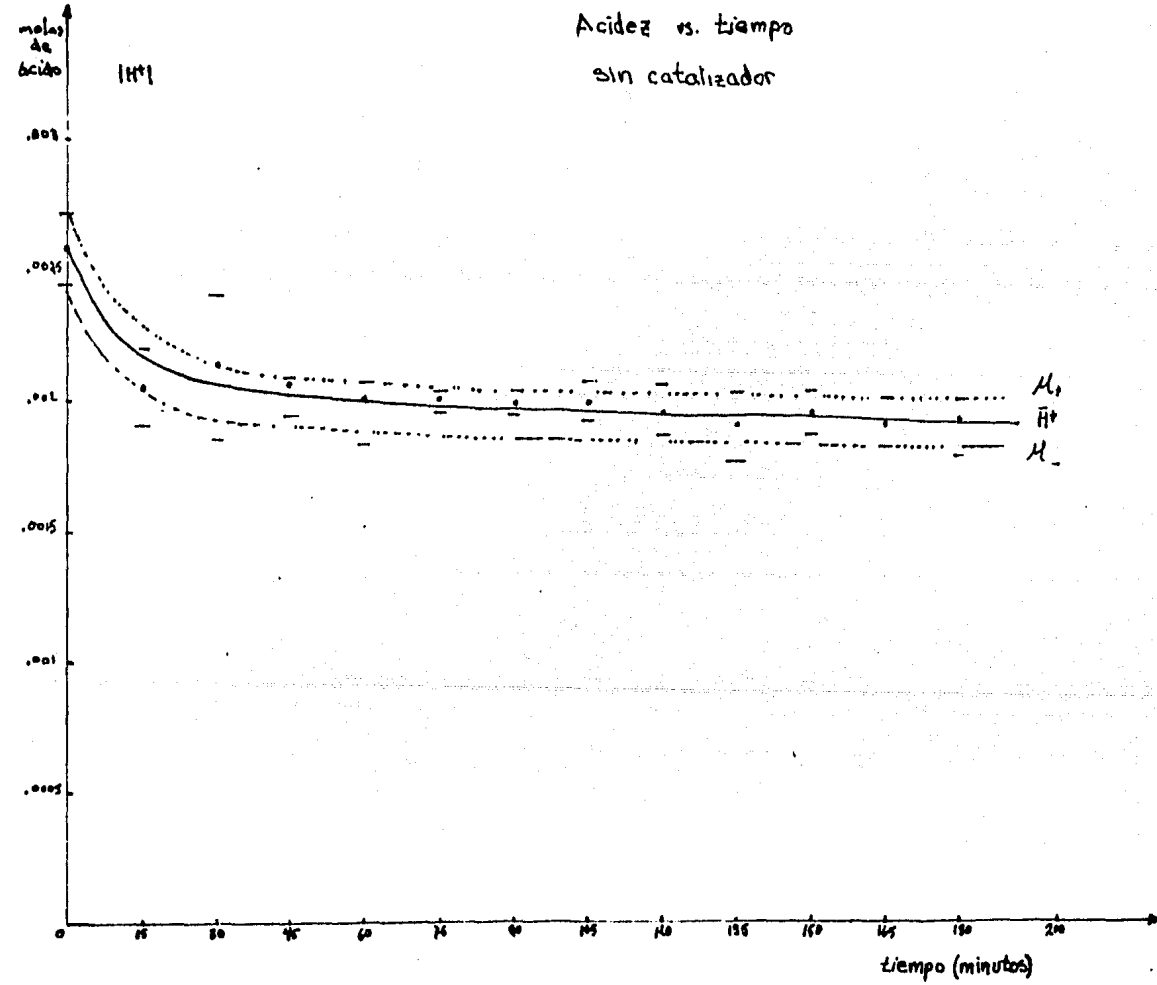
Tratamiento estadístico de datos

A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{0.05} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00258	.000083	.00013	.00271	.00245
15	.00204	.000091	.00014	.00218	.00189
30	.00213	.000175	.00027	.00241	.00185
45	.00206	.000011	.000018	.00207	.00204
60	.002	.000046	.000073	.00207	.00192
75	.002	.000007	.000011	.00201	.00199
90	.00198	.000019	.000030	.00201	.00195
105	.00199	.000045	.000072	.00207	.00192
120	.00195	.000058	.000093	.00205	.00186
135	.00189	.000081	.000129	.00202	.00176
150	.00195	.000048	.000076	.00202	.00187
165	.00191	.000058	.000093	.002	.00181
180	.00192	.000085	.000136	.00206	.00178

Acidez vs. tiempo  
sin catalizador

d)  $T=100^{\circ}\text{C}$



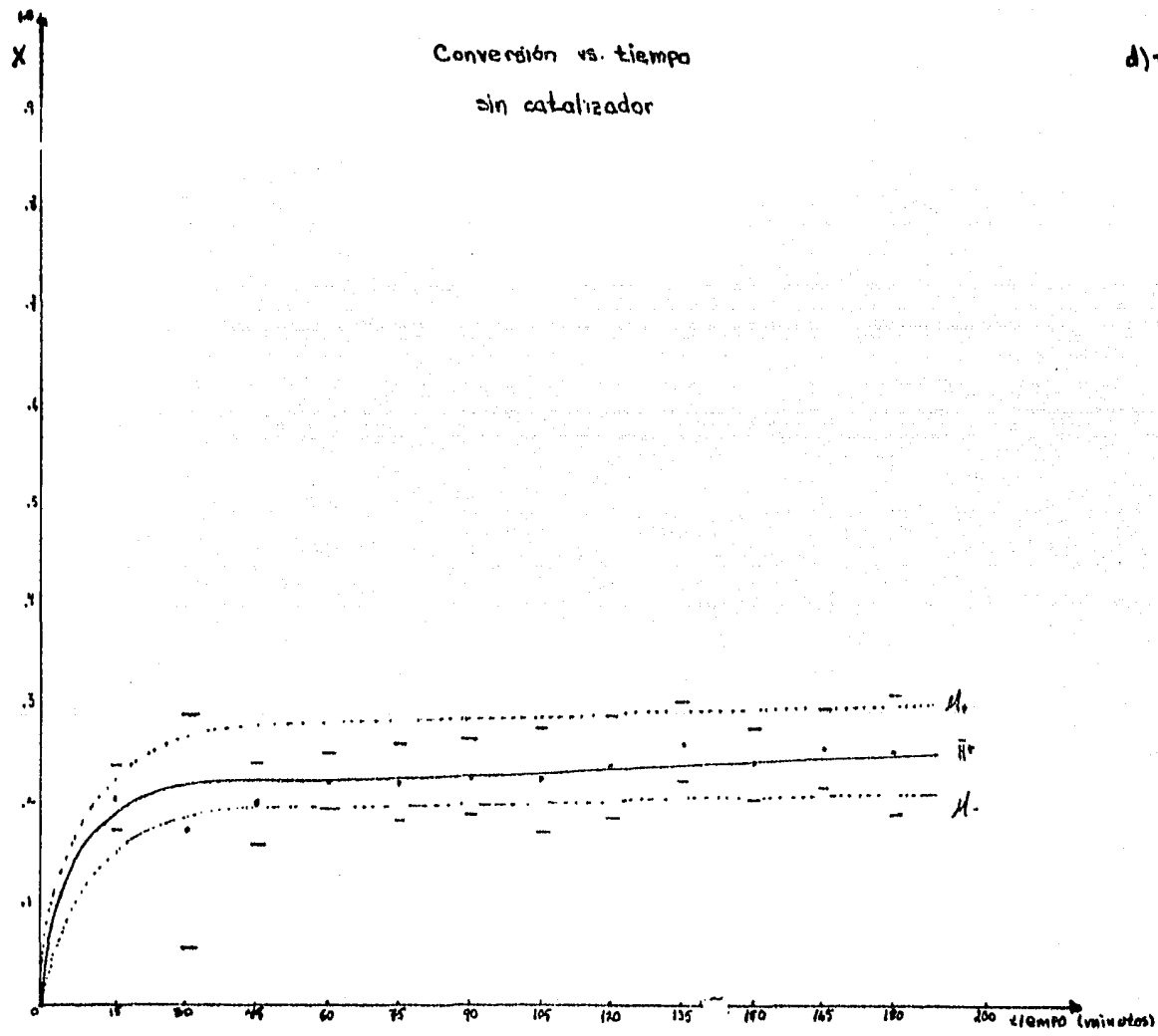


CONVERSION

$t$	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.2092	.02019	.0321	.2413	.1771
30	.1736	.07307	.1161	.2898	.0575
45	.2017	.02504	.0398	.2416	.1619
60	.2242	.01687	.02683	.2510	.1973
75	.2242	.02426	.03858	.2628	.1856
90	.2298	.02451	.03897	.2688	.1908
105	.2259	.03287	.05226	.2782	.1736
120	.2409	.03299	.0524	.2933	.1884
135	.2652	.02536	.04033	.3055	.2248
150	.2438	.02385	.0379	.2817	.2058
165	.2596	.02564	.0407	.3004	.2189
180	.2546	.03765	.0598	.3145	.1948

Conversión vs. tiempo  
sin catalizador

d)  $T=100^{\circ}\text{C}$



e) T = 115°C

Catalizador: Resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t(min.)	H+	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00272	.00280	.00237	.00257	.00255	.0026
15	.00212	.00190	.00181	.00185	.00192	.00192
30	.00189	.00160	.00157	.00148	.00168	.00164
45	.00171	.00134	.00141	.00129	.00152	.00145
60	.00152	.00117	.00122	.00110	.00143	.00129
75	.00135	.00103	.0012	.001	.00131	.00118
90	.00138	.00093	.00108	.00087	.00122	.00109
105	.00126	.00094	.00107	.00079	.00121	.00105
120	.00125	.00079	.00104	.00072	.00109	.00098
135	.00115	.00067	.00108	.00065	.00105	.00092
150	.00103	.00051	.00098	.00062	.00099	.00082
165	.00109	.00062	.00095	.00058	.00097	.00084
180	.00102	.00060	.00092	.00056	.00095	.00081

$$\text{CONVERSION } X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

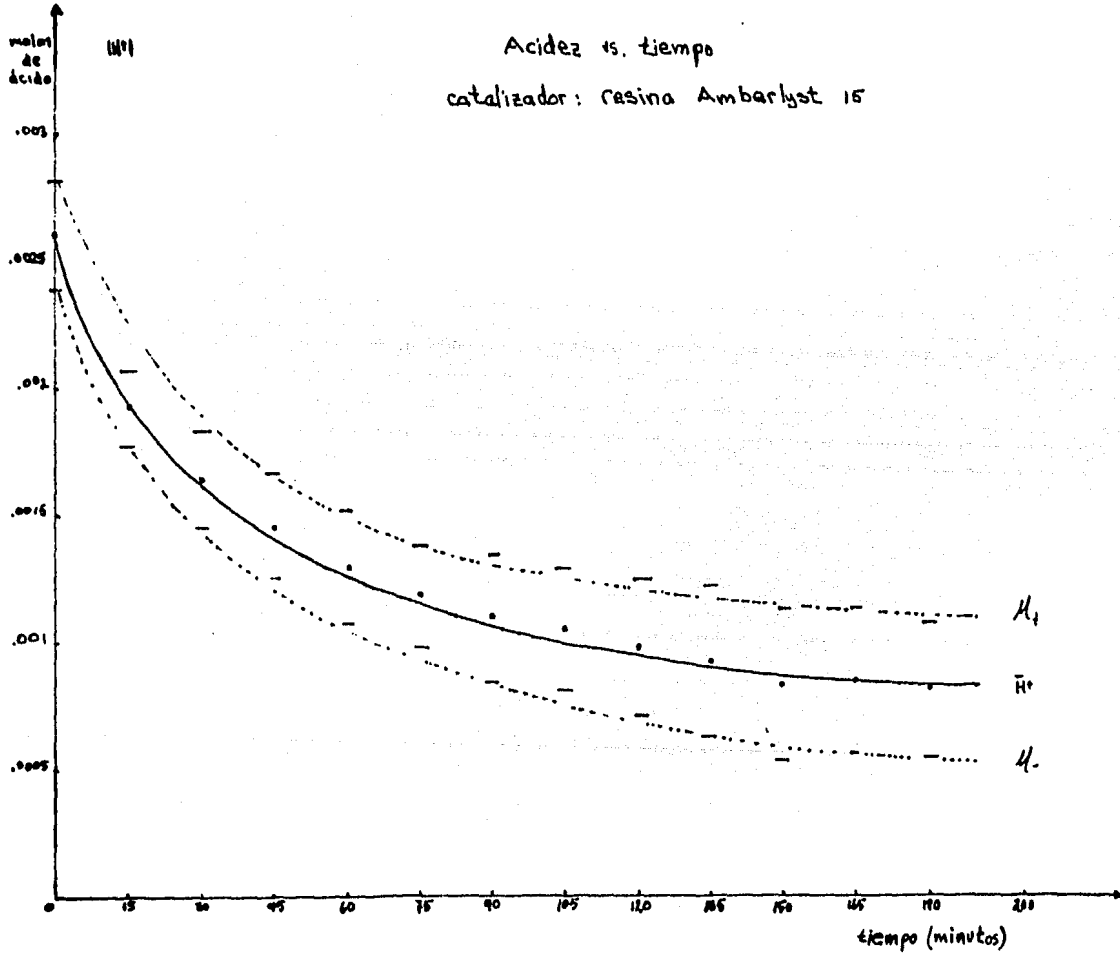
t(min.)	X	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0	0
15	.2205	.3197	.2324	.2798	.2475	.26
30	.3051	.4263	.3362	.4232	.3402	.3662
45	.3713	.5203	.4033	.4982	.4055	.4397
60	.4411	.5799	.4839	.5699	.4399	.5029
75	.5036	.63	.4936	.6109	.4845	.5445
90	.4926	.6677	.5443	.6587	.5224	.5771
105	.5367	.6645	.5485	.6928	.526	.5937
120	.5404	.7147	.5611	.7167	.5705	.6207
135	.5772	.7586	.5405	.7474	.5876	.6422
150	.6213	.8150	.5864	.7576	.6116	.6784
165	.5992	.7774	.5957	.7713	.6185	.6724
180	.625	.7837	.6106	.7815	.6253	.6852

1  
22  
1

A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00260	.000166	.00020	.00281	.00239
15	.00192	.000116	.00014	.00207	.00177
30	.00164	.000153	.00019	.00183	.00145
45	.00145	.000165	.00020	.00166	.00125
60	.00129	.000175	.00021	.00151	.00107
75	.00118	.000158	.00019	.00137	.00098
90	.00109	.000206	.00025	.00135	.00084
105	.00105	.000193	.00024	.00129	.00081
120	.00098	.000215	.00026	.00125	.00071
135	.00092	.000240	.00029	.00122	.00062
150	.00082	.000239	.00029	.00112	.00053
165	.00084	.000225	.00028	.00112	.00056
180	.00081	.000212	.00026	.00107	.00054

1  
CO  
1



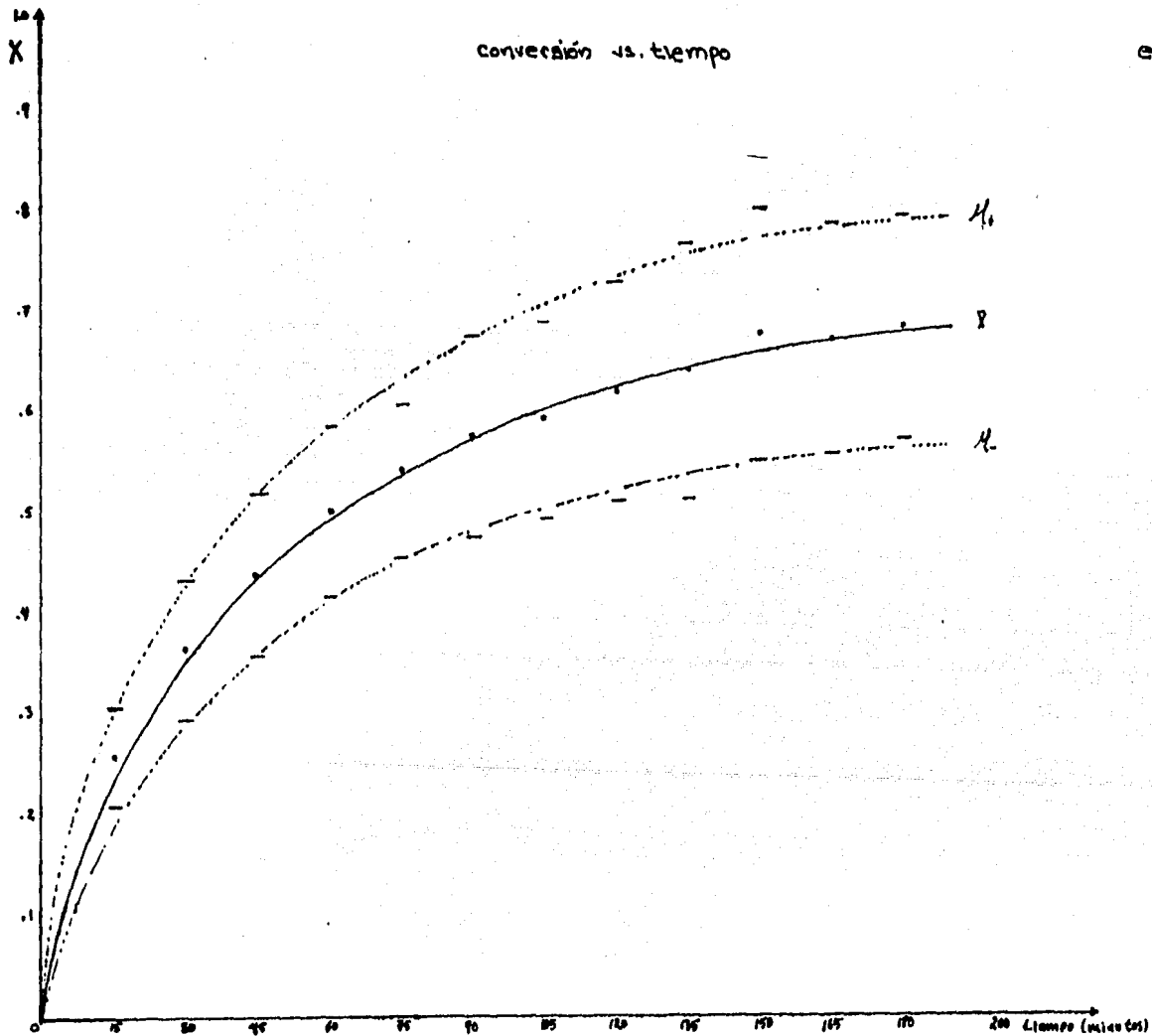
CONVERSION

t	$\bar{X}$	$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \Delta}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.26	.04009	.0498	.3098	.2101
30	.3662	.05514	.0685	.4347	.2976
45	.4397	.06539	.0813	.5210	.3584
60	.5029	.06812	.0846	.5876	.4183
75	.5445	.06995	.0869	.6115	.4576
90	.5771	.08071	.1003	.6775	.4768
105	.5937	.07860	.0977	.6914	.4960
120	.6207	.08741	.1086	.7294	.5120
135	.6422	.10268	.1276	.7699	.5146
150	.6784	.10138	.1260	.8044	.5523
165	.6724	.09346	.1161	.7886	.5562
180	.6852	.08908	.1107	.7960	.5745

1  
35  
1

conversión vs. tiempo

e)  $T=115^{\circ}\text{C}$

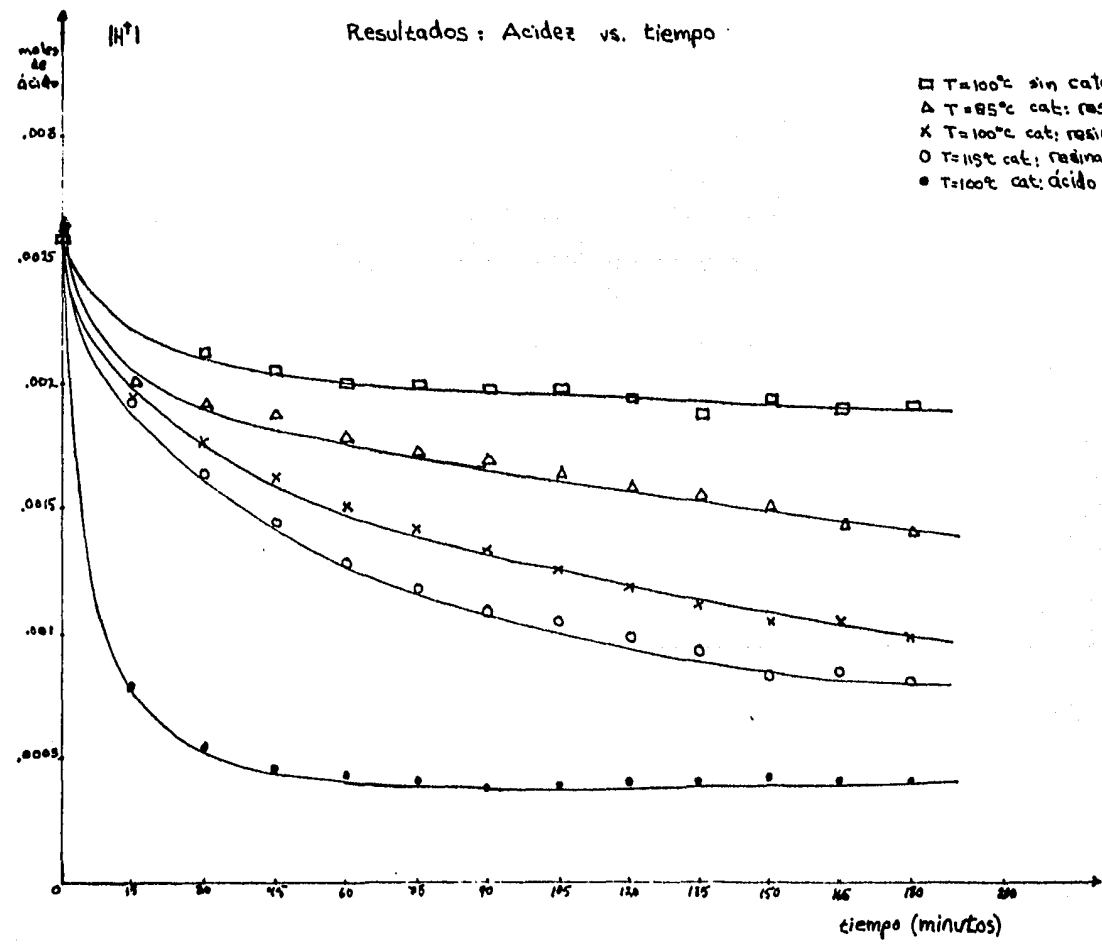




**CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES**

(Consumo de reactivos en función  
del tiempo)

Resultados: Acidez vs. tiempo



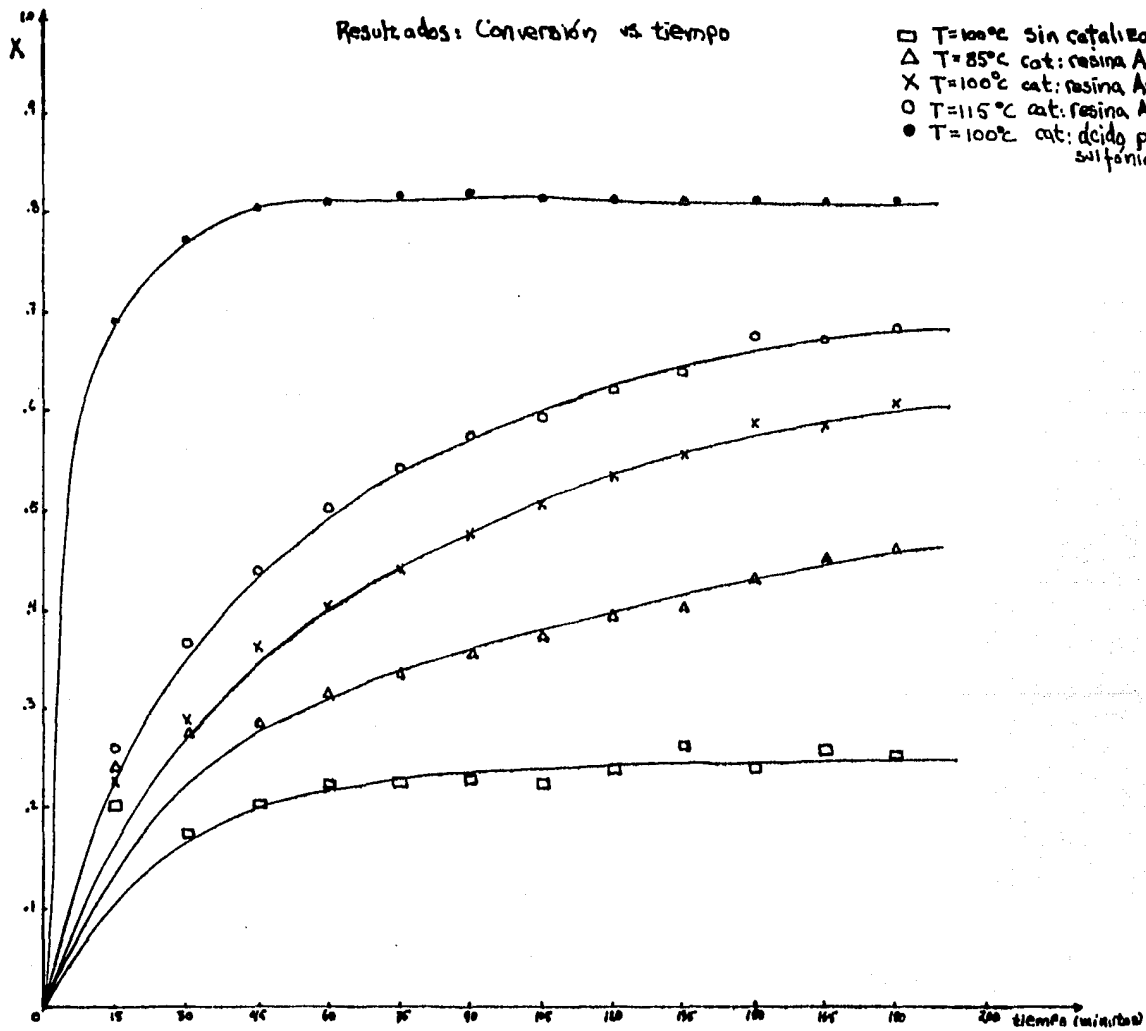
- T=100°C sin catalizador
- Δ T=85°C cat: resina Amberlyst 15
- X T=100°C cat: resina Amberlyst 15
- O T=115°C cat: resina Amberlyst 15
- T=100°C cat: ácido para-toluensulfónico

CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

(Aparición de productos en función del  
tiempo)

Resultados: Conversión vs tiempo

- T=100°C sin catalizador
- △ T=85°C cat: resina Amberlyst 15
- X T=100°C cat: resina Amberlyst 15
- T=115°C cat: resina Amberlyst 15
- T=100°C cat: ácido para-toluen-sulfónico



### III.2.1 Establecimiento de las condiciones de operación del proceso.

Una vez que se comprobó que la reacción se llevaba a -- efecto catalizada con la resina Amberlyst 15 y que la - conversión se veía aumentada con un incremento de temperatura, se procedió a buscar las condiciones tales que se obtuviera la mejor conversión posible y poder propo- ner el uso de este catalizador como vía para la produc- ción de ésteres. Como se trata de una reacción reversi- ble, la dificultad estriba en desplazar el equilibrio - a productos, ésto se logró poniendo en exceso uno de -- los reactivos y eliminando del seno de la reacción uno de los productos, (en este caso, agua).

El reactor utilizado para este proceso fué el descrito en el Capítulo II e ilustrado en la figura II.1.2.

Después de practicar la reacción en diversas condiciones se encontraron las siguientes:

- a) Temperatura de reacción: 135°C
- b) 0.2 moles de exceso de alcohol n-butílico con respec- to al ácido esteárico  
(Reacción 1.2:1 alcohol: ácido).
- c) masa de catalizador: 3.1% de la carga total del reac- tor (misma proporción utilizada en los experimentos anteriores)

d) Burbujear Nitrógeno con el fin de disolver el agua - y poder arrastrarla fuera del reactor, contribuyendo así al desplazamiento del equilibrio de la reacción y abatiendo el punto de vaporización.

El proceso así diseñado se llevó de la forma siguiente:

Reacción: Acido Esteárico + Alcohol n-butílico → Estearato de butilo + agua

Reactivos: con la proporción ya mencionada se cargaron las siguientes cantidades:

moles de ácido = 3.5153

moles de alcohol n-butílico = 4.2183

PM ácido = 284.47

PM alcohol = 74.12

masa de ácido = 1000 gramos

masa de alcohol = 312.6656 gramos

Volumen =  $\frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{312.6656 \text{ g}}{0.81 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 386 \text{ ml}$

Volumen de alcohol n-butílico = 386 ml

Catalizador: Resina Amberlyst 15

Proporción: 3.1043% de la carga total del reactor

Carga al reactor = 1000 g + 312.6656 g = 1312.66 g

masa de resina = 1312.66 X .031043 = 40.7489 g

Catalizador = 40.75 g de resina

## RESULTADOS

Experimento No. 78 (e. 78)

### Gravimetría

No. de muestra	Masa de frasco de muestra	Masa de frasco + 1 ml- de muestra	Masa de muestra	Tiempo Horas	Volumen KOH para neutralizar (ml)	gramos - de acido contenidos en - la muestra	moles de acido de la muestra	Conversión X
0	9.6821	10.4940	.8119	0	38.75	.8325	.0029264	0
1	9.8489	10.6228	.7739	1.11	7.85	.1675	.0005888	.79879
2	9.5433	10.3556	.8123	2.00	4.55	.095	.0003339	.8859
3	9.7634	10.5467	.7833	3.00	4.4	.0925	.0003251	.8889
4	9.7159	10.5193	.8034	4.6	2.9	.06	.00021091	.92793

Nota 1.- El burbujeo de nitrógeno se efectuó a partir de las 2 horas de iniciado el proceso

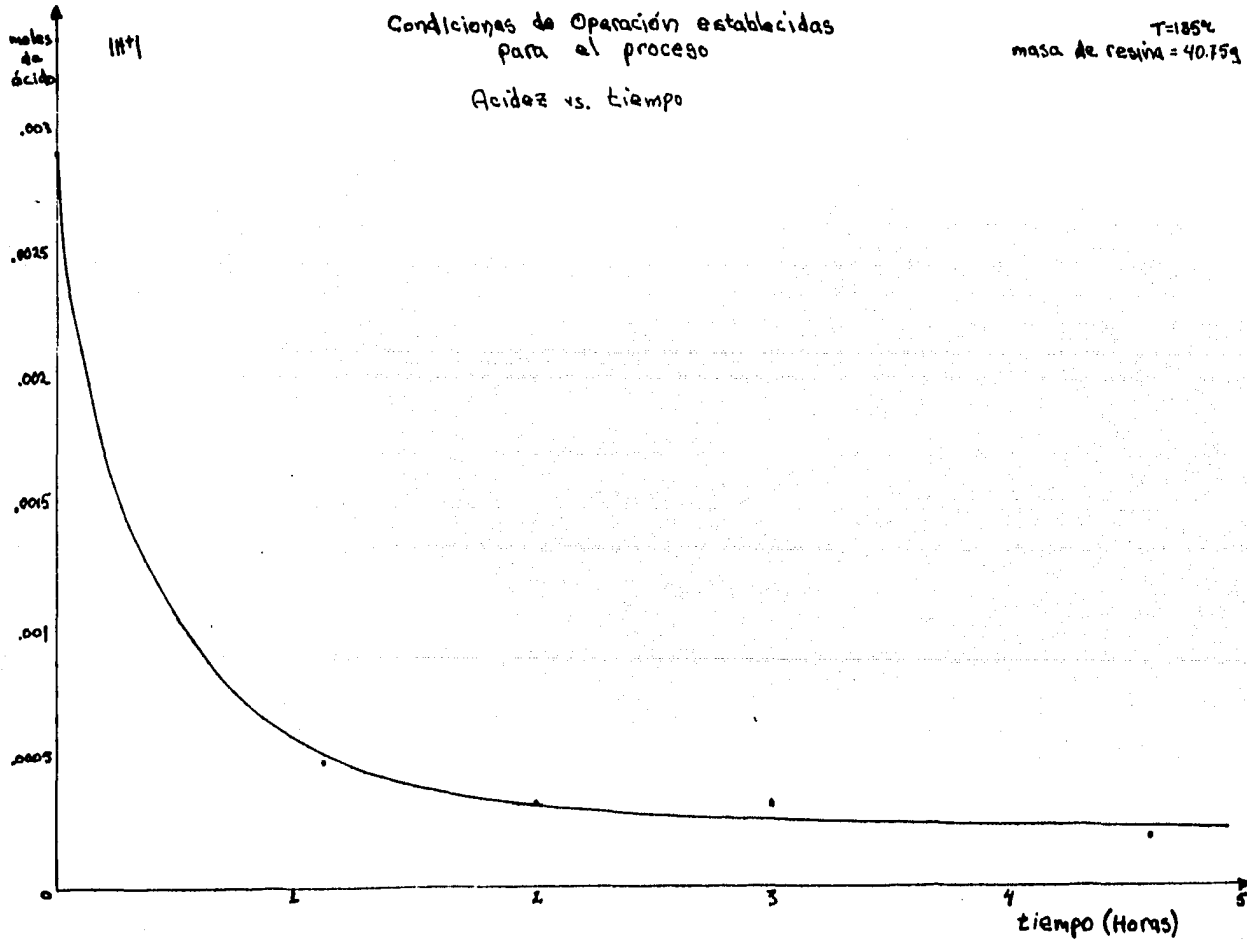
Nota 2.- Se agregaron 10 ml. más de alcohol cuando el experimento tenía un tiempo de 1.666 horas

El resultado de la conversión a productos de la optimización se muestra en la gráfica III.2.1.

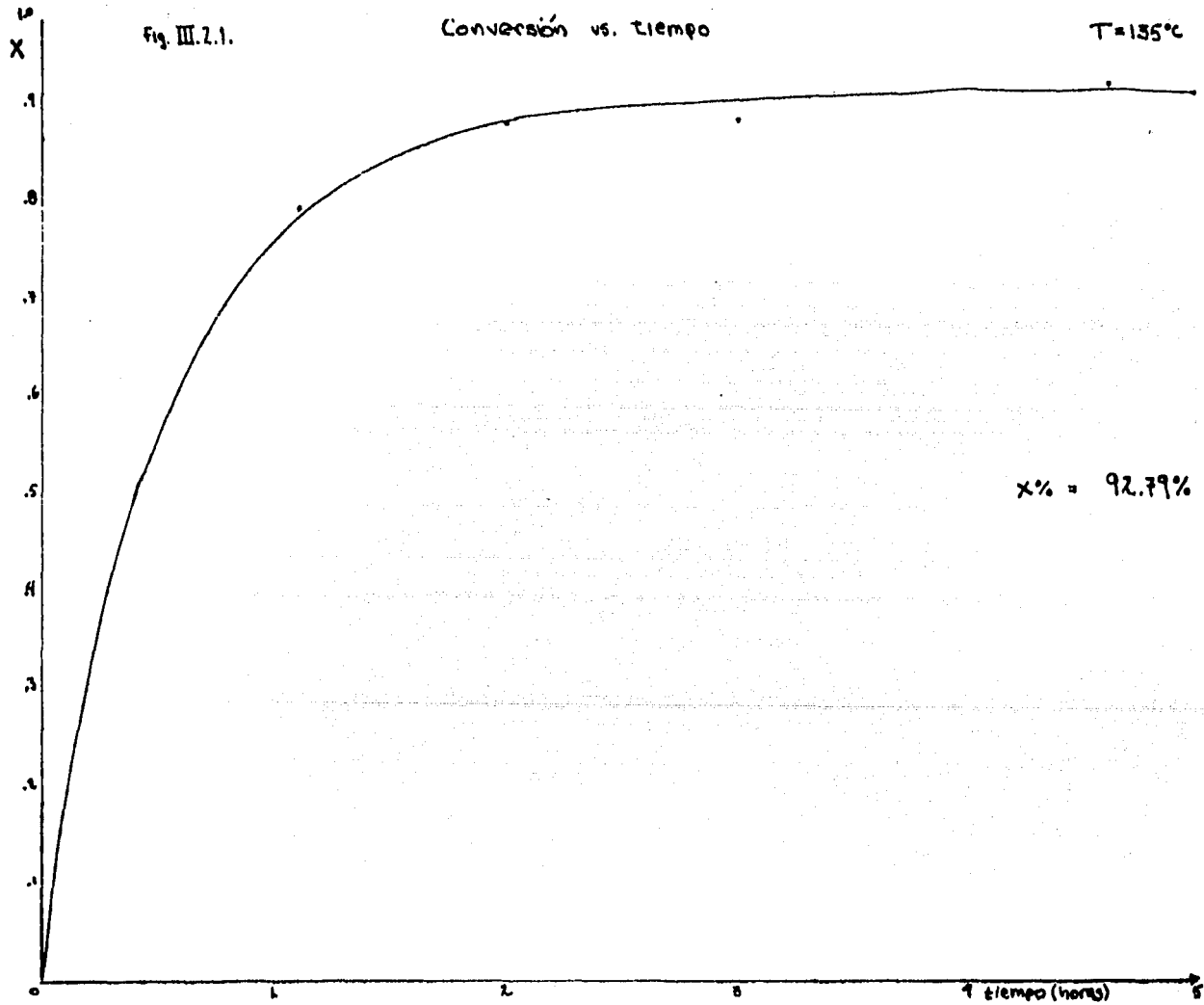
Condiciones de Operación establecidas  
para el proceso

$T=185^{\circ}\text{C}$   
masa de resina = 40.75g

Acidez vs. Tiempo







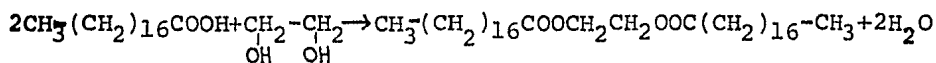
### III.3 Caso del Diestearato de Etilenglicol

La reacción se estudió bajo las siguientes condiciones:

- a) T = 85°C catalizador: resina Amberlyst 15
- b) T = 100°C catalizador: resina Amberlyst 15
- c) T = 100°C catalizador: ácido Paratoluensulfónico
- d) T = 100°C reacción sin catalizador
- e) T = 115°C catalizador: resina Amberlyst 15

la reacción:

Acido Esteárico + Etilenglicol Diestearato de Etilengli  
col + Agua



las propiedades de los reactivos y productos se resumen en el cuadro siguiente:

SUBSTANCIA	PM	$\rho$ ( $\frac{g}{ml}$ )	$T_{eb}$ (°C)	$T_f$ (°C)
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	284.47	.847	291	70°C
$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\   \quad   \\ OH \quad OH \end{array}$	62.07	1.113	197.4	
$CH_3(CH_2)_{16}COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_{16}CH_3$	594			
$H_2O$	18.016	1.0	100	0

Se hicieron reaccionar:

.40426 gmol de ácido esteárico con .40426 gmol de etilenglicol.

La reacción tiene una relación estequiométrica 2:1 por tanto se puso un exceso de etilenglicol con el fin de observar si había una mayor eficiencia en la reacción.

1 gmol - 62.07 g de etilenglicol

.40426 gmol - 25.09 g de etilenglicol

la densidad  $\rho = 1.113 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$  por tanto el volúmen

$$V = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{25.09 \text{ g}}{1.113 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 22.5426 \text{ ml} = 22.55 \text{ ml}$$

V = 22.55 ml

y la cantidad de ácido esteárico:

1 gmol - 284.47 g de ácido

.40426 gmol - 115 g de ácido

Entonces para cada corrida se cargaban al reactor las cantidades siguientes:

ácido esteárico = 115 g

volúmen de etilenglicol = 22.55 ml

masa de catalizador (Amberlyst 15) = 4.5 g

Esta cantidad de catalizador representa aproximadamente el 3% de la carga total del reactor.

Para el caso del ácido paratoluensulfónico se usó el 1% de la carga total del reactor.

Los reactivos eran calentados a la temperatura de reacción y mezclados al tiempo inicial ( $t=0$ ) cronometrándose durante 180 minutos y tomando muestras cada 15 minutos.

Los resultados son los siguientes:

a) T = 85°C

Catalizador Resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t(min.)	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00241	.00246	.00251	.00255	.00248
15	.00213	.0022	.00227	.00217	.00219
30	.00215	.00213	.00227	.00219	.00218
45	.00217	.00221	.00231	.00216	.00221
60	.00203	.00218	.00224	.00215	.00215
75	.00203	.00212	.00209	.00213	.00209
90	.00200	.00209	.00184	.00208	.002
105	.00210	.00199	.00204	.00199	.00203
120	.00191	.00197	.00201	.00199	.00197
135	.00184	.00194	.00195	.00185	.00189
150	.00184	.00187	.00188	.00188	.00187
165	.00175	.00192	.00184	.00182	.00183
180	.00169	.00177	.00175	.00178	.00175

CONVERSION     $X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$

t(min).	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0
15	.1157	.1035	.0944	.1477	.1153
30	.1084	.1321	.0965	.1408	.1195
45	.1011	.1	.0783	.1546	.1085
60	.1557	.1107	.1049	.158	.1323
75	.1594	.1357	.1678	.1649	.1569
90	.1703	.15	.2657	.1855	.1929
105	.1266	.1892	.1853	.22	.1803
120	.2074	.1964	.1992	.2216	.2062
135	.2358	.2114	.2238	.2749	.2364
150	.2358	.2392	.2482	.2646	.2469
165	.2722	.2178	.2657	.2852	.2602
180	.2976	.2785	.3	.3024	.2948

Tratamiento estadístico de datos

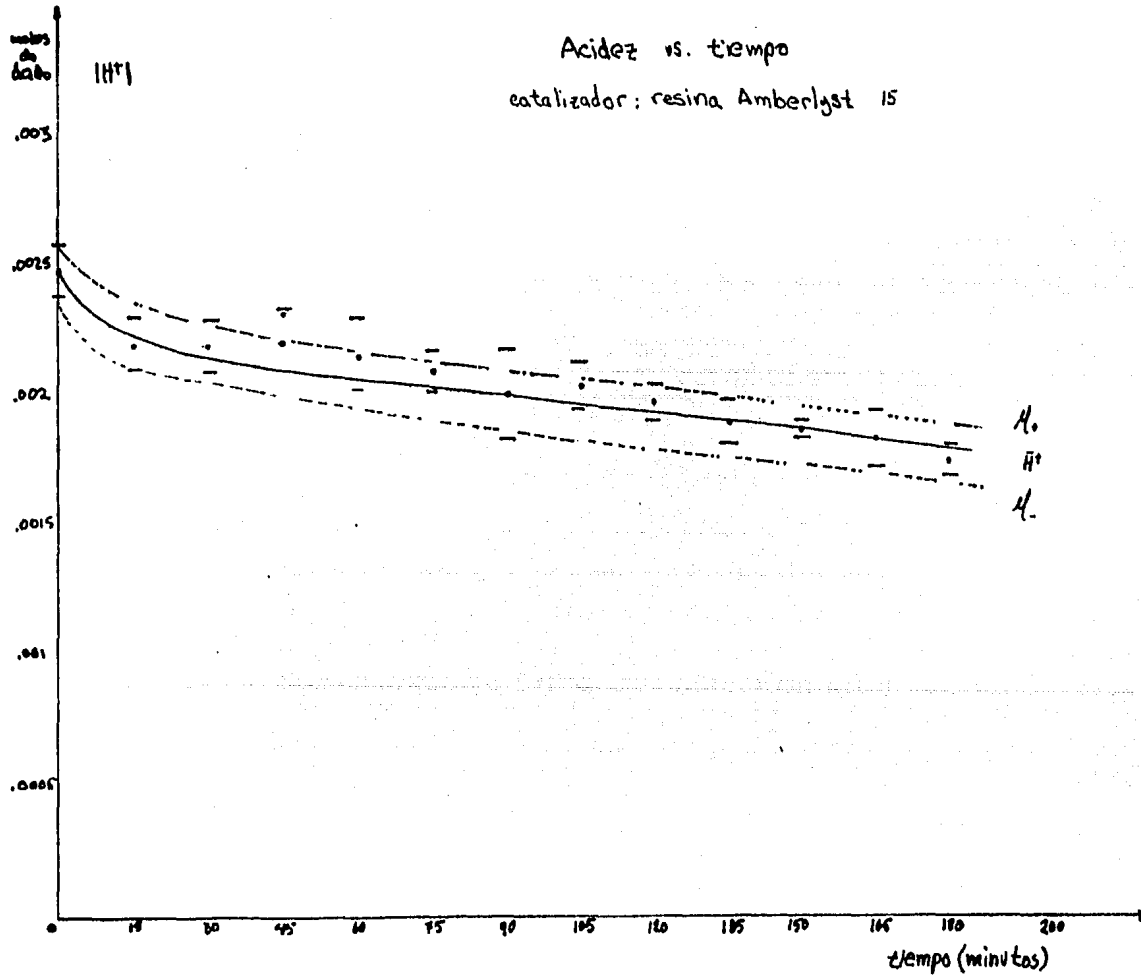
A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{A=1}^n (H_A^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00248	.000061	.000098	.00258	.00238
15	.00219	.000058	.000093	.00229	.00210
30	.00218	.000060	.000095	.00228	.00209
45	.00221	.000070	.00011	.00232	.00210
60	.00215	.000088	.00014	.00229	.00201
75	.00209	.000047	.000076	.00217	.00201
90	.002	.000114	.00018	.00218	.00182
105	.00203	.000054	.000086	.00212	.00195
120	.00197	.000042	.000067	.00204	.00190
135	.00189	.000055	.000088	.00198	.00180
150	.00187	.000018	.000039	.00190	.00184
165	.00183	.000068	.00010	.00194	.00172
180	.00175	.000039	.000063	.00181	.00169



Acidez vs. tiempo  
catalizador: resina Amberlyst 15

a)  $T = 85^{\circ}\text{C}$

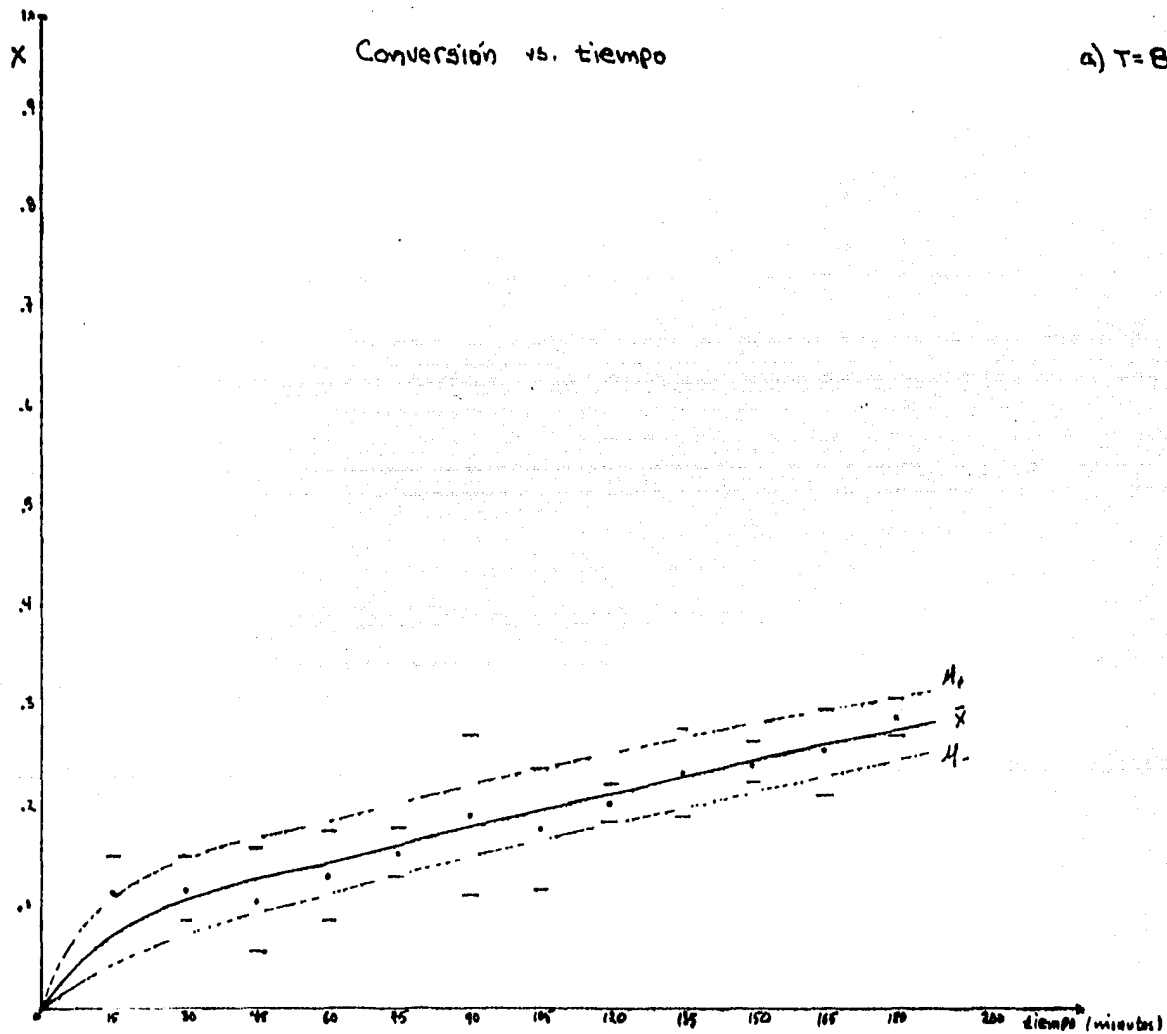


CONVERSION

$t$	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.1153	.02329	.0370	.1524	.0783
30	.1195	.02056	.0326	.1521	.0868
45	.1085	.03247	.0516	.1601	.0568
60	.1323	.02843	.0452	.1775	.0871
75	.1569	.14587	.0231	.1801	.1337
90	.1929	.05069	.0805	.2735	.1123
105	.1803	.03898	.06198	.2423	.1183
120	.2062	.0113	.0179	.2241	.1882
135	.2364	.02747	.0436	.2801	.1928
150	.2469	.01285	.0204	.2674	.2265
165	.2602	.29401	.0467	.307	.2135
180	.2948	.01101	.0175	.3123	.2773

Conversión vs. tiempo

a)  $T = 85^{\circ}\text{C}$



b) T = 100°C

Catalizador Resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t(min).	H+	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00253	.00248	.00253	.00261	.00261	.00255
15	.00222	.00219	.00219	.00217	.00208	.00217
30	.00215	.00209	.00208		.00201	.00208
45	.00208	.00197	.00195	.00199	.00184	.00197
60	.00195	.00181	.00187		.00174	.00184
75	.00186	.00181	.00174	.00175	.00155	.00174
90	.00178	.00161	.00161		.00141	.00160
105	.00155	.00149	.00146	.00162	.00130	.00148
120	.00141	.00129	.00139	.00145	.00118	.00121
135	.00132	.00116	.00130	.00120	.00104	.00121
150	.00118	.00108	.00122	.00108	.00098	.00111
165	.00105	.00096	.00110	.00101	.00087	.001
180	.00098	.00084	.00101	.00092	.00086	.00092

CONVERSION

$$X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

t(min).	X	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0	0
15	.1245	.1194	.1319	.1683	.2047	.1498
30	.1522	.1589	.1770		.2315	.1799
45	.18	.2049	.2257	.2357	.2953	.2283
60	.2283	.2720	.2604		.3356	.2741
75	.2664	.2720	.3090	.3266	.4060	.3160
90	.2975	.3498	.3611		.4597	.3670
105	.3875	.3992	.4201	.3771	.5033	.4174
120	.4429	.4805	.4479	.4410	.5469	.4718
135	.4775	.53	.4826	.5387	.6	.5257
150	.5328	.5653	.5173	.5825	.6242	.5644
165	.5847	.6112	.5625	.6128	.6678	.6078
180	.6124	.6607	.5972	.6448	.6711	.6372

Tratamiento estadístico de datos

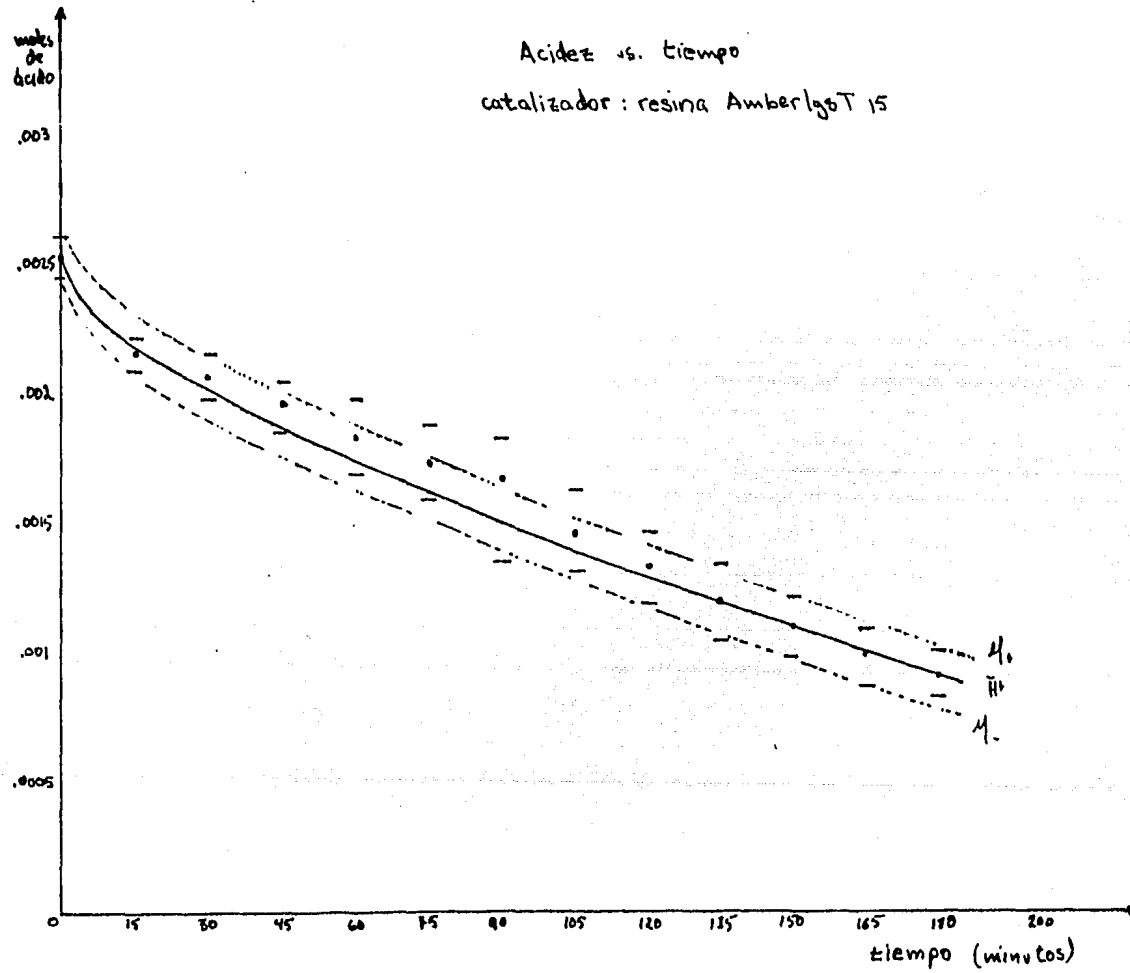
A C I D E Z

t	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00255	.000055	.000069	.00262	.00248
15	.00127	.000053	.000066	.00223	.00210
30	.00208	.000057	.000091	.00217	.00199
45	.00197	.000085	.0001	.00207	.00186
60	.00184	.000093	.00014	.00199	.00169
75	.00174	.000116	.00014	.00189	.00160
90	.00160	.000151	.00024	.00184	.00136
105	.00148	.000121	.00015	.00163	.00133
120	.00134	.00011	.00013	.00148	.00121
135	.00121	.00011	.00014	.00135	.00106
150	.00111	.000093	.00011	.00122	.00099
165	.001	.00009	.00011	.00111	.00088
180	.00092	.000075	.000094	.00102	.00083

Acidez vs. tiempo

b) T=100°C

catalizador: resina Amberlyst 15



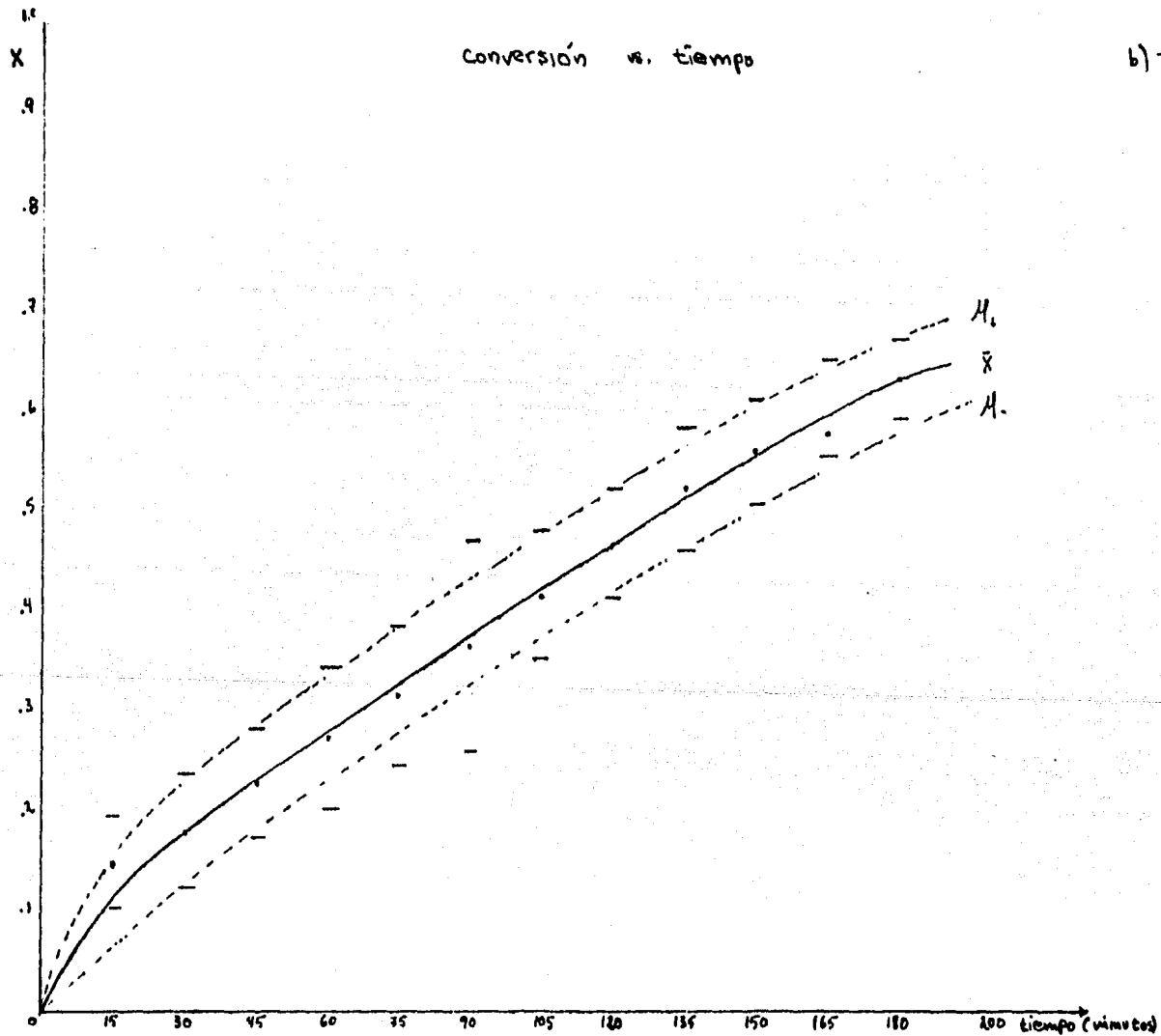
CONVERSION

t	$\bar{x}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.05} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.1498	.03618	.0449	.1947	.1048
30	.1799	.03594	.0571	.2371	.1228
45	.2283	.04309	.0535	.2819	.1747
60	.2741	.04496	.0714	.3456	.2026
75	.3160	.05624	.0699	.3859	.2461
90	.3670	.06769	.1076	.4746	.2594
105	.4174	.0506	.0269	.4804	.3545
120	.4817	.04493	.0558	.5277	.4160
135	.5257	.04971	.0618	.5875	.4639
150	.5644	.04215	.0524	.6168	.512
165	.6078	.03943	.049	.6568	.5588
180	.6372	.03153	.0392	.6764	.598



conversión vs. tiempo

b)  $T = 100^{\circ}\text{C}$



c) T = 100°C

Catalizador: Acido Paratoluensulfónico

cantidad: 1% de la carga total del reactor

masa ácido esteárico = 115 g (.40426 gmol)

masa etilenglicol = 25.09 g  $\rho=1.113 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{25.09 \text{ g}}{1.113 \text{ g/ml}} = 22.55 \text{ ml}$$

masa de catalizador: 115 g + 25.09 g = 140.09 g

140.09 + .01 = 1.4009 g de ácido paratoluensulfónico

A C I D E Z

t(min).	H+	H+	H+	H+
0	.00245	.00247	.00248	.0024
15	.00124	.00116	.00086	.00109
30	.00099	.0007	.00045	.00071
45	.00087	.00043	.00036	.00055
60	.00083	.00037	.00036	.00052
75	.00079	.00035	.00033	.00042
90	.00072	.00031	.0003	.00044
105	.00078	.00031	.0003	.00046
120	.00076	.00029	.00027	.00044
135	.00074	.00027	.00026	.00042
150	.00071	.00026	.00025	.00041
165	.0007	.00026	.00025	.0004
180	.0007	.00025	.00022	.00039

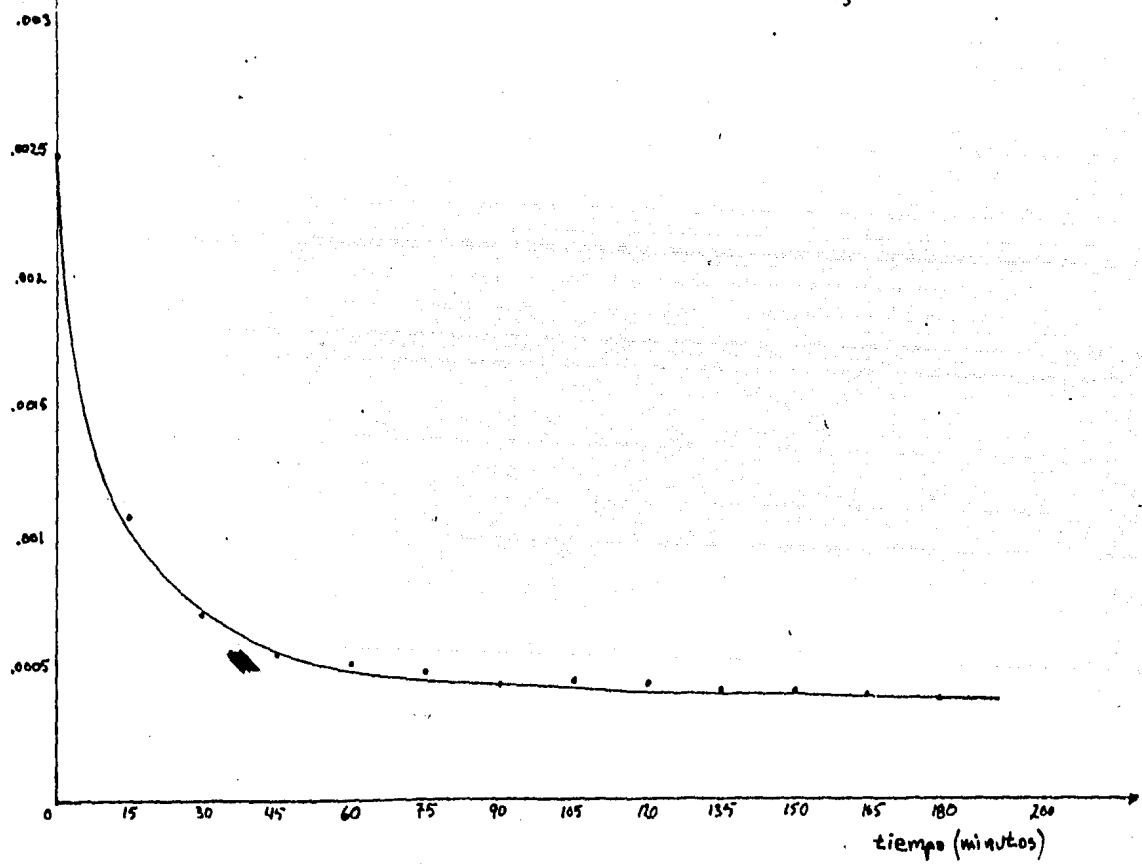
mols de ácido

1141

Acidez vs. tiempo  
catalizador: ácido para toluensulfónico



c) T=100°C

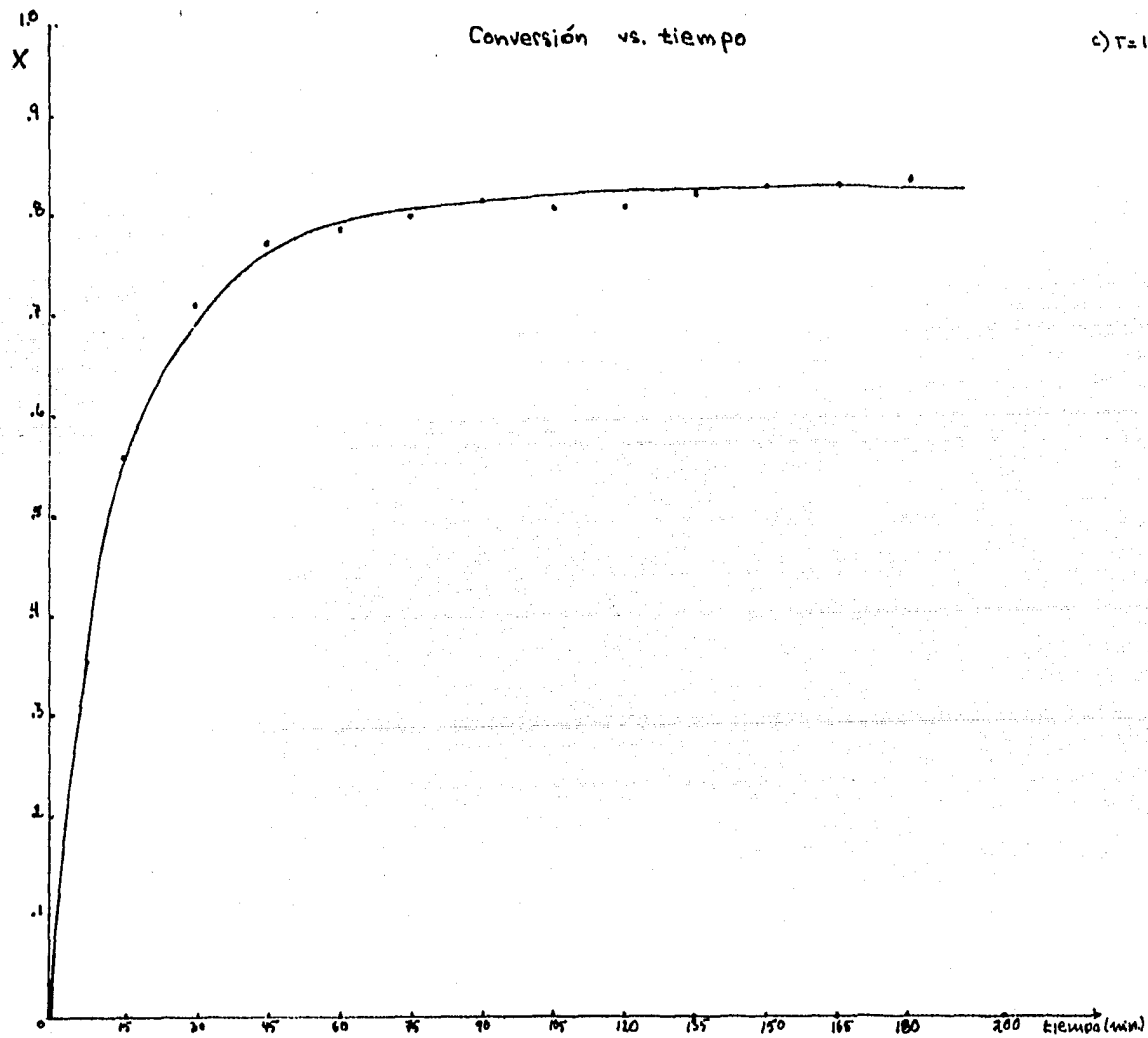


$$\text{CONVERSION } X = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{\text{moles producidos}}{\text{moles iniciales}}$$

t(min).	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0
15	.491	.5283	.662	.5604
30	.5949	.7163	.8206	.7106
45	.6451	.8262	.8551	.7754
60	.6594	.8475	.8586	.7885
75	.6774	.8581	.8689	.8014
90	.7060	.8723	.8793	.8192
105	.681	.8687	.8813	.8103
120	.6881	.8829	.8931	.8123
135	.6953	.89	.8965	.8272
150	.7096	.8936	.9	.8344
165	.7132	.8936	.8983	.835
180	.7132	.8971	.91	.8401

Conversión vs. tiempo

c)  $T = 100^{\circ}\text{C}$



d) T = 100°C

Catalizador: Ninguno

A C I D E Z

t(min).	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00265	.00262	.00254	.00258	.0026
15	.00232	.00218	.00225	.00214	.00222
30	.00231	.00218	.00219	.00210	.0022
45	.00224	.00214	.00217	.00206	.00215
60	.00226	.00127	.00215	.00211	.00217
75		.00217	.00216	.00298	.00213
90	.00221	.00212	.00214	.00199	.00211
105	.00218	.00211	.00213	.00204	.00212
120	.0021	.0021	.00218	.002	.00209
135	.00215	.00205	.00213	.00196	.00207
150	.00214	.0021	.00211	.00197	.00208
165	.00205	.00203	.00210	.00201	.00205
180	.0021	.00201	.00203	.00193	.00202

CONVERSION     $X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$

t (min)	X	X	X	X	$\bar{X}$
0	0	0	0	0	0
15	.1258	.1688	.1137	.1683	.1442
30	.1291	.1672	.1379	.1851	.1548
45	.1556	.1822	.1482	.1986	.1711
60	.1457	.1738	.1551	.1818	.1641
75		.1738	.1516	.1919	.1724
90	.1655	.1906	.1586	.2289	.1859
105	.1755	.1956	.1620	.2087	.1854
120	.2086	.2	.1413	.2222	.1930
135	.1887	.2173	.1637	.2373	.2018
150	.1920	.2	.1706	.2356	.1995
165	.2251	.2240	.1724	.2188	.2101
180	.2086	.2341	.2034	.2491	.2238

Tratamiento estadístico de datos

t (min)	A C I D E Z		$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
	$\bar{H}^+$					
0	.00260	.000046	.00007	.00267	.00252	
15	.00222	.000076	.00012	.00234	.00210	
30	.0022	.000084	.00013	.00233	.00206	
45	.00125	.00007	.00011	.00226	.00204	
60	.00127	.000065	.0001	.00228	.00207	
75	.00213					
90	.00211	.000093	.00014	.00226	.00197	
105	.00212	.000059	.000095	.00221	.00202	
120	.00209	.000073	.00011	.00221	.00198	
135	.00207	.000082	.00013	.0022	.00194	
150	.00208	.000074	.00011	.0022	.00196	
165	.00205	.000091	.000062	.00211	.00199	
180	.00202	.000066	.00010	.00212	.00191	



moles  
de  
ácido

1H71

Acidez vs. tiempo

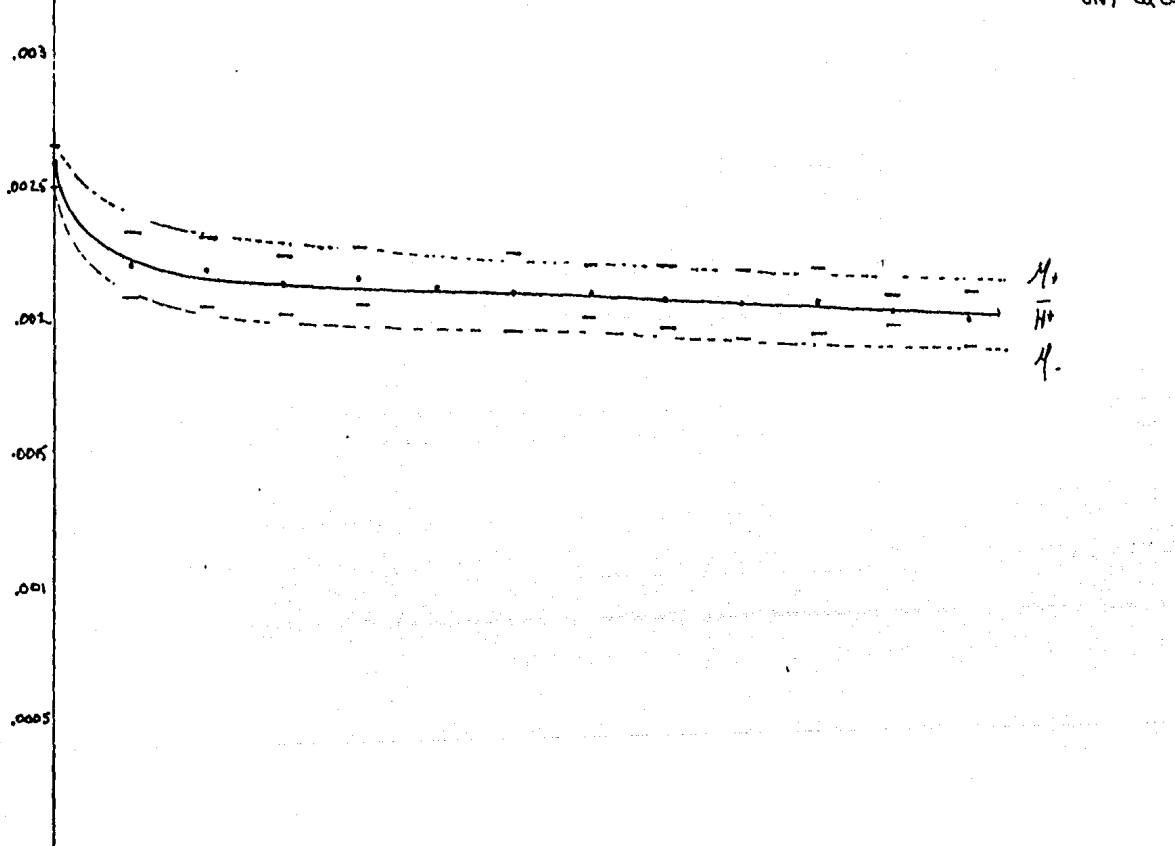
d)  $T = 100^{\circ}\text{C}$   
sin catalizador

.003  
.0025  
.002  
.0015  
.001  
.0005  
0

0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150 165 180 200

M<sub>1</sub>  
M<sub>2</sub>  
M<sub>3</sub>

tiempo (minutos)



CONVERSION

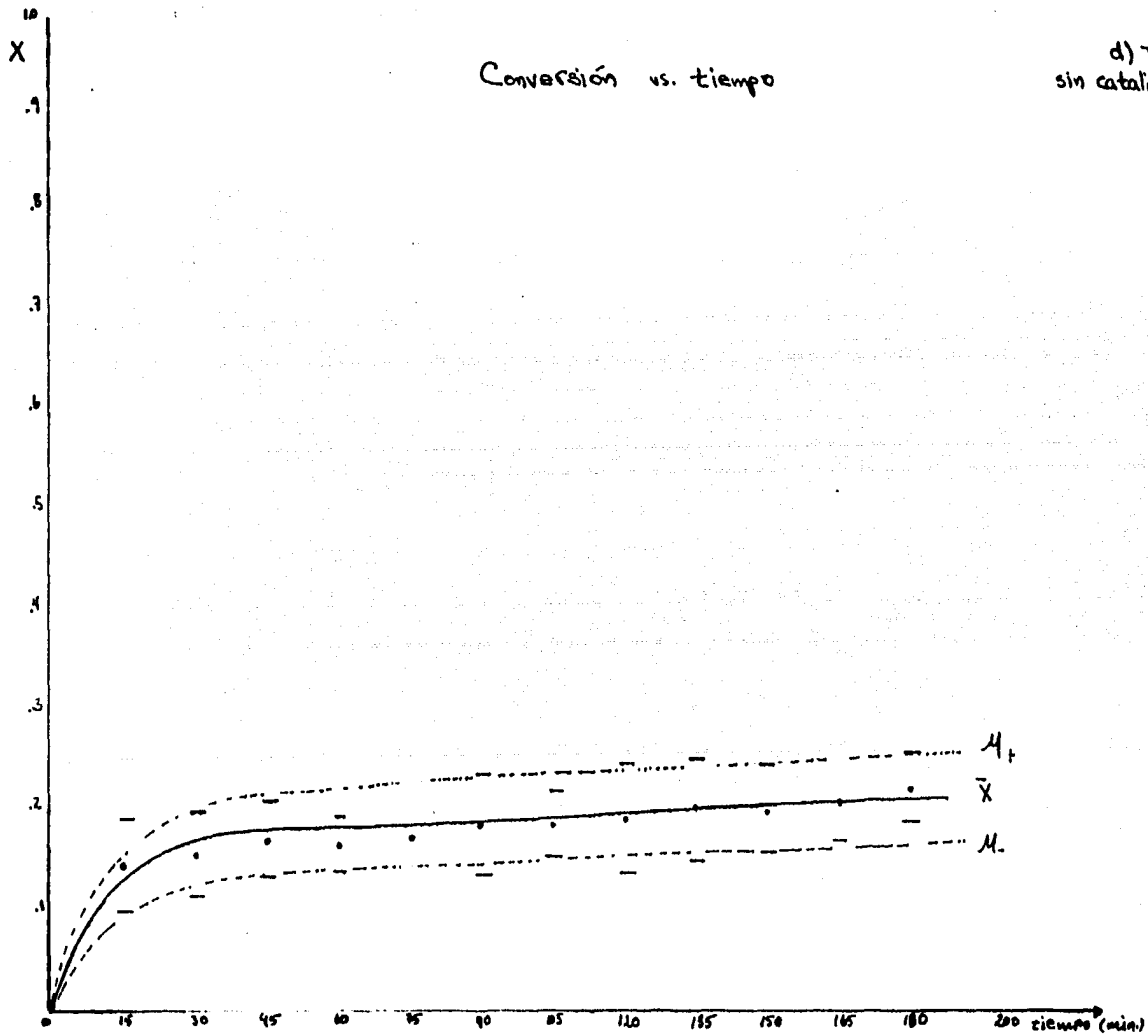
$$X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

$N_0$

$t(\text{min})$	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{0.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.1442	.0286	.0454	.1896	.0987
30	.1549	.0259	.0412	.1961	.1135
45	.1711	.0234	.0372	.2084	.1339
60	.1641	.0156	.0264	.1905	.1377
75	.1724				
90	.1859	.0317	.0505	.2364	.1353
105	.1854	.0207	.0330	.2185	.1524
120	.1930	.0356	.0566	.2497	.1363
135	.2018	.0322	.0513	.2531	.1505
150	.1995	.0270	.0430	.2426	.1565
165	.2101	.0252	.0402	.2503	.1698
180	.2238	.0215	.0342	.2580	.1895

Conversión vs. tiempo

d)  $T=100^{\circ}\text{C}$   
sin catalizador



e) T = 115°C

Catalizador: resina Amberlyst 15

A C I D E Z

t(min)	H+	H+	H+	H+	H+
0	.00248	.00241	.00234	.00252	.00244
15	.00203	.00193	.00162	.00215	.00193
30	.00195	.00172	.00167	.00186	.00180
45	.00188	.00145	.00143	.00152	.00157
60	.00177	.0013	.00114	.00116	.00134
75	.00167	.00101	.00105	.00091	.00116
90	.00157	.00083	.00075	.00079	.00099
105	.00141	.00064	.00065	.00063	.00083
120	.00132	.00057	.00058	.00058	.00076
135	.00123	.00047	.00053	.00052	.00069
150	.00114	.00041	.00058	.00048	.00064
165	.00108	.00032	.00067	.00049	.00064
180	.00104	.0003	.00062	.00044	.0006

CONVERSION

$$X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

<u>t(min)</u>	<u>X</u>	<u>X</u>	<u>X</u>	<u>X</u>	<u>X̄</u>
0	0	0	0	0	0
15	.1837	.2	.3071	.1463	.2093
30	.2120	.2872	.2846	.2595	.2608
45	.2438	.4	.3895	.3937	.3567
60	.2862	.4581	.5131	.5365	.4485
75	.3251	.5818	.5505	.6376	.5237
90	.3674	.6545	.6779	.6829	.5957
105	.4133	.7345	.7191	.7491	.6584
120	.4664	.7636	.7528	.7665	.6873
135	.5017	.8036	.7715	.7909	.7169
150	.5406	.8291	.7490	.8083	.7317
165	.5653	.8654	.7116	.8048	.7368
180	.5795	.8727	.7340	.8222	.7521

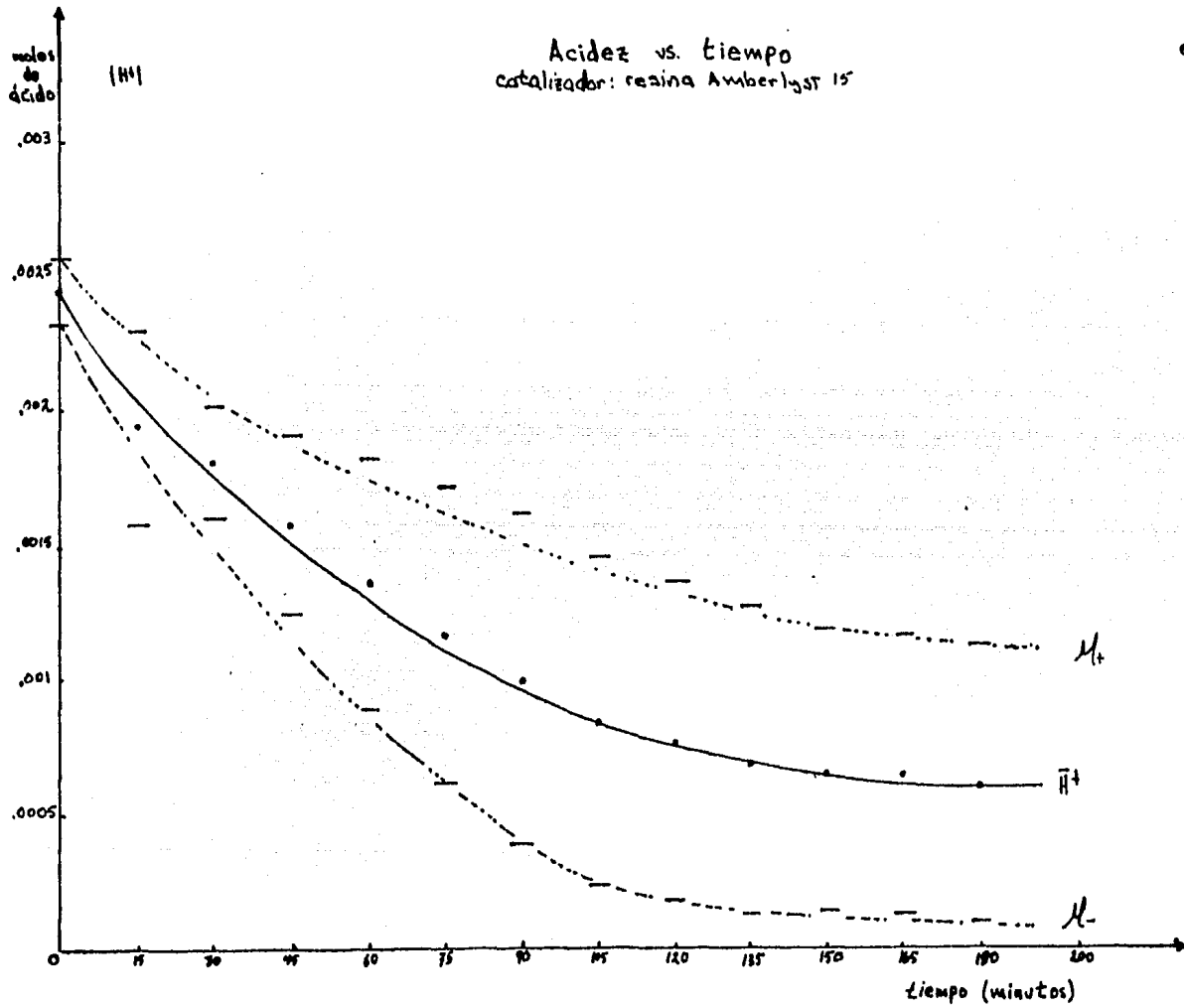
Tratamiento estadístico de datos

A C I D E Z

t (min)	$\bar{H}^+$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i^+ - \bar{H}^+)^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	.00244	.000077	.00012	.00256	.00231
15	.00193	.00022	.00035	.00229	.00157
30	.00180	.00012	.0002	.00201	.0016
45	.00157	.0002	.00033	.0019	.00124
60	.00134	.00029	.	.00181	.00088
75	.00116	.00034	.00055	.00171	.00061
90	.00099	.00038	.00061	.00161	.00037
105	.00083	.00038	.00061	.00144	.00022
120	.00076	.00037	.00059	.00136	.00017
135	.00069	.00036	.00057	.00127	.00011
150	.00065	.00033	.00052	.00118	.000129
165	.00064	.00032	.00051	.00116	.000126
180	.00060	.00032	.0005	.00111	.000097

Acidez vs. tiempo  
catalizador: resina Amberlyst 15

e) T = 115°C



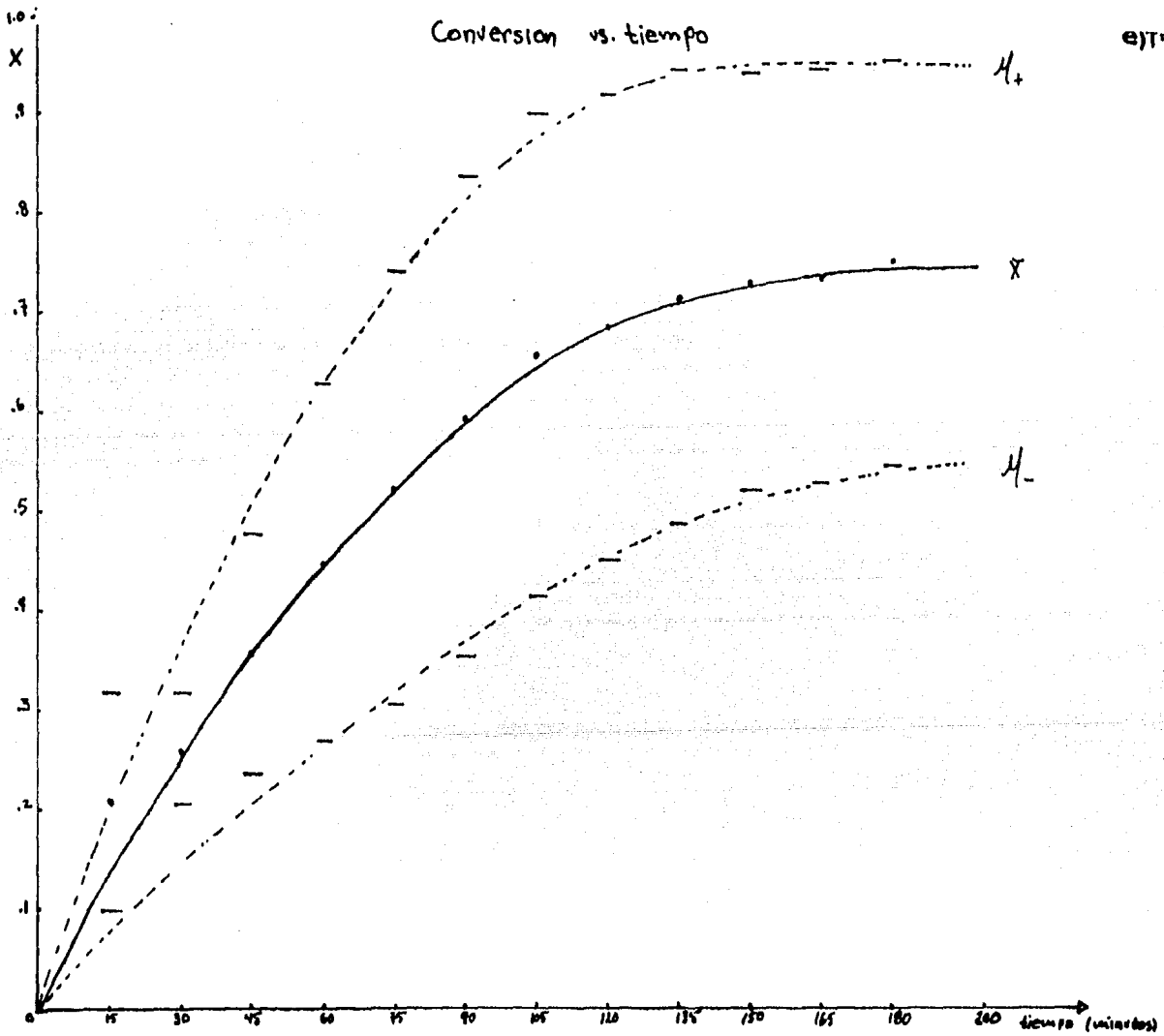
CONVERSION     $X = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$

$t(\text{min})$	$\bar{X}$	$\hat{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	$\frac{t_{.025} \hat{\Delta}}{\sqrt{n}}$	$\mu_+$	$\mu_-$
0	0	0	0	0	0
15	.2093	.0689	.1096	.3189	.0996
30	.2608	.0348	.0554	.3162	.2054
45	.3567	.0754	.1199	.4766	.2368
60	.4485	.1130	.1797	.6283	.2687
75	.5237	.1372	.2182	.7419	.3055
90	.5957	.1526	.2427	.8384	.3529
105	.6584	.152	.2417	.9	.4166
120	.6873	.1473	.2343	.9217	.4529
135	.7169	.144	.229	.946	.4879
150	.7319	.131	.2097	.9414	.522
165	.7368	.130	.2077	.9445	.5291
180	.7521	.128	.2044	.9565	.5477



Conversion vs. tiempo

$e^{T/115} =$

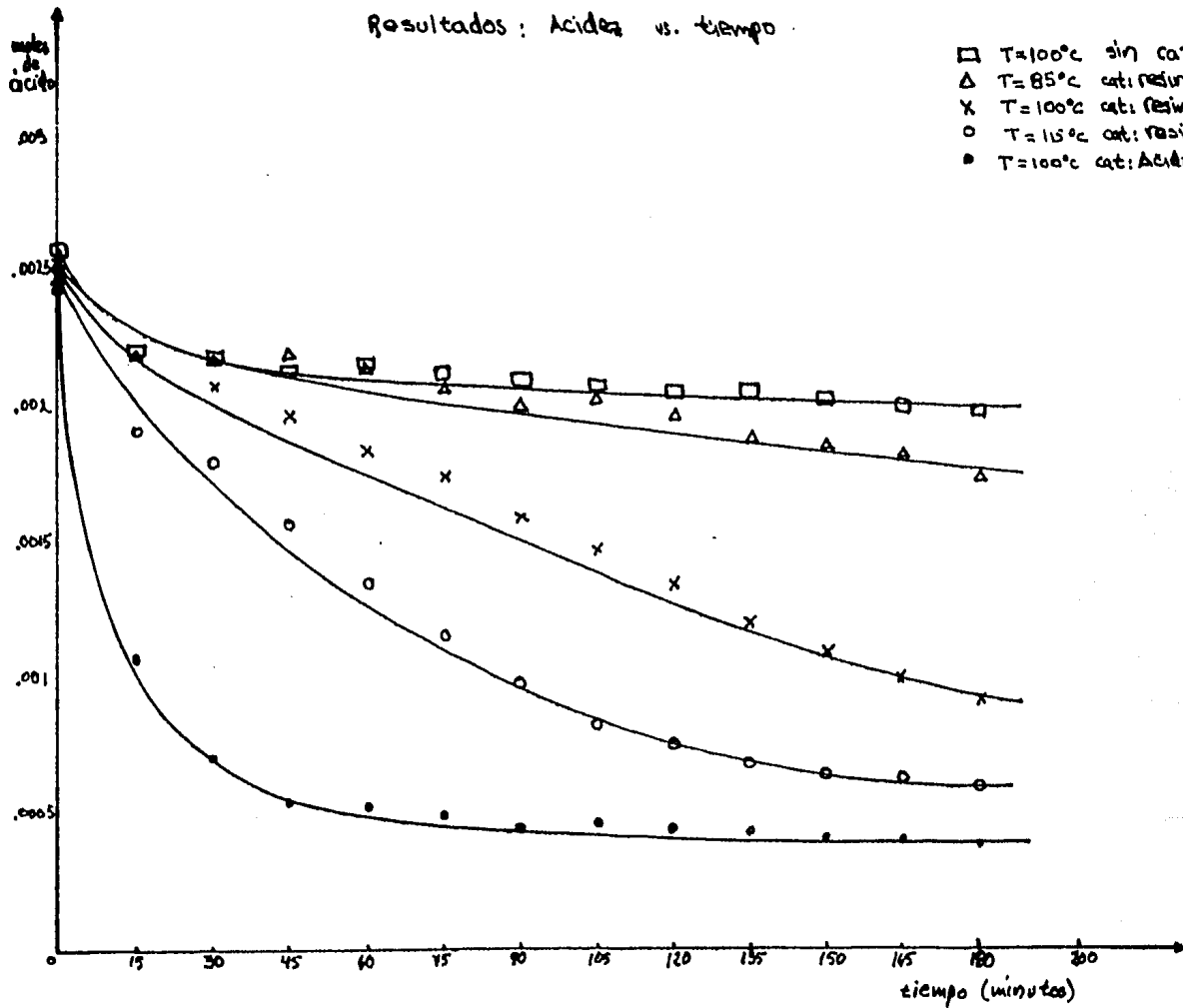


CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

(Consumo de reactivos en función  
del tiempo )

Resultados: Acidez vs. tiempo

- T=100°C sin catalizador
- △ T=85°C cat: resina Amberlyst 15
- × T=100°C cat: resina Amberlyst 15
- T=105°C cat: resina Amberlyst 15
- T=100°C cat: Ácido p-toluenosulfónico

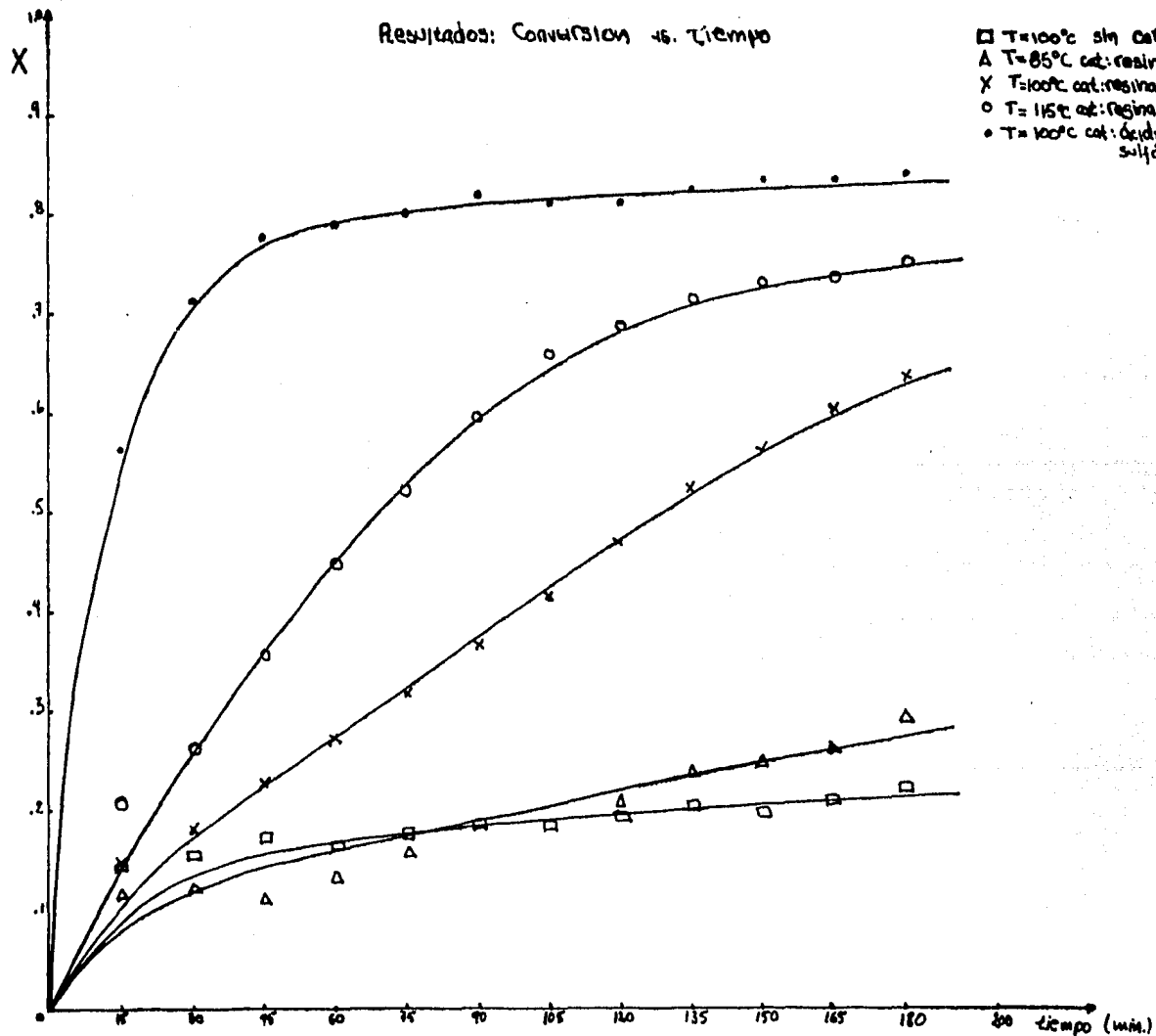


**CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES**

(Aparición de productos en  
función del tiempo)

Resultados: Conversion vs. Tiempo

- T=100°C sin catalizador
- △ T=85°C cat: resina Amberlyst 15
- × T=100°C cat: resina Amberlyst 15
- T=115°C cat: resina Amberlyst 15
- T=100°C cat: ácido sulfónico



### III.3.1 Establecimiento de las condiciones de operación del proceso

De la misma manera en que se encontraron las condiciones de operación para la obtención del estearato de butilo, también se hizo para el caso del diestearato de etilenglicol.

Después de realizadas las corridas para conocer la eficiencia del catalizador para esta reacción bajo diversas condiciones y la cinética que observaba, se procedió a buscar las condiciones de operación, que fueron las siguientes:

- a) Temperatura de reacción = 135°C
- b) 0.2 moles de exceso de etilenglicol con respecto al ácido esteárico.  
(relación 2:1.2 ácido: etilenglicol)
- c) masa de catalizador: 3.528% de la carga total al reactor
- d) Burbujeo de nitrógeno con el fin de disolver el agua y sacarla de la mezcla reaccionante, para desplazar el equilibrio de la reacción a productos y también para abatir el punto de vaporización de la mezcla.

Al igual que en el caso del estearato de butilo, se utilizó el reactor mostrado en la figura II.1.2.

El proceso se llevó a cabo de la forma siguiente:

Reacción: Acido Esteárico + Etilenglicol → Diestearato de Etilenglicol + Agua

La reacción tiene estequiometría 2:1 y como ya se mencionó se efectuó con exceso de etilenglicol en 0.2 moles.

Reactivos

moles de ácido = 3.51

moles de etilenglicol = 2.1

masa de ácido = 1000 gramos

masa de etilenglicol = 130.91 gramos

PM ácido = 284.47

PM etilenglicol = 62.07

Volumen =  $\frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{130.91 \text{ g}}{1.111 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 117.83 \text{ ml}$

catalizador: resina Amberlyst 15

proporción: 3.528% de la carga total del reactor

carga al reactor: 1000 g + 130.9171 g = 1130.9171 g

masa de resina = 1130.9171 x .0352 = 39.89 g

= 40g de resina

EXPRIMENTO NO. 80 (e 80)

T = 135°C

NO. de - muestra	masa de frasco de mues- tra	masa de frasco + 1 ml de muestra	masa de muestra	tiempo horas.	Volúmen KOH para neutra- lizar (ml)	gramos de ácido con- tenidos en la - - muestra	moles de ácido de la muestra	Conversión
0	9.8557	-	-	0	37.95	.81750	.002837	0
1	9.6876	10.4972	.8096	1.00	6.15	.13	.0004569	.8410063
2	9.7981	10.5982	.8001	2.00	3.85	.0825	.00029	.8990848
3	9.8293	-	-	4.45	1.9	.0425	.0001494	.9480112
4	9.5907	10.3964	.8057	5.00	1.7	.035	.000123	.957198
5	9.8252	10.6011	.7759	5.25	1.5	.0325	.0001142	.96026

Nota 1 Se burbujeó el nitrógeno a partir de las 2 horas de iniciado el proceso

El resultado de la corrida de optimización se muestra en la gráfica III.3.1.



Condiciones de Operación establecidas  
para el proceso

T=135°C  
masa de resina: 40g

Acidez vs. tiempo

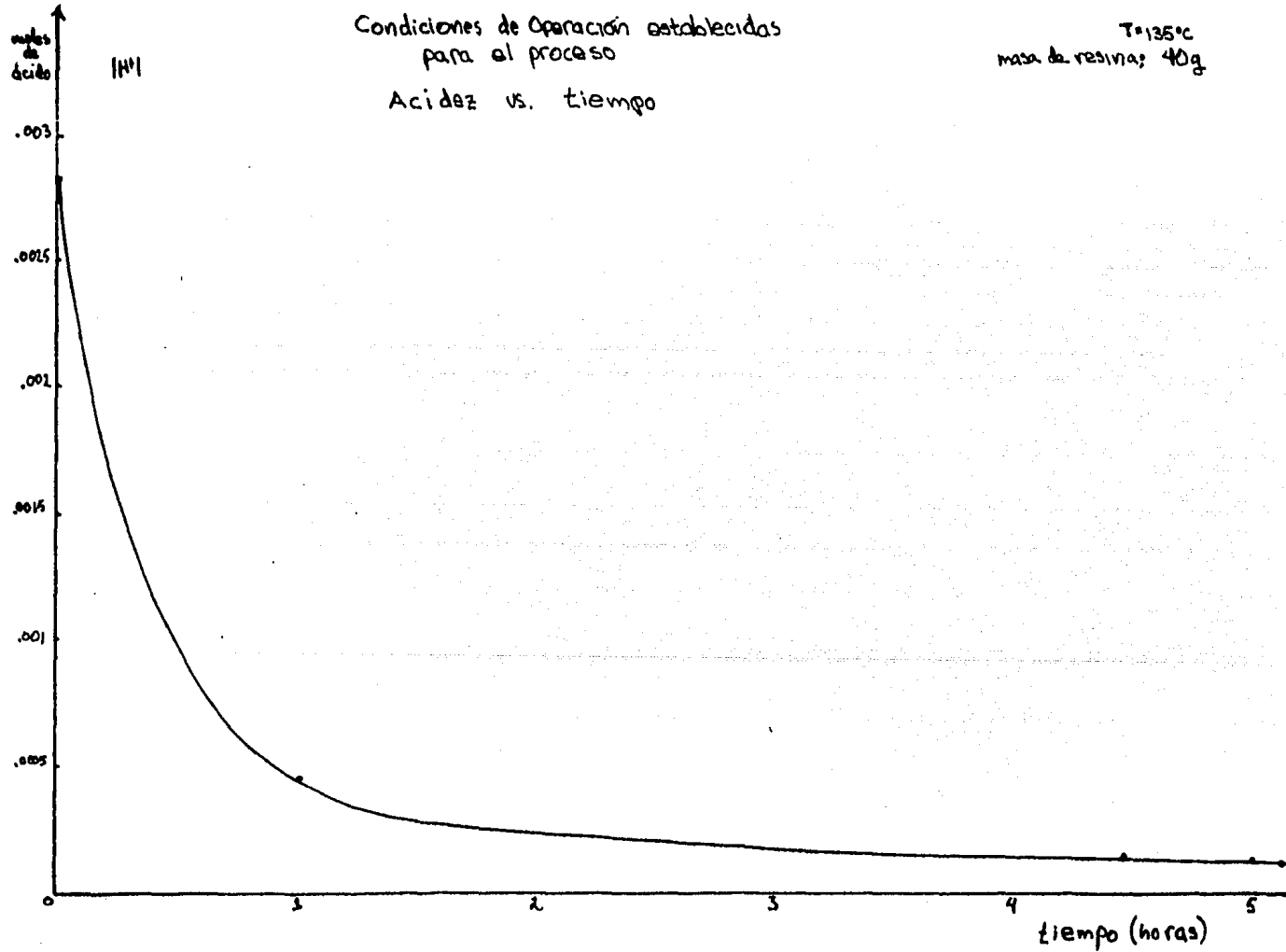
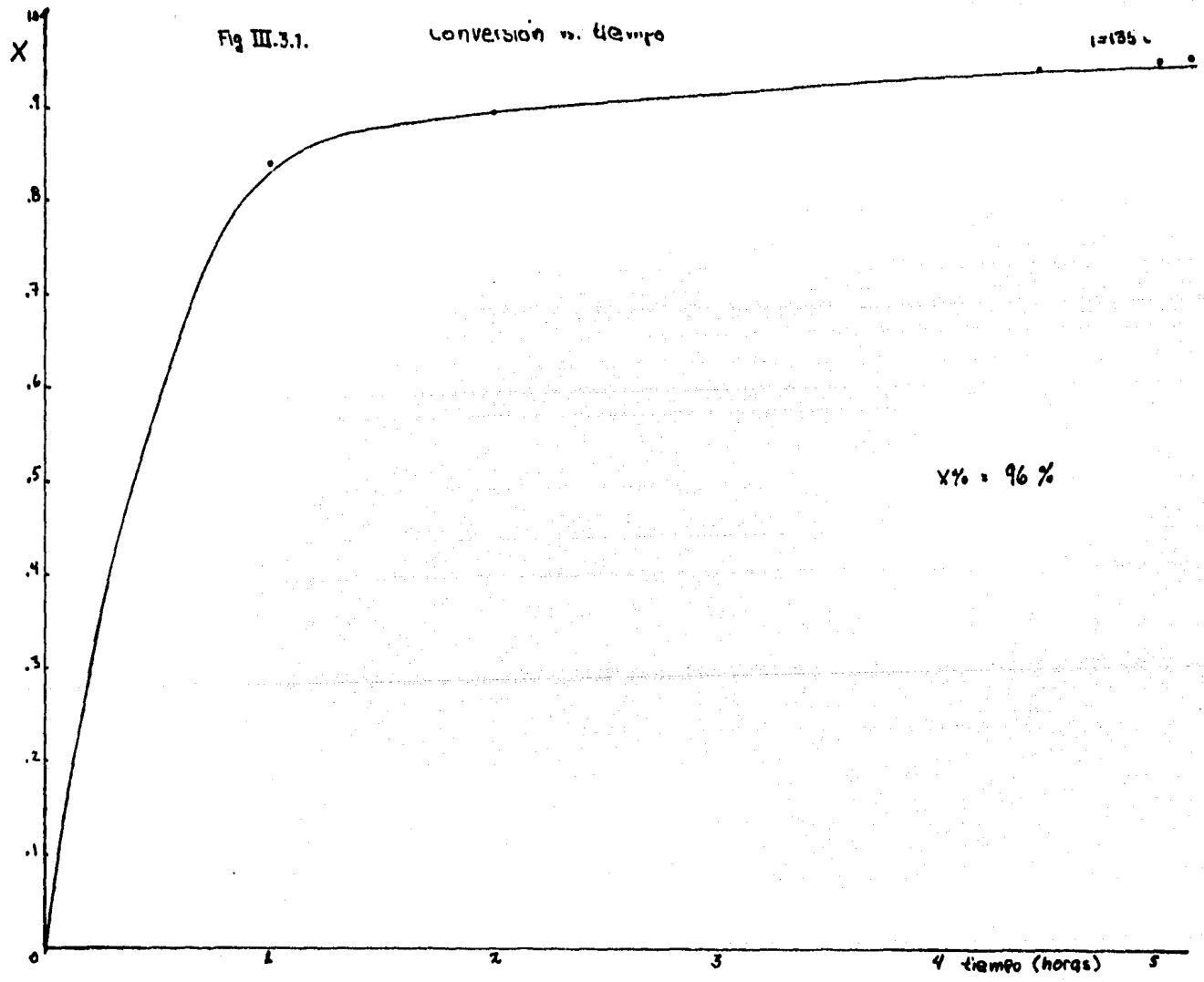


Fig III.3.1.

Conversion vs. tiempo



#### III.4 Estudio de la deactivación del catalizador

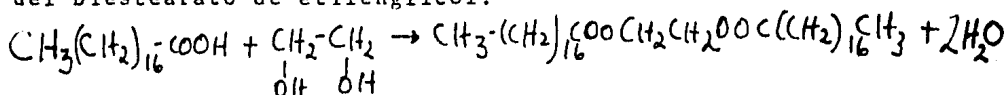
Este estudio se llevó a cabo para ver si la resina se veía afectada al ser utilizada por tiempo prolongado y establecer si su eficiencia cambiaba considerablemente.

Esto es importante ya que aunque sabemos que la resina puede reactivarse es importante saber si su actividad catalítica se ve muy afectada y por tanto la conversión del proceso si la resina no es removida del seno de la reacción.

El estudio se realizó de la siguiente manera:

Se cargaban al reactor los reactivos en las proporciones ya descritas y se seguía la cinética de la reacción por 180 minutos se muestreaba y se analizaba, después se volvía a llevar a cabo el experimento sin remover la resina del reactor y volviendo a seguir la cinética nuevamente por 180 minutos y muestreando cada 15 minutos. Así se observó el cambio en acidez y el cambio en la conversión a productos.

La reacción elegida para este breve estudio fue la obtención del Diestearato de etilenglicol:



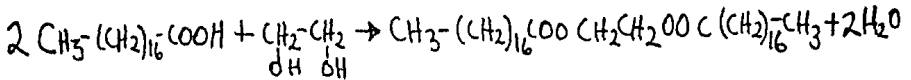
La forma de llevar a cabo el experimento fue exactamente -- igual al caso del estudio cinético con la única salvedad de que el catalizador no fue removido del reactor al repetir el experimento.

La temperatura a la que se llevó a cabo el estudio fue de = 100°C

Los resultados se presentan en las gráficas III.4.1 y III.4.2

Estudio de la deactivación de la Resina Amberlyst 15

Sobre la reacción



Temperatura 100°C

Carga del reactor masa ácido 115 (.40426 mol)  
 masa etilenglicol 25.09 g  
 masa catalizador 4.5 g

Experimentación No se cambiaba el catalizador del reactor sino que se practicaba la reacción solo - cambiando los reactivos

Tiempo de reacción 180 minutos

No. de reacciones 6

tiempo	Acidez			Conversion $X = \frac{n_0 - n_t}{n_0}$		
	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	X	X	X
0	.002487	.002531	.0025837	0	0	0
15	.00219	.002197	.0021882	.1194209	.131963	.14967
30	.0020916	.0020828	.0021882	.158986	.17708	.15307
45	.0019773	.0019597	.0021179	.2049457	.2257	.18028
60	.0018103	.0019597	.001907	.2720948	.26041	.261911
75	.0018103	.0017488	.0018543	.2720948	.3090	.2823
90	.001617	.001617	.0017488	.349816	.361122	.32314
105	.001494	.0014676	.0016697	.3992762	.42015	.35375
120	.0012918	.0013973	.0015994	.480579	.44792	.38096
135	.0011688	.0013094	.001494	.53	.48265	.42176
150	.0010809	.0012215	.0015027	.56538	.517384	.4184
165	.0009667	.0011073	.0013797	.6112987	.5625	.46599
180	.0008436	.0010194	.0013182	.6607961	.59723	.4898
	1	2	3	1	2	3

# Deactivación del Catalizador

(tiempo de reacción total sobre el catalizador: 9 hs.)

- 1ª reacción catalizada por Amberlyst 15  
T = 100°C (3 horas)
- △ 2ª reacción catalizada con la misma  
resina. T = 100°C (3 horas)
- 3ª reacción sin remover la resina  
T = 100°C (3 horas)

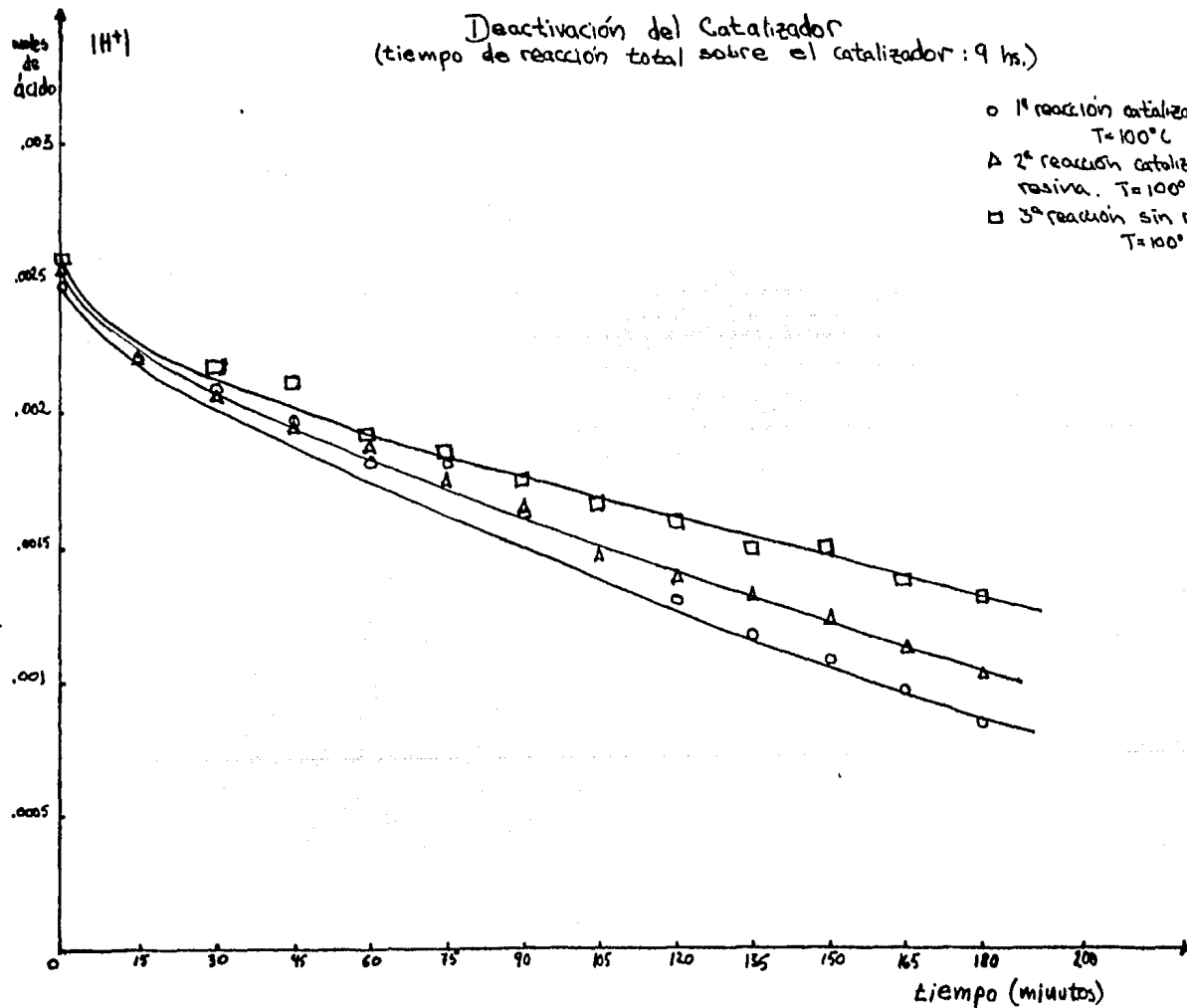
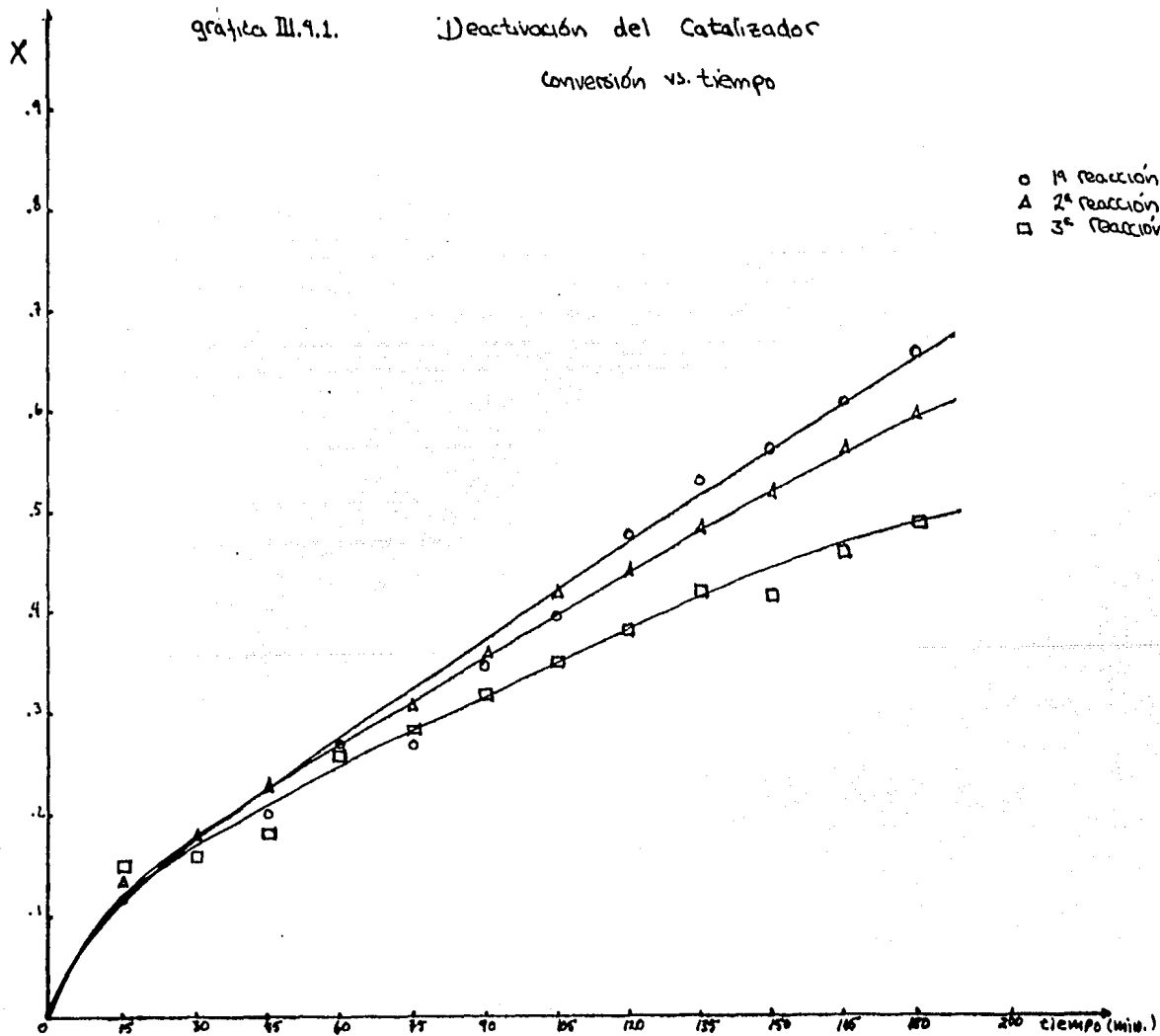


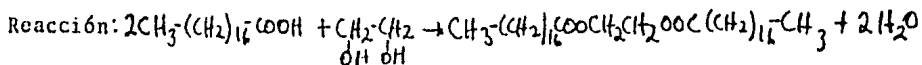
gráfico III.9.1.

# Deactivación del Catalizador

Conversión vs. tiempo



DEACTIVACION DE LA RESINA AMBERLYST 15



T = 100°C

Acidez

Conversión

$$X = \frac{n_0 - n_t}{n_0}$$

tiempo	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	X	X	X
0	.0026189	.0026101	.002487	0	0	0
15	.0020828	.0021707	.0021619	.204704	.168346	.13072
30	.0020125		.0022146	.23154		.1095295
45	.0018455	.0019949	.0020476	.29531	.2357	.176678
60	.00174		.0019949	.3356		.197869
75	.0015555	.0017576	.0018631	.40604	.3266158	.250864
90	.0014149		.0018191	.45973		.268556
105	.0013006	.0016258	.0017312	.50338	.377112	.3039
120	.0011864	.0014588	.0016082	.54698	.4410942	.353357
135	.0010458	.0012039	.001502	.600	.53875	.395778
150	.0009842	.0010897	.00145	.6242	.582506	.416968
165	.00087	.0010106	.001362	.6678	.6128117	.452312
180	.0008612	.000927	.001327	.67116	.644806	.466425
	4	5	6	4	5	6

Después de efectuar la reacción 1 2 3 la Resina se guardó en un frasco hermético la reacción 3 se realizó en fecha 22-08-83.

La misma resina fue sacada y utilizada nuevamente en fecha 20-09-83, es decir casi un mes después y se realizaron las reacciones 4 5 y 6, la Resina presentó una desactivación semejante a la observada en las primeras 3, sin embargo, de acuerdo a los resultados parece haber una reactivación en los centros activos de la resina, ya que la conversión en la reacción 1 y 4 es prácticamente igual, (.66 y .67 respectivamente) y de ahí la desactivación tras 9 horas de uso es también prácticamente igual para la reacción 1 2 y 3 que para 4 5 y 6



# Deactivación del Catalizador

(tiempo de reacción total sobre el catalizador: 9 hs.)

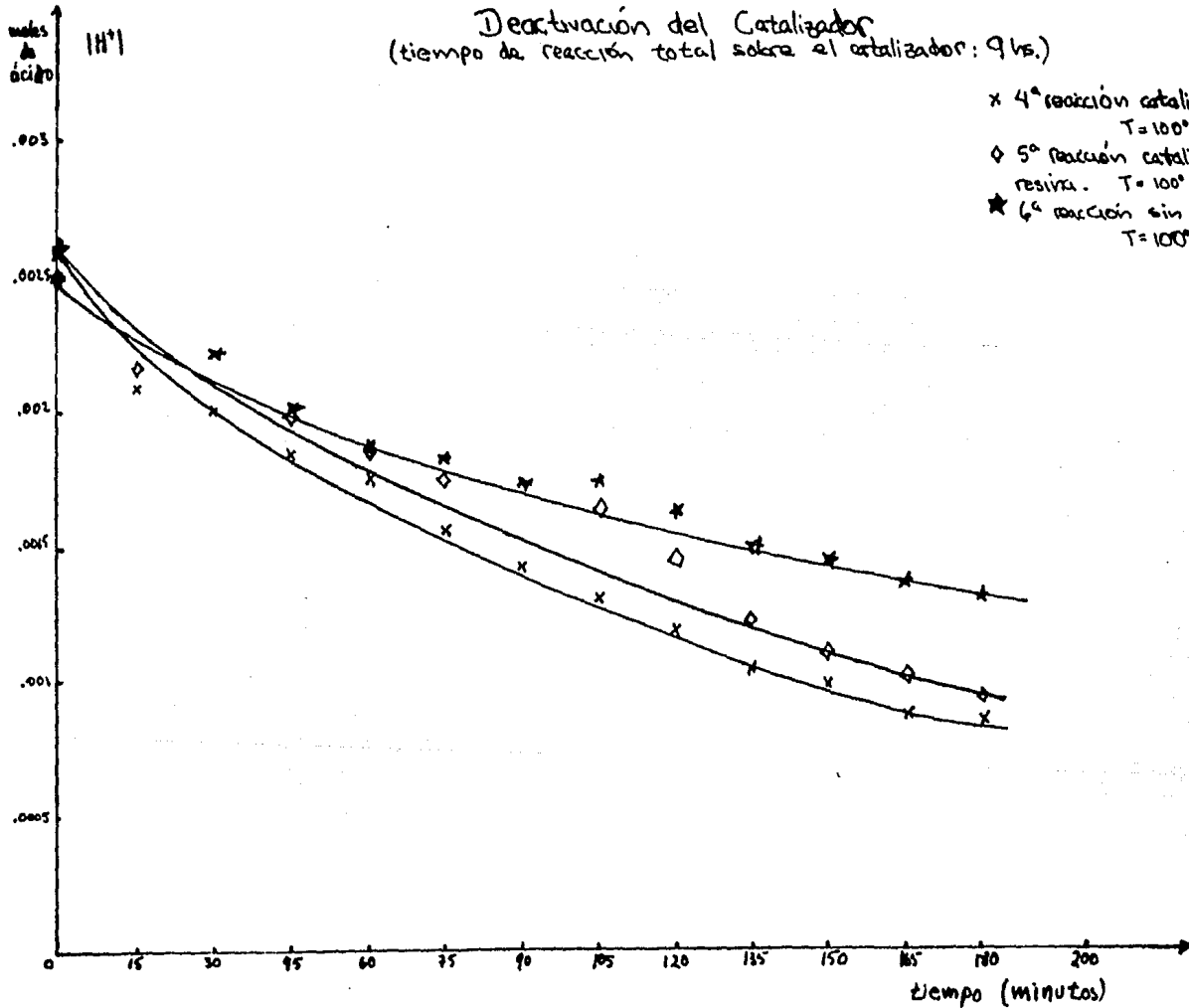
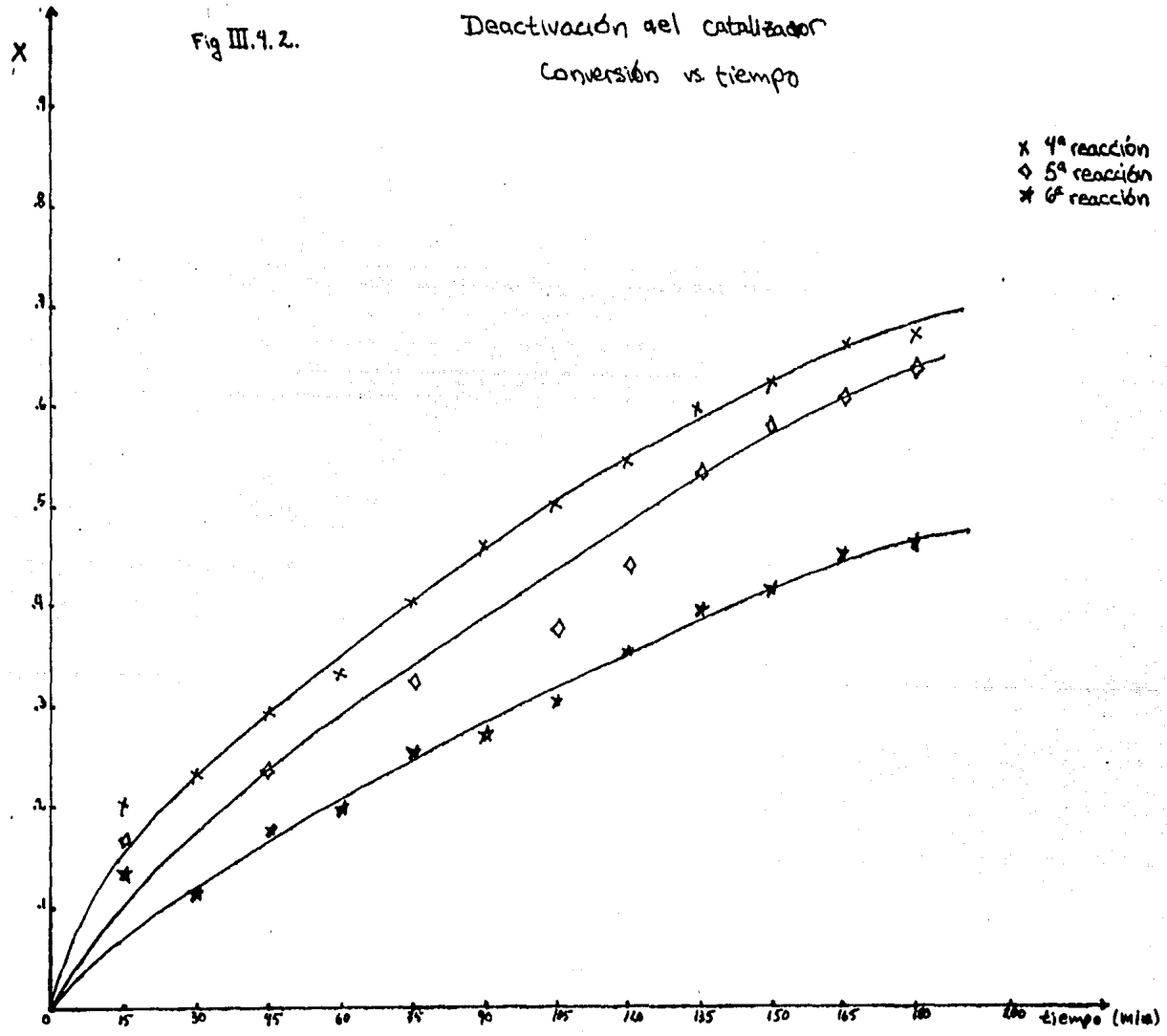


Fig III.4.2.

### Deactivación del catalizador Conversión vs tiempo



es por eso que aunque se usó la misma resina, se presentaron los resultados en forma separada.

Parece ser que el ácido carboxílico puede aportar iones  $H^+$  y activar la resina al ser almacenada en un período largo esto equivaldría a reactivar la resina como se hace comunmente con oleum a  $150^{\circ}C$ . - Estudios más profundos se deben hacer para constatar este hecho, y poder corroborar la anterior afirmación.

**CAPITULO IV.- ESTABLECIMIENTO DE LA ECUACION DE RAPIDEZ DE REAC-  
CION**

**IV.1 Caso del estearato de butilo**

**IV.2 Caso del Diestearato de etilenglicol**

**IV.1 Caso del estearato de butilo**

Para establecer la ecuación de rapidez de --  
reacción se utilizó la metodología siguiente:

- a) obtención del orden de reacción
- b) cálculo de las constantes de reacción
- c) a partir de la ecuación de Arrhenius, ob-  
tención de la Energía de activación y del  
factor de colisión.
- d) obtención de la conversión al equilibrio,  
de la constante de equilibrio y en base a  
las constantes de equilibrio, las constan-  
tes de reacción reversibles.
- e) a partir de la ecuación de Arrhenius cálcu-  
lo de los parámetros cinéticos para la re-  
acción reversible.
- f) expresión de la ecuación de rapidez de --  
reacción.

a) Obtención del orden de reacción:

A partir de los datos experimentales se determinó que la reacción es de segundo orden ( $n = 2$ ) y que la ecuación de rapidez tiene la forma:

$$r = K c^2 \text{-----}(1)$$

donde

$r$  = cambio de la concentración con respecto al tiempo

$K$  = constante de reacción

$c$  = concentración

Esto se probó graficando el inverso de la concentración del ácido con respecto al tiempo, como se muestra en las gráficas IV.1.1, IV.1.2 y IV.1.3. Al obtenerse una alta correlación se pudo establecer el orden de la reacción y la ecuación de la variación de la concentración con respecto al tiempo deducida a partir de la ecuación (1), que es la siguiente:

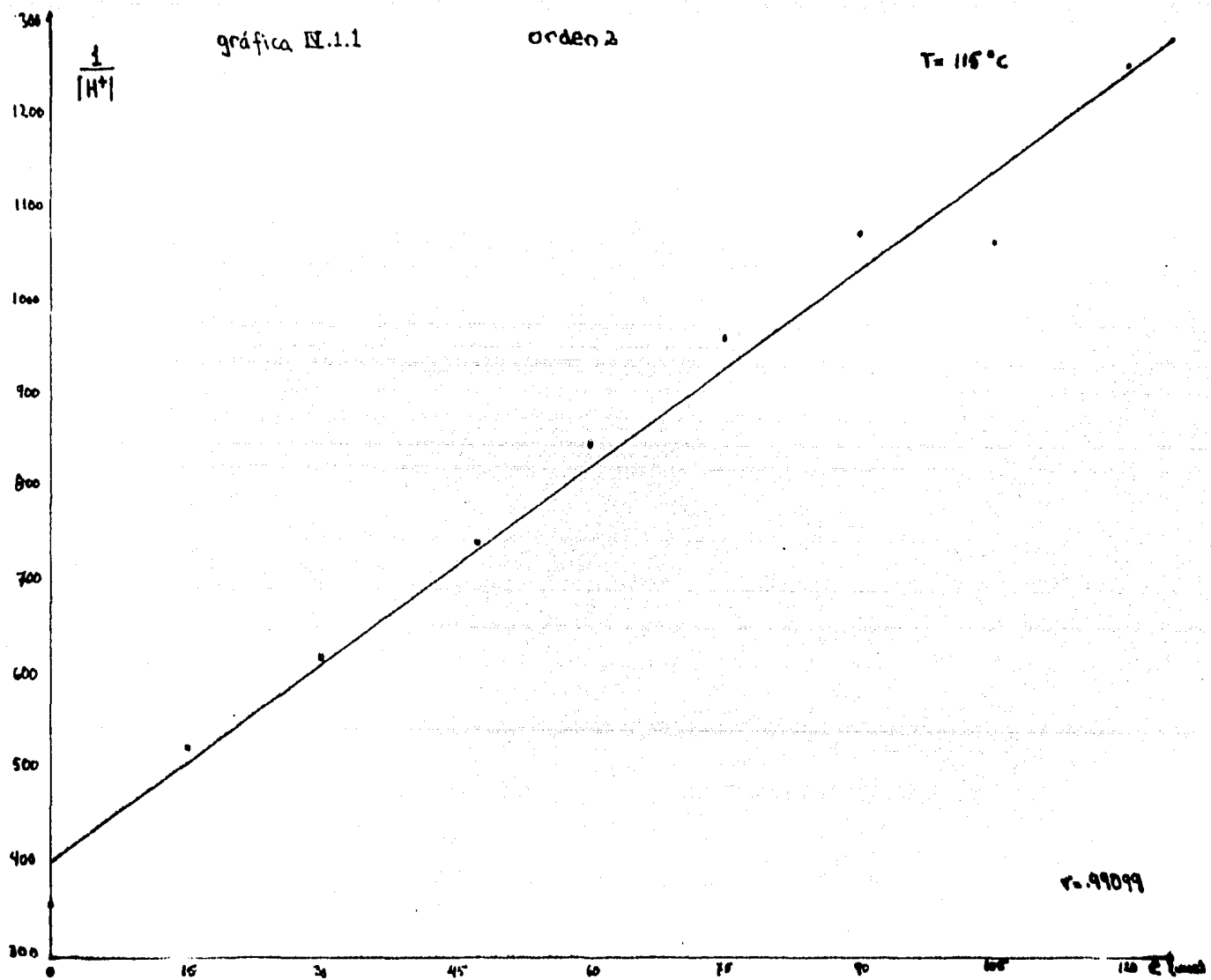
$$\frac{1}{CA} = \frac{1}{CA_0} + Kt \text{-----}(2)$$

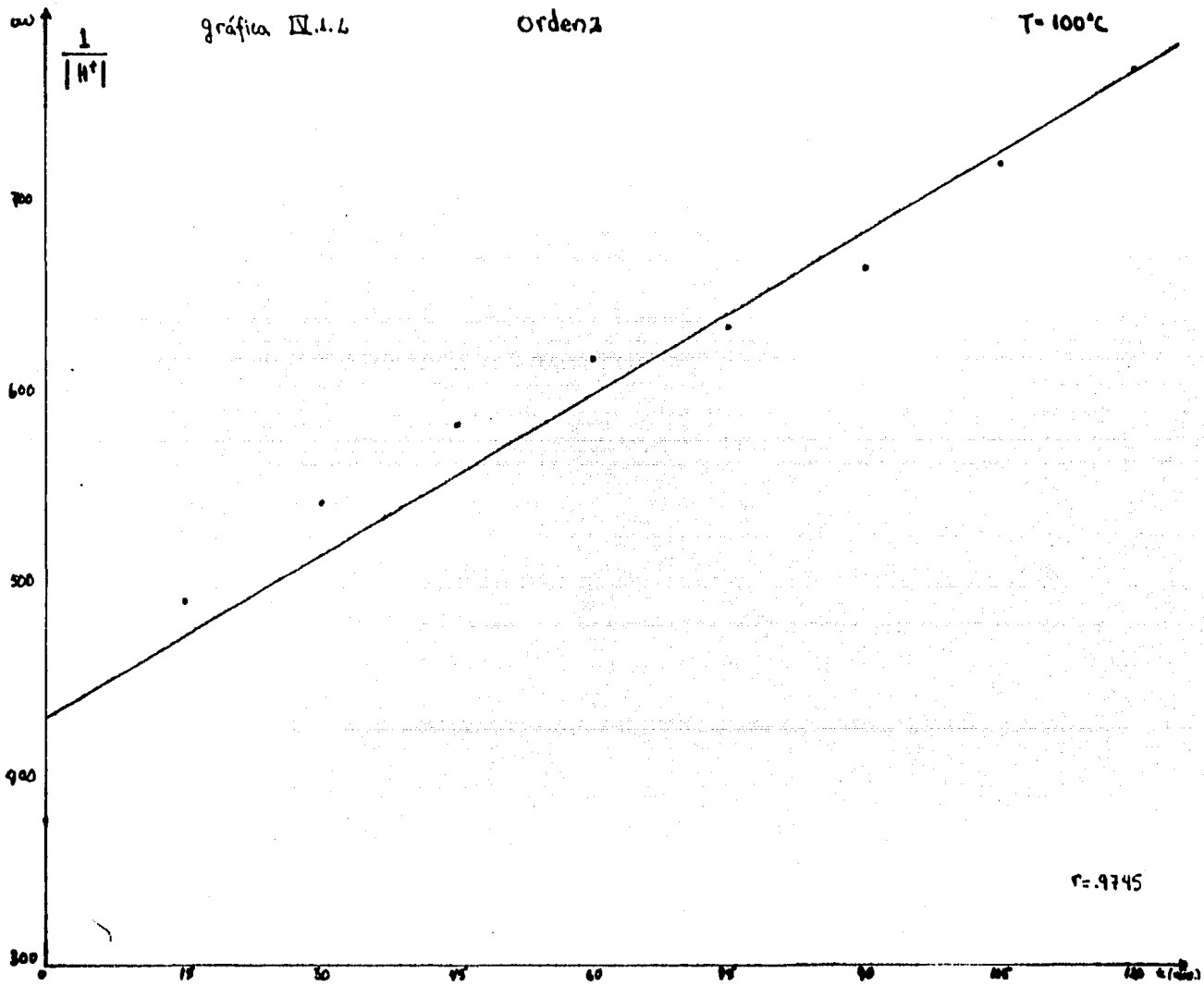
$CA$  = concentración del ácido

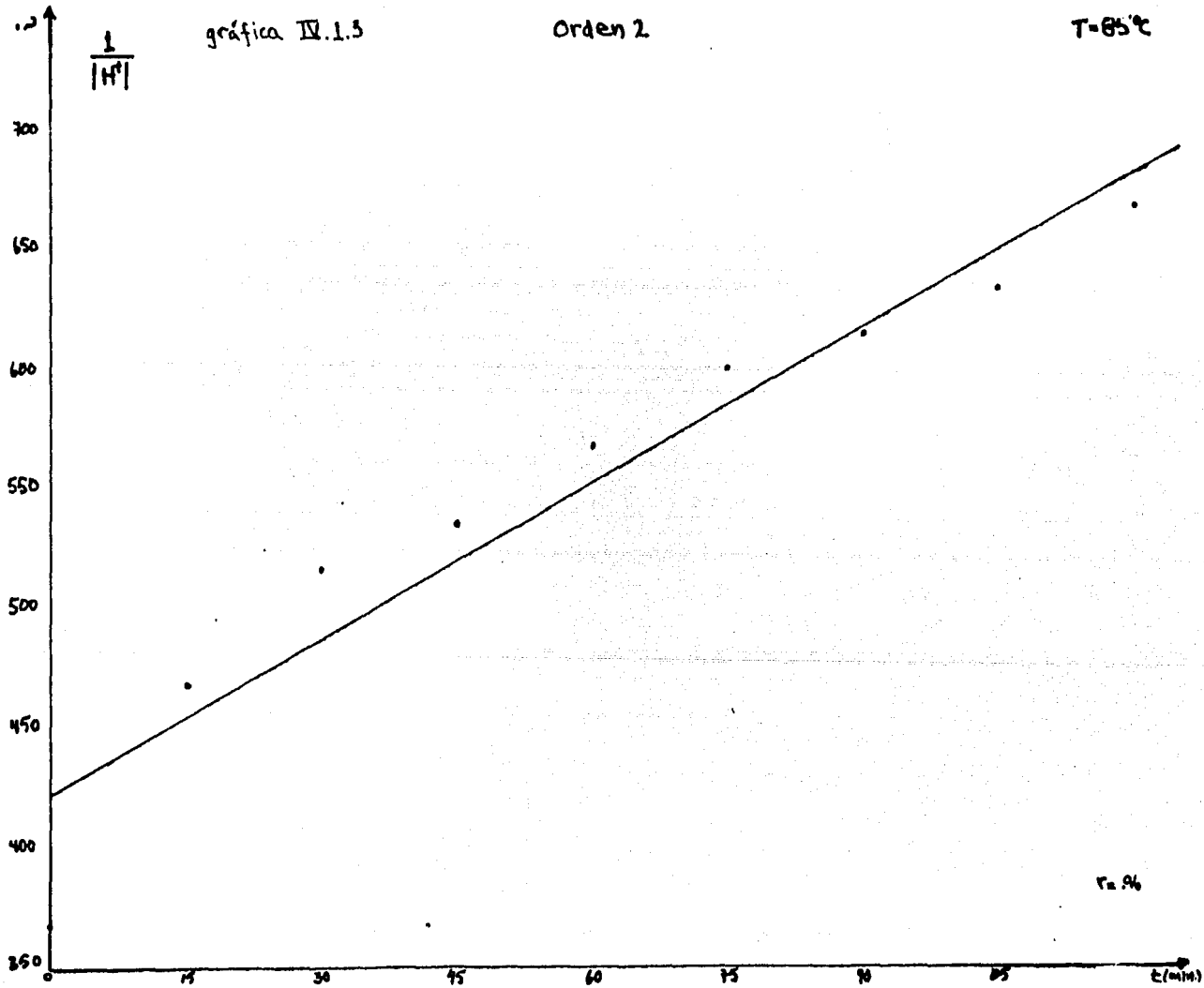
$CA_0$  = concentración inicial del ácido

$K$  = constante de reacción

$t$  = tiempo









b) Cálculo de las constantes de reacción

Al graficar la ecuación (2) y obtener las respectivas pendientes, se establecieron los siguientes valores de las constantes de reacción:

$$K = 3.65 \times 10^{-5} \frac{l}{mol \text{ seg.}} \text{ para } T = 85^{\circ}C$$

$$K = 4.72 \times 10^{-5} \frac{l}{mol \text{ seg.}} \text{ para } T = 100^{\circ}C$$

$$K = 1.17 \times 10^{-4} \frac{l}{mol \text{ seg.}} \text{ para } T = 115^{\circ}C$$

c) De la Ecuación de Arrhenius:

$$-E_a/RT$$

$$K = A e$$

donde:

K = constante de rapidez

A = factor de colisión o de frecuencia

E<sub>a</sub> = Energía de Activación

R = Constante de los gases  $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^{\circ}K}$

T = Temperatura (°K)

escribiendo esta ecuación en forma logarítmica:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

de datos experimentales:

$T(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$	$1/T$	$k$	$\ln k$
85	358.16	.0027933	$3.65 \times 10^{-5}$	- 10.2182
100	373.16	.002679815	$4.72 \times 10^{-5}$	- 9.9611167
115	388.16	.00257625	$1.17 \times 10^{-4}$	- 9.05333

por medio de una regresión lineal; ya que la ecuación es de la forma:

$$Y = m x + b$$

se tiene:

$$b = \ln A = 4.5235$$

$$m = \frac{-E_a}{R} = - 5317.68$$

de donde:

$$A = 92.15$$

$$E_a = 10566.23 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

y la expresión de la constante de Arrhenius:

$$K = 10^{1.96} \exp \left( - \frac{10566}{RT} \right)$$

- d) Obtención de la conversión al equilibrio de la constante de equilibrio y en base a las constantes de equilibrio, las constantes de reacción reversibles.

Las conversiones al equilibrio se obtuvieron realizando la reacción de obtención del estearato de butilo a las temperaturas de 85°C, 100°C y 115°C por espacio de 4 -

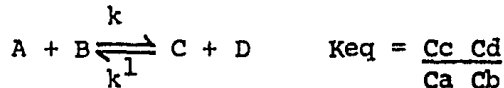
horas para alcanzar el equilibrio de las reacciones respectivas. Los datos se aportan en la tabla # 1 y la gráfica IV.1.4.

De acuerdo a los datos experimentales se obtuvieron las conversiones al equilibrio siguientes:

<u>X<sub>eq</sub></u>	<u>T (°C)</u>
0.55	85
0.6435	100
0.79937	115

cálculo de las constantes de equilibrio:

la reacción es de la forma



donde:

$$C_a^{\circ} = C_b^{\circ}$$

$$C_c = C_d = C_a^{\circ} X$$

entonces:

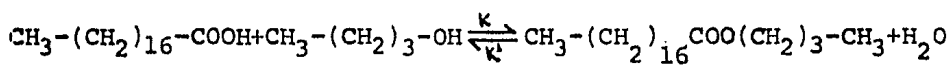
$$K_{eq} = \frac{(C_a^{\circ} X) (C_a^{\circ} X)}{C_a^{\circ} (1-X) C_b^{\circ} (1-X)} = \frac{C_a^{\circ} X^2}{C_a^{\circ} (1-X)^2} = \frac{X_{eq}^2}{(1-X_{eq})^2}$$

TABLA NO. 1

OBTENCION DE LA CONVERSION AL EQUILIBRIO

Xeq

Reacción: Acido Esteárico + Alcohol n-butílico  $\xrightleftharpoons[k']{k}$  Estearato de  
butilo + Agua



Temperatura: 85°C, 100°C y 115°C

Catalizador: resina Amberlyst 15 (w = 4.5g)

Masa de ácido = 115 g (.40426 mol)

Volumen de alcohol n-butílico =  $\frac{29.966\text{g}}{.81 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = \underline{\underline{37 \text{ ml}}}$

tiempo (min).	Temperatura: 85°C		Temperatura: 100°C		Temperatura: 115°C	
	H+	X	H+	X	H+	X
0	.00271	0	.00266	0	.00280	0
15	.00213	.2135	.00203	.2376	.00190	.3197
30	.00193	.3139	.00183	.3102	.00160	.4263
45	.00186	.3139	.00171	.3564	.00134	.5203
60	.00175	.3527	.00161	.3927	.00117	.5799
75	.00166	.3883	.00157	.4092	.00103	.63
90	.00162	.4029	.00150	.4356	.00093	.6677
105	.00157	.42	.00138	.4785	.00094	.6645
120	.00149	.4498	.0013	.5115	.00079	.7147
135	.00146	.4595	.00127	.5214	.00067	.7586
150	.00139	.4854	.00117	.5577	.00051	.8150
165	.00135	.5016	.00116	.5610	.00062	.7774
180	.00133	.5080	.00105	.6039	.00060	.7837
195	.00129	.5242	.00104	.6072	.00056	.7993
210	.00123	.5469	.00097	.6336	.00058	.7931
225	.00118	.5631	.00095	.6402	.00055	.8025
240	.00120	.5566	.00094	.6435	.00056	.7993

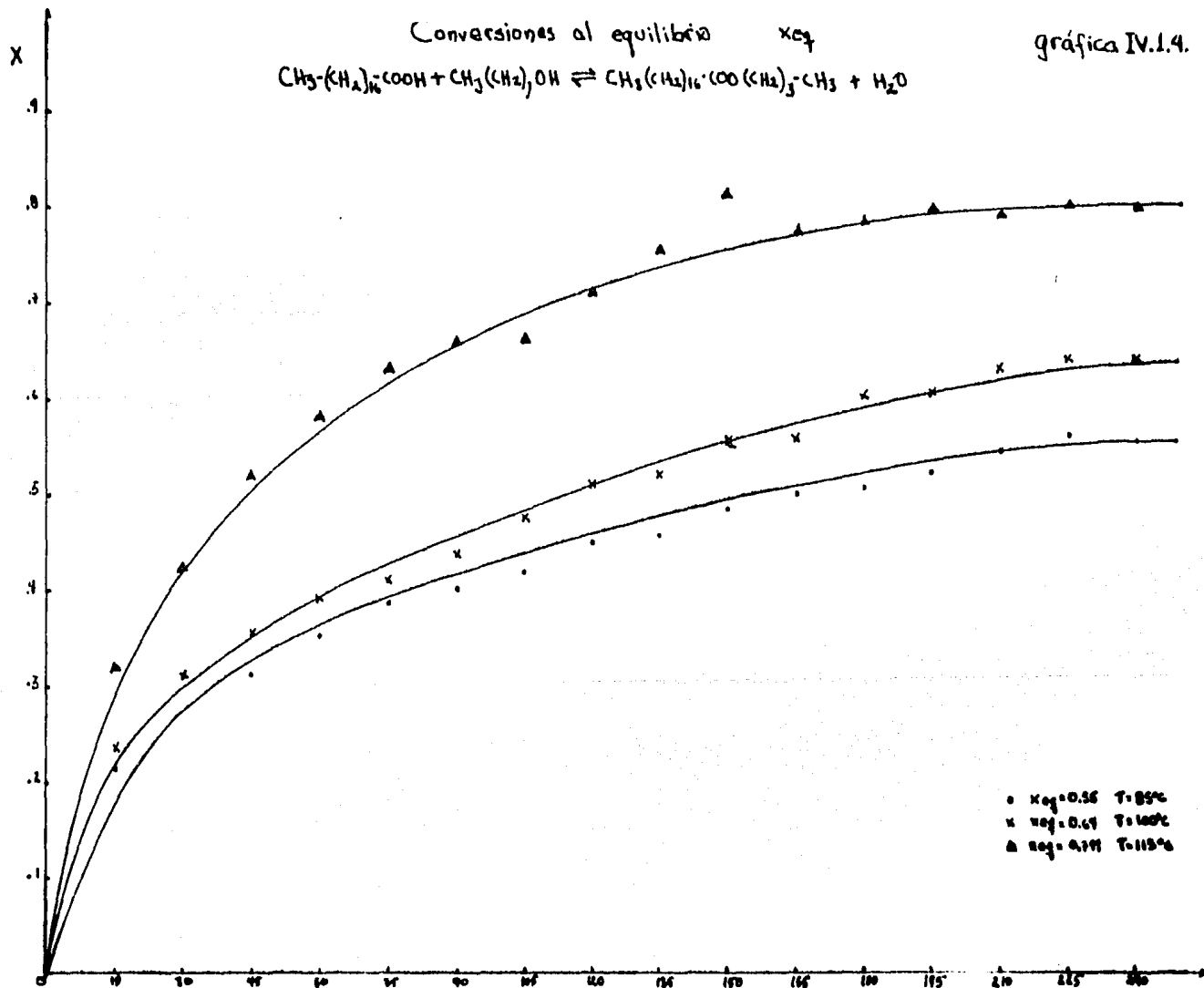
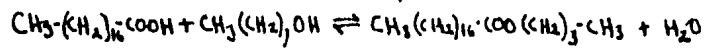
Xeq = .55

Xeq = .64

Xeq = .799

Conversiones al equilibrio  $x_{eq}$

gráfica IV.1.4.



la expresión de la constante de equili- -  
brio será entonces:

$$K_{eq} = \frac{X_{eq}^2}{(1 - X_{eq})^2}$$

Para  $T = 85^\circ\text{C}$   $X_{eq} = 0.55$

$$K_{eq} \underset{85^\circ\text{C}}{=} = \frac{(.55)^2}{(1-.55)^2} = 1.4938$$



$$K_{eq} = \frac{K}{K^1} \quad K^1 = \frac{K}{K_{eq}} = \frac{3.65 \times 10^{-5}}{1.4938} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 2.443 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\ln K^1 = -10.6195$$

para  $T = 100^\circ\text{C}$   $X_{eq} = 0.6435$

$$K_{eq} \text{ } 100^\circ\text{C} = \frac{(.6435)^2}{(1 - .6435)^2} = 3.2582$$

$$K^1 = \frac{K}{K_{eq}} = \frac{4.72 \times 10^{-5}}{3.2582} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 1.44 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\ln K^1 = -11.148282$$

para  $T = 115^\circ\text{C}$   $X_{eq} = 0.79937$

$$K_{eq} \text{ } 115^\circ\text{C} = \frac{(.799373)^2}{(1 - .799373)^2} = 15.87523$$

$$K^1 = \frac{K}{K_{eq}} = \frac{1.17 \times 10^{-4}}{15.87523} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 7.3 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\ln K^1 = -11.827636$$

e) A partir de la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

y en forma logarítmica:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

de datos experimentales:

$T(^{\circ}C)$	$T(^{\circ}K)$	$1/T$	$K^1$	$\ln K^1$
85	358.16	.0027933	$2.443 \times 10^{-5}$	- 10.6195
100	373.16	.002679815	$1.44 \times 10^{-5}$	- 11.148282
115	388.16	.00257625	$7.3 \times 10^{-6}$	- 11.827636

Aplicando una regresión lineal y ya que la --  
ecuación es de la forma:

$$b = \ln A = -26.09$$

$$m = \frac{E_a}{R} = 5551.9$$

$$\text{por tanto: } A = 4.64 \times 10^{-12}$$

$$E_a = 11031.62 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

y la expresión de la constante de Arrhenius:

$$k = 10^{-11.332} \exp\left(\frac{-11031}{RT}\right)$$

---

f) Expresión de la ecuación de rapidez de reacción:

$$r = A \exp\left(\frac{-E_a}{Rt}\right) C_a^2 - A^1 \exp\left(\frac{-E_a^1}{RT}\right) C_c^2$$

$$r = 10^{1.96} \exp\left(\frac{-10566}{RT}\right) C_a^2 - 10^{-11.33} \exp\left(\frac{-11031}{RT}\right) C_c^2$$

#### IV.2 Caso del Diestearato de etilenglicol

En este caso se aplicó la misma metodología que para el anterior, obteniéndose los resultados siguientes:

a) Orden de reacción

En la reacción de obtención del Diestearato de etilenglicol se determinó al igual que en el caso del estearato de butilo que la cinética es de segundo orden ( $n = 2$ )

Al graficar la ecuación

$$\frac{1}{CA} = \frac{1}{CA_0} + Kt$$

el inverso de la concentración del ácido -- con respecto al tiempo se obtuvo una recta

de pendiente  $m = K$  y una alta correlación - de datos, tal como se muestra en las gráficas IV.2.1, IV.2.2 y IV.2.3 a las temperaturas de 115°C, 100°C y 85°C respectivamente.

b) Cálculo de las constantes de reacción:

A partir de las pendientes de las curvas obtenidas en las gráficas IV.2.1, IV.2.2 y IV.2.3 se pudieron calcular los valores para las constantes de reacción y son los siguientes:

$$K = 1.1 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}} \quad \text{para } T = 85^\circ\text{C}$$

$$K = 3.89 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}} \quad \text{para } T = 100^\circ\text{C}$$

$$K = 8.62 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}} \quad \text{para } T = 115^\circ\text{C}$$

c) De la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

y en forma logarítmica

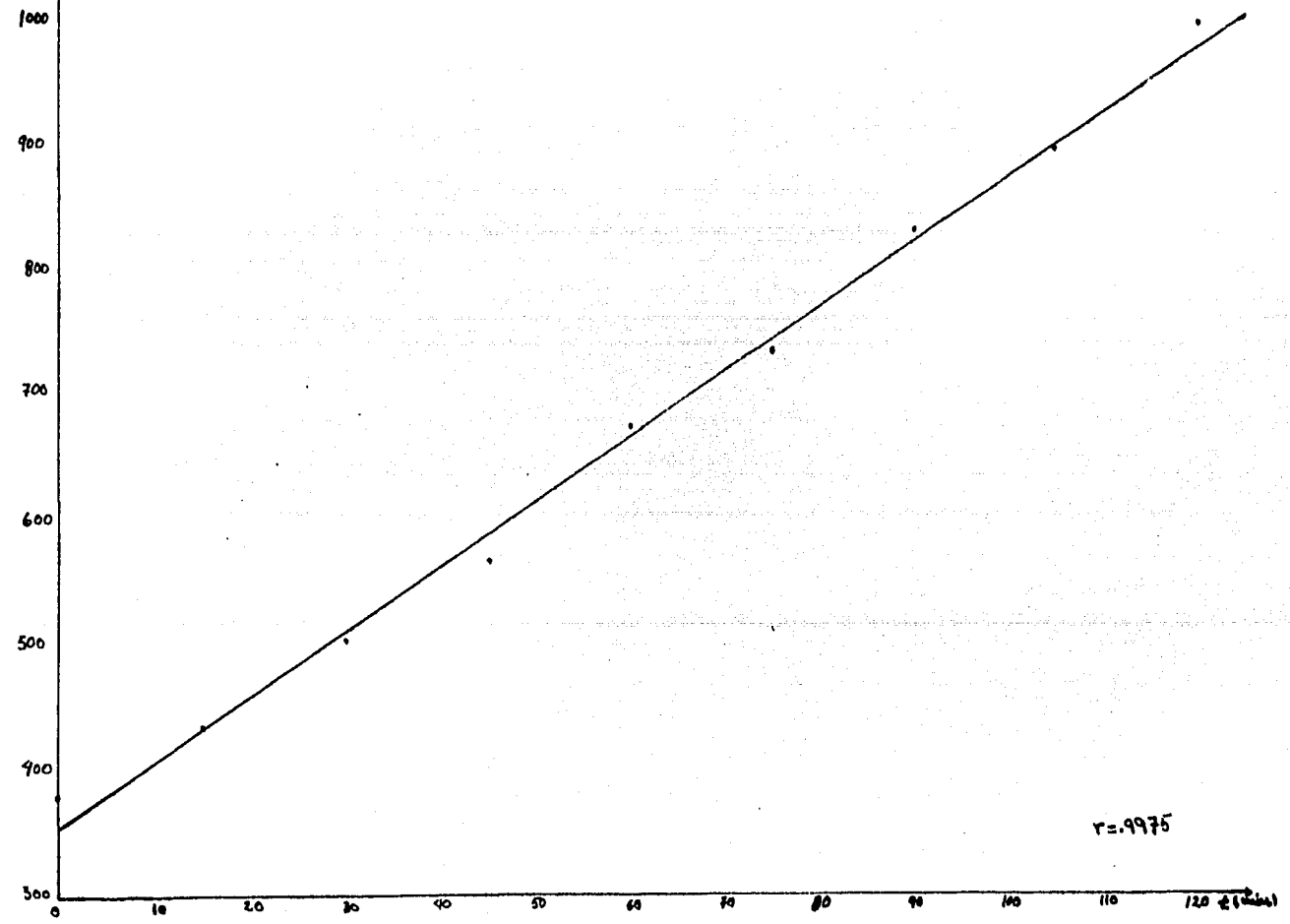
$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\frac{1}{|H^*|}$$

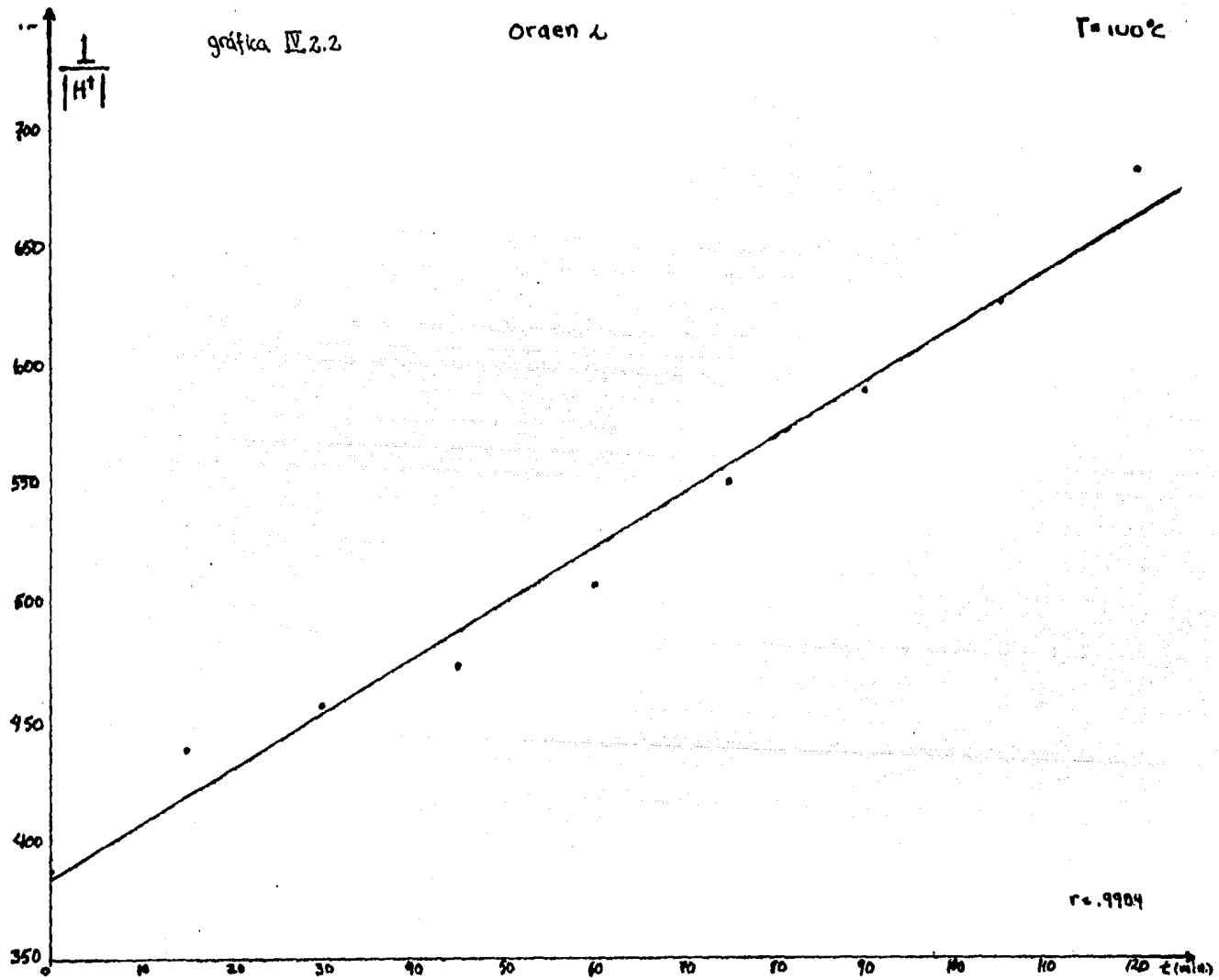
gráfica IV.2.1

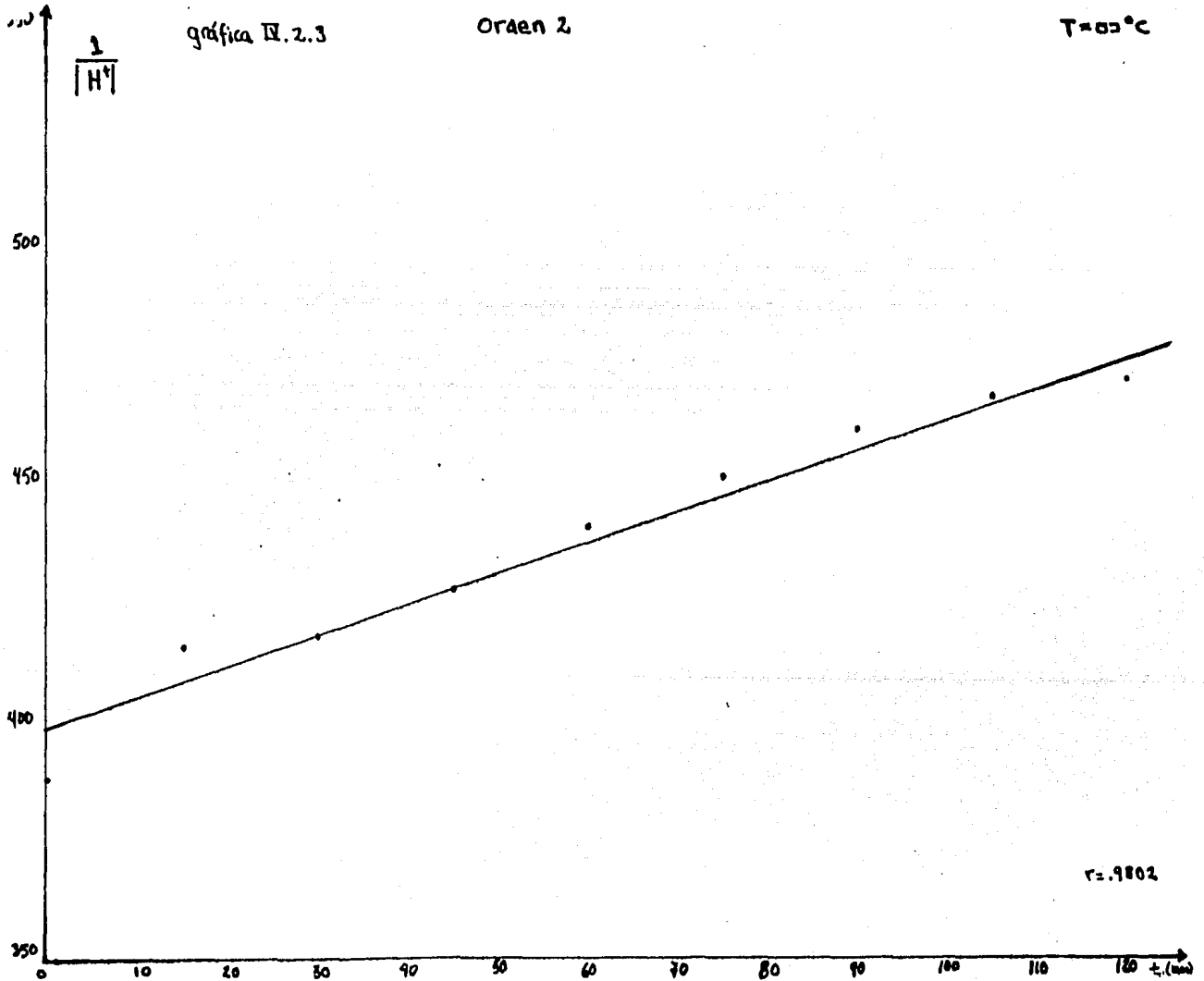
orden 2o

T = 115°C



r = 0.9975







de los datos experimentales;

$T(^{\circ}C)$	$T(^{\circ}K)$	$1/T$	$K$	$\ln K$
85	358.16	.0027933	$1.1 \times 10^{-5}$	- 11.4176
100	373.16	.0026798156	$3.89 \times 10^{-5}$	- 10.154516
115	388.16	.002576257	$8.62 \times 10^{-5}$	- 9.35884

Por regresión lineal:

$$b = \ln A = 15.2109$$

$$m = \frac{-E_a}{R} = -9511.76$$

por tanto:

$$A = 4.0366 \times 10^6$$

$$E_a = 18900 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

y la expresión de la constante de Arrhenius

$$K = 4 \times 10^6 \exp\left(\frac{-18900}{RT}\right)$$

---

- d) Obtención de la conversión al equilibrio, - de las constantes de equilibrio y en base a las constantes de equilibrio, las constantes de reacción reversibles.

Las conversiones al equilibrio se obtuvieron efectuando la reacción de obtención del - - Diestearato de etilenglicol por espacio de 4 horas y a las temperaturas de 85°C, 100°C y 115°C para alcanzar el equilibrio de las reacciones respectivas. Los datos se apor-

tan en la tabla No. 2 y la gráfica IV.2.4

De acuerdo a los datos experimentales se ob  
tuvieron las conversiones al equilibrio si-  
guientes:

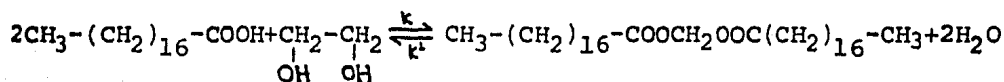
<u>X<sub>eq</sub></u>	<u>T (°C)</u>
0.36	85
0.58	100
0.755	115

TABLA NO. 2

OBTENCION DE LA CONVERSION AL EQUILIBRIO

Xeq

Reacción: Acido Esteárico + etilenglicol  $\xrightleftharpoons[k']{k}$  Diestearato de etilen  
glicol + Agua



Temperatura: 85°C, 100°C y 115°C

Catalizador: resina Amberlyst 15 (w = 4.5g)

Masa de ácido = 115 g (.40426 mol)

Masa de etilenglicol = 12.5462 g (.20213 mol)

$$\rho = 1.113 \frac{\text{g}}{\text{ml.}}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{12.5462\text{g}}{1.113\frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 11.27 \text{ ml.}$$

tiempo (min.)	Temperatura: 85°C		Temperatura: 100°C		Temperatura: 115°C	
	H <sup>+</sup>	X	H <sup>+</sup>	X	H <sup>+</sup>	X
0	.00257	0	.00258	0	.00261	0
15	.00240	.0648	.00227	.1190	.00229	.1212
30	.00239	.0716	.00218	.1530	.00198	.2407
45	.00233	.0921	.00210	.1836	.00175	.3266
60	.00226	.1194	.00196	.2380	.00148	.4309
75	.00221	.1399	.00181	.2993	.00136	.4781
90	.00216	.1587	.00169	.3435	.00120	.5387
105	.00213	.1706	.00159	.3843	.00111	.5723
120	.00212	.1740	.00145	.4353	.001	.6161
135	.00202	.2150	.00139	.4591	.00093	.6430
150	.00195	.2389	.00130	.4931	.00085	.6734
165	.00191	.2559	.00129	.5	.00079	.6936
180	.00184	.2832	.00121	.5306	.00072	.7205
195	.00180	.3	.00115	.5544	.00069	.7340
210	.00173	.3276	.00114	.5578	.00066	.7441
225	.00166	.3515	.00107	.5850	.00065	.7474
240	.00163	.3651	.00106	.5884	.00063	.7558

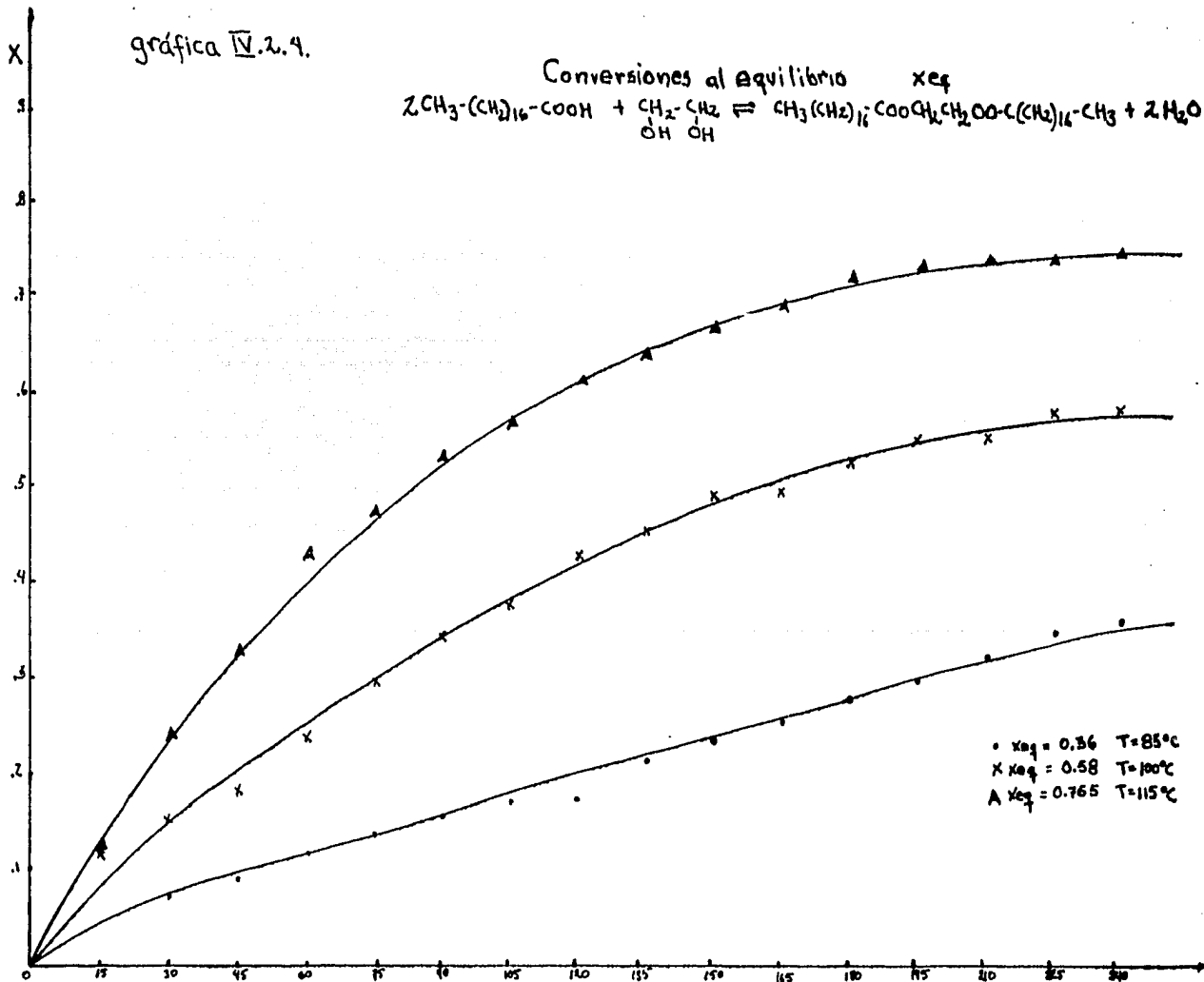
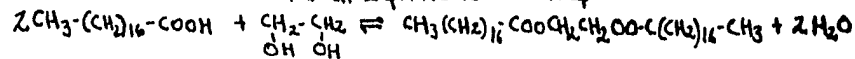
X<sub>eq</sub> = .36

X<sub>eq</sub> = .58

X<sub>eq</sub> = .755

gráfica IV.2.4.

Conversiones al equilibrio  $x_{eq}$



Entonces, las constantes de equilibrio:

para  $T = 85^{\circ}\text{C}$   $X_{\text{eq}} = 0.36$

$$K_{\text{eq}}^{85^{\circ}\text{C}} = \frac{(0.36)^2}{(1 - 0.36)^2} = 0.3164$$

$$K^1 = \frac{K}{K_{\text{eq}}} \Rightarrow K^1 = \frac{K}{K_{\text{eq}}} = \frac{1.1 \times 10^{-5}}{0.3164} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 3.4766 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\underline{\ln K^1 = -10.2668}$$

para  $T = 100^{\circ}\text{C}$   $X_{\text{eq}} = 0.58$

$$K_{\text{eq}}^{100^{\circ}\text{C}} = \frac{(0.58)^2}{(1 - 0.58)^2} = 1.907029$$

$$K^1 = \frac{K}{K_{\text{eq}}} = \frac{3.89 \times 10^{-5}}{1.90702} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 2.0398 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\underline{\ln K^1 = -10.80}$$

para  $T = 115^{\circ}\text{C}$   $X_{\text{eq}} = 0.755$

$$K_{\text{eq}}^{115^{\circ}\text{C}} = \frac{(.755)^2}{(1 - .755)^2} = 9.4964$$

$$K^1 = \frac{K}{K_{\text{eq}}} = \frac{8.62 \times 10^{-5}}{9.4964} \frac{1}{\text{mol. seg.}} = 9.077 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{mol. seg.}}$$

$$\underline{\ln K^1 = -11.6097}$$

e) de la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

y en forma logarítmica

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



de datos experimentales:

$T(^{\circ}C)$	$T(K)$	$1/T$	$k^L$	$\ln k^L$
85	358.16	.0027933	$3.4766 \times 10^{-5}$	- 10.2668
100	373.16	.002679815	$2.0398 \times 10^{-5}$	- 10.8
115	388.16	.00257625	$9.077 \times 10^{-6}$	- 11.6097

aplicando una regresión lineal:

$$b = \ln A = -27.429$$

$$m = \frac{-E_a}{R} = -6163.54$$

por tanto:

$$A = 1.2238 \times 10^{-12}$$

$$E_a = 12327 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

y la expresión de la constante de Arrhenius:

$$K = 10^{-11.91} \exp\left(-\frac{12327}{RT}\right)$$

f) expresión de la ecuación de rapidez

$$r = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_a^2 - A^1 \left(\exp\left(\frac{-E_a^1}{RT}\right)\right) C_c^2$$

$$r = 4 \times 10^6 \exp\left(\frac{-18900}{RT}\right) C_a^2 - 10^{-11.91} \exp\left(\frac{-12327}{RT}\right) C_c^2$$

COMENTARIO:

En el establecimiento de la ecuación de rapidez de reacción se tuvo el inconveniente de que el reactor empleado no permitió un trabajo muy exacto, dadas las características del mismo.

Otro factor que también aportó un error relativo fue el tipo de Análisis ya que éste no fue muy perfecto dada la técnica utilizada.

A pesar de lo anterior, lo que se buscaba era establecer una ecuación de rapidez útil y no una expresión que abarcara todos los factores que contribuyen a la cinética de la reacción, ya que esto sería objeto de estudio en particular.

La expresión encontrada está basada en datos experimentales y se espera sea de utilidad para estudios sucesivos.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo estuvo encaminado a demostrar que la resina de intercambio iónico "AMBERLYST 15" es un catalizador adecuado para sustituir a otros catalizadores comunmente utilizados en esterificación, y por sus características presenta muchas ventajas que deben tomarse en cuenta. El uso de las resinas como catalizadores en esterificación está aún restringido, pero este trabajo de tesis puede arrojar luz sobre la posibilidad real de implementar procesos a gran escala utilizando la resina,

Un profundo estudio económico debe hacerse para saber si la implementación de procesos utilizando "Amberlyst 15" presentan las ventajas que pongan en claro que se puede utilizar este catalizador, que además representa una inversión, pues se puede reactivar y volver a usarse.

Del presente trabajo se desprenden las siguientes conclusiones:

- a) No se observaron subproductos en las reacciones llevadas a efecto.
- b) Cuando no se utilizó ningún catalizador se observó una conversión considerablemente menor que cuando se utilizaba la resina de intercambio iónico:

En la esterificación de ácido esteárico por alcohol n-butílico y a una temperatura de 100°C se alcanzaba una conver--

sión del 60.88% utilizando la resina, y apenas un 25.46% sin catalizador; y en la esterificación de ácido esteárico por - etilenglicol también a una temperatura de 100°C se alcanzaba una conversión del 63.72% en promedio, utilizando la resina y tan solo un 22.38% de conversión en promedio sin catalizar la reacción. Cuando se utilizó ácido paratoluensulfónico se obtuvo una conversión de 81.54% para estearato de butilo y - 84.01% para Diestearato de etilenglicol.

- c) El estudio cinético aquí realizado reveló que ambas reacciones siguen una cinética de 2ºorden global, estableciéndose - por tanto una ecuación de rapidez que se propone de acuerdo a datos experimentales, el tiempo de la reacción en cada experimento fue de 3 horas.
- d) Con respecto a la deactivación de la resina como catalizador se estudió el comportamiento de ésta en un uso prolongado, y se observó una conversión menor en 18.5% después de haber -- trabajado la resina durante 9 horas.
- e) Debe estudiarse más a fondo el fenómeno de la deactivación - y reactivación de la resina, pues parece ser que el mismo -- ácido usado como reactivo puede proporcionar centros activos que "regeneran" a la resina, introduciéndose en la malla macromolecular, este fenómeno es diferente a la reactivación - de la resina, que normalmente se hace con óleum a aproximadamente 150°C, pero proporciona prácticamente el mismo efecto con el consiguiente ahorro de la reactivación.

f) Las condiciones de operación para los procesos respectivos - se establecieron variando condiciones de temperatura y bus-- cando siempre una mayor conversión, Es así que se utilizó - nitrógeno para remover el agua disolviéndola y abatiendo la temperatura de ebullición de la mezcla reaccionante.

De acuerdo a los procesos aquí presentados y a los análisis realizados se observó que usando la resina de intercambio -- iónico pueden alcanzarse grandes conversiones a productos, - que incluso pueden competir con las conversiones alcanzadas utilizando los ácidos minerales que comunmente se aplican co mo catalizadores en esterificación.

g) Por último debe decirse que aún existe un campo muy amplio - en el estudio de la resina Amberlyst 15 como catalizador en reacciones, y conociendo las ventajas que ofrece se puede -- pensar seriamente en su utilización.

h) La expresión de rapidez de reacción, y los valores de conversión al equilibrio permiten el dimensionar el equipo indus-- trial, así como establecer las condiciones de operación.

i) El comportamiento mostrado por este catalizador, permite el establecer las bases de diseño de un nuevo proceso indus- - trial de producción de ésteres.

B I B L I O G R A F I A .

1.- ELSAYED SABRY MANSOUR NASR

"CINETIQUE D'ESTERIFICATION D'ACIDE GRAS UTILISATION DES -  
TITANATES"

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOLOUSE JUIN 1983 FRAN  
CIA pp. 3, 4, 5, 9, 10

2.- KIRK - OTHMER. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, THIRD  
EDITION, VOL. 9

"ESTERIFICATION" JOHN WILEY & SONS 1980 pp. 291, 292

3.- P.H. GROGGINS

"UNIT PROCESSES IN ORGANIC SYNTHESIS" FIFTH EDITION MCGRAW  
HILL INTERNATIONAL STUDENT EDITION pp. 694, 695, 696, 697  
700, 701

4.- MURRAY R. SPIEGEL

"PROBABILIDAD Y ESTADISTICA" MCGRAW - HILL 1976 1a. EDI--  
CION pp. 346

5.- MORRISON & BOYD

"QUIMICA ORGANICA" FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, SA. 1976

6.- AMBERLYST 15

SYNTHETIC RESIN CATALYST PROCESS CHEMICALS RHOM & HAAS Co.  
1978

7.- KUNIN R.

"ION EXCHANGE RESINS" WILEY NEW YORK, 1950

8.- CASTELLAN, GILBERT W.

"PHYSICAL CHEMISTRY " SECOND EDITION ADDISON - WESLEY - -  
PUBLISHING COMPANY CAP. 31 Y 32

9.- SMITH, J.M.

"CHEMICAL ENGINEERING KINETICS" 2ND. EDITION, 1979 MCGRAW-  
HILL

10.- PERRY & CHILTON

"CHEMICAL ENGINEERS HAND BOOK" FIFTH EDITION MCGRAW - HILL  
1978

11.- LEVARIO LARA MIGUEL ANGEL

"PREPARACION DE ACETATO DEL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL -  
MEDIANTE EL EMPLEO DE UN CATALIZADOR SOLIDO" FACULTAD DE -  
QUIMICA U.N.A.M. 1980 pp. 10, 11, 13, 14, 15



12.- LAZCANO HERNANDEZ M.

"ESTUDIO PRELIMINAR TECNICO ECONOMICO PARA LA PRODUCCION DE  
ESTEARATO DE BUTILO Y MONOESTEARATO DEGLICENILO" FACULTAD  
DE QUIMICA U.N.A.M. 1981 pp. 6, 7, 8, 9 y 22

13.- ARGUELLO LICEA TARSICIO B.

"CATALISIS CON RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO" FACULTAD DE  
ESTUDIOS SUPERIORES (FES) CUAUTITLAN U.N.A.M. 1981 MEXICO  
pp. 2, 3, 4, 5, 6, 92, 93, 94 y 95