

38  
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

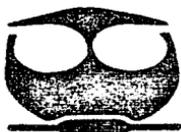
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES

“ESTABLECIMIENTO DE LA ECUACION DE  
RAPIDEZ PARA LA HIDRÓLISIS DEL  
DIACETATO DE ETILEN GLICOL”

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
PRESENTA  
CURIEL LÓPEZ GERARDO RAFAEL



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE**

Prof. CETINA ROSADO RAÚL

**VOCAL**

Prof. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN G.

**SECRETARIO**

Prof. CUEVAS GARCÍA ROGELIO

**1er. SUPLENTE**

Prof. RUIZ TREJO RODOLFO

**2o. SUPLENTE**

Prof. BENITEZ PATRICIO ADRIAN

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR

  
\_\_\_\_\_  
Dr. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN

SUPERVISOR TECNICO

  
\_\_\_\_\_  
I. Q. MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA

SUSTENTANTE

  
\_\_\_\_\_  
CURIEL LÓPEZ GERARDO RAFAEL

A mis padres, Roberto y Leonor,  
con mi mas profundo cariño y  
aprecio, como un pequeño  
homenaje a la dedicacion y amor  
con que han guiado mi vida.

A mis compañeros y mas  
sinceros amigos, mis  
hermanos: Bertha, Carmina,  
Rúben, Roberto, Patricia,  
Ofelia y Rogelio

Con especial cariño, a mis sobrinos,  
Karen, Rúben, Eduardo (♫) Jocelyn  
y Jr.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	
Principios de la cinética de las reacciones	4
Análisis de los datos de la cinética de las reacciones	9
Características de los reactivos	14
DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
Material	18
Sustancias	19
Técnica experimental	20
Algoritmos de cálculo	25
RESULTADOS	
Factores de corrección	29
Condiciones adecuadas para la reacción	30
Resultados experimentales	31
Parámetros cinéticos	47
CONCLUSIONES	65
APÉNDICE A	67
APÉNDICE B	72
BIBLIOGRAFÍA	77

## INTRODUCCIÓN

---

En este trabajo se realiza el estudio cinético de un sistema complejo de reacciones. El problema consiste en determinar los parámetros cinéticos de la ecuación de velocidad de reacción de este sistema, con el fin de establecer dicha ecuación.

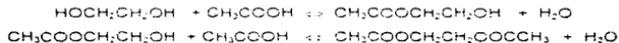
Actualmente se realiza en el laboratorio de Ingeniería de Reactores la práctica denominada "Determinación del esquema de reacción para la hidrólisis del diacetato de etilén glicol", en la cual se estudia el mismo sistema de reacción que en este trabajo, sin embargo, en dicha práctica los alumnos solo determinan la cantidad de cada uno de los productos de cada etapa de reacción, sin determinar ningún parámetro cinético.

En algunas ocasiones la práctica que realizan los alumnos consiste en determinar el esquema de reacción a partir de la reacción inversa, la esterificación del etilén glicol. Dependiendo de qué reacción se estudie, los alumnos deben llegar a establecer alguno de los siguientes esquemas de reacción:

a) hidrólisis del diacetato de etilén glicol.



b) esterificación del etilén glicol.



Estos sistemas constan de dos reacciones que son a la vez simultáneas y consecutivas, pero además son reversibles, por lo que su análisis por métodos tradicionales resulta inadecuado. De aquí surge la necesidad de implantar una metodología de resolución que nos permita obtener el valor de los parámetros cinéticos con un aceptable grado de precisión, y preferentemente que resulte lo más sencilla posible.

---

---

Para lograr lo anterior, este trabajo contempla la elaboración de una nueva práctica para el laboratorio de Ingeniería de Reactores, de modo que el grado de complejidad del problema planteado en la práctica no debe impedir su resolución al estudiante. La elaboración de dichas prácticas está contemplada en la propuesta de reforma de la enseñanza experimental.

El trabajo a realizar consiste en establecer la ecuación de rapidez de reacción, la cual incluye la constante de velocidad y los órdenes de reacción de cada uno de los reactivos, primero a partir de la hidrólisis y posteriormente considerando la reacción inversa, la esterificación.

De acuerdo a lo anterior, los objetivos de este trabajo son

1. Encontrar condiciones adecuadas para la reacción (concentración del catalizador: ácido sulfúrico) a una temperatura dada (50 C), de manera que podamos aislar la primera de las dos reacciones que se llevan a cabo tanto en la hidrólisis como en la esterificación, y que además proceda a una velocidad adecuada para estudiar su cinética.
2. Establecer una metodología de resolución que nos permita obtener a partir de los resultados experimentales el valor de los parámetros cinéticos que describen la ecuación de velocidad de reacción. Una vez obtenidos dichos parámetros, establecer la ecuación de rapidez tanto de la hidrólisis del diacetato de etilén glicol como de la esterificación de etilén glicol.
3. Proponer una nueva práctica para implantarla en el curso práctico de la materia Ingeniería de Reactores, de acuerdo a la propuesta de reforma de la enseñanza experimental.

---

En la Propuesta de reforma a la enseñanza experimental se establece<sup>71</sup>

"La enseñanza teórica es y solo es en esencia pasiva, receptiva, unidireccional, en el sentido: estudiante, entiende esto que es así. En la enseñanza teórica no tiene cabida otro sentido: estudiante, por tus propios medios, con tus sentidos y con lo que dispones, llega tu solo, como lo han hecho otros antes también, a la apropiación personal del conocimiento, a la comprensión del fenómeno en su entera dimensión de causalidad, en los hechos mismos, en la concreción extrema. Todo esto no cabe en la enseñanza teórica, es lo que cabe: es lo que es, solo es y debe ser la enseñanza experimental

"Este es el papel de la enseñanza experimental en el proceso enseñanza-aprendizaje que el estudiante vaya por su propio pie y guiado por el profesor al encuentro del conocimiento".

Es en este contexto en el cual se desarrolla el presente trabajo, con el propósito de mejorar la enseñanza experimental que se imparte en el laboratorio de Ingeniería de Reactores.

## ANTECEDENTES

---

## PRINCIPIOS DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES.

### **Terminología básica<sup>(10)</sup>.**

La cantidad de un componente seleccionado, A, que se convierte o produce por unidad de tiempo, por cantidad unitaria de una variable de referencia, y en un sistema que reacciona químicamente, se define como velocidad de reacción,  $r_A$ .

$$r_A = (1/\nu) \frac{dN_A}{dt} \quad (1)$$

De acuerdo a esta definición,  $r_A$  es negativa, si A se refiere a un reactivo, en tanto que será positiva, si A se refiere a un producto de la reacción. Aunque siempre se utilizan unidades molares para medir las cantidades medidas del componente que se sigue,  $N_A$ , también se aceptan las unidades de masa. Otras variables relacionadas con la concentración se emplean también para definir la velocidad, por ejemplo la radioactividad, alguna propiedad óptica y la presión.

La variable de referencia  $\nu$  en reacciones de fluidos homogéneos es casi siempre el volumen del fluido reaccionante  $V$  o del reactor  $V_R$ . Al trabajar con sistemas heterogéneos lo son la masa del sólido  $W$ , o la superficie del mismo,  $S$ , para reacciones sólido-fluido, mientras que el empleo del área interfacial como  $\nu$  se encuentra en las reacciones fluido-fluido. Cuando el volumen del sistema de fluido reaccionante se mantiene constante, la ecuación (1) se simplifica a

$$r_A = dC_A/dt \quad (2)$$

en donde  $C_A$  es la concentración del componente A y  $t$  es el tiempo.

---

Se puede escribir una expresión general de velocidad de reacción para el componente  $i$  como sigue:

$$r_i = f(C, T, P, m) \quad (3)$$

En este caso,  $C$  representa las concentraciones de los reactivos,  $T$  es la temperatura,  $P$  la presión total y  $m$  incluye otros parámetros que no sean  $C$ ,  $T$  y  $P$  que ya se tomaron en consideración, sobre todo en reacciones heterogéneas, como la superficie del catalizador o el área interfacial. En lo que respecta a las concentraciones de los reactivos  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $E$ , la expresión de velocidad para una reacción irreversible simple es

$$r_A = k C_A^a C_B^b C_C^c \dots C_E^e \quad (4)$$

La constante de proporcionalidad  $k$  de la ecuación (4) se denomina *constante de velocidad específica de la reacción*, o simplemente, *constante de velocidad*. El valor de  $k$  depende de la temperatura. La presión y la presencia de catalizadores afecta también a  $k$ . Las unidades y el valor de  $k$  varían en función del componente específico al que se refiere dicha constante, el orden de la reacción y las unidades de  $C$ .

El *orden de la reacción* es la suma de los exponentes de la ecuación (4) determinados empíricamente, y no necesariamente son números enteros. El orden de la reacción puede referirse también a los reactivos individuales, por ejemplo, de  $a$ -ésimo orden con respecto al componente  $A$ , de  $b$ -ésimo orden con respecto a  $B$ , etc.

El orden de reacción concuerda con la *moleculandad* (es decir, el número de moléculas que realmente toma parte en la reacción) solo en el caso de una reacción elemental. En ésta situación la expresión de velocidad se deriva directamente de la ecuación estequiométrica, dado que ésta describe el verdadero mecanismo de reacción. Por ejemplo, la ecuación estequiométrica de una reacción elemental:  $aA + bB \rightarrow cD$  indica una expresión de velocidad:  $-r_A = k C_A^a C_B^b$ . Aquí, los valores de  $a$  y  $b$  deben ser enteros positivos. En contraste, no existe en general una relación directa entre el orden de la reacción y la estequiometría de la misma para una reacción no elemental.

---

---

La dependencia de la expresión de la velocidad en función de la temperatura (ecuación 3) se representa casi siempre mediante la constante de velocidad a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (5)$$

En esta ecuación,  $A$  se denomina *factor de frecuencia* y tiene las mismas unidades de  $k$ . De manera general, las unidades de  $k$  son  $(\text{dm}^3/\text{mol})^n/\text{seg}$ , donde  $n$  es el orden de la reacción.  $E$  es la *energía de activación* y Arrhenius consideró que se trataba de la cantidad de energía que sobrepasa al nivel de energía promedio que deben tener los reactivos con el fin de que se desarrolle la reacción. Aunque la energía de activación no se ve afectada por la temperatura en un intervalo moderado (5 a 10 °C), existen algunas excepciones. Otros factores que influyen en  $E$  son la presión y la presencia de un catalizador.

#### **Reacciones complejas.**

Casi todas las reacciones importantes en lo que respecta a procesos industriales tienen una naturaleza muy compleja debido a que sus mecanismos de reacción son considerablemente distintos de las ecuaciones estequiométricas. En tales casos el mecanismo de reacción se determina a menudo por prueba y error postulando que la reacción global se desarrolla siguiendo dos o más etapas elementales de reacción. La expresión global de velocidad resultante se compara después con los datos experimentales a fin de examinar el grado de similitud entre ambas. Este procedimiento se repite hasta obtener el grado de exactitud deseado.

Las etapas de reacción de un mecanismo complejo pueden desarrollarse en forma reversible, simultánea y/o consecutiva. En cualquier caso, la velocidad neta de la reacción global se considera como la suma de las velocidades de todas las etapas de reacción individuales basadas en un componente en particular.

---

*Reacciones reversibles.*

Este tipo de reacción se refiere al caso en el que la conversión de reactivos a productos no es completa y, en consecuencia, la reacción inversa adquiere importancia. Por ende, para el siguiente conjunto de reacciones reversibles cada una de las cuales es elemental,



La velocidad neta de desaparición del componente A se describe por medio de

$$-r_A = k_f C_A C_B - k_r C_D C_E \quad (7)$$

Si el sistema reaccionante es una solución ideal (esto es, si las actividades son proporcionales a las concentraciones), la siguiente relación es válida en el equilibrio:

$$C_D C_E / C_A C_B = k_f / k_r = K_{eq} = \text{constante de equilibrio} \quad (8)$$

*Reacciones consecutivas (o en serie).*

Hay un caso sencillo que se puede ilustrar como sigue:



Si se supone una reacción elemental por cada etapa,

$$-r_A = k_1 C_A \quad (10)$$

$$-r_D = k_2 C_B \quad (11)$$

$$-r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (12)$$

---

*Reacciones paralelas (laterales o simultáneas)*

Estos son procesos que comprenden uno o más reactivos que sufren reacciones que obedecen a más de un patrón dado. Un ejemplo simple es



con expresiones de velocidad en condiciones de volumen constante,

$$-r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A^{m_1} + k_2 C_A^{n_2} \quad (14)$$

$$r_B = dC_B/dt = k_1 C_A^{m_1} \quad (15)$$

$$r_D = dC_D/dt = k_2 C_A^{n_2} \quad (16)$$

La velocidad relativa de producción se obtiene mediante las ecuaciones (15) y (16), como sigue.

$$dC_B / dC_D = (k_1/k_2)(C_A)^{m_1-n_2} \quad (17)$$

La ecuación (17) indica que la formación de B se ve favorecida por la gran concentración de A, cuando  $m_1 - n_2 > 0$ , en tanto que prevalece el caso inverso cuando  $m_1 - n_2 < 0$ . La concentración de A necesaria para obtener un producto favorable se ajusta parcialmente al seleccionar la clase apropiada de reactor. Otro ejemplo de reacciones paralelas:



que se puede tratar al aplicar un método similar al anterior.

Las ecuaciones de velocidad en condiciones de volumen constante para casos simples de reacciones reversibles, consecutivas y paralelas se resuelven fácilmente por métodos analíticos al obtener las constantes de velocidad, relaciones de concentración-tiempo etc.

---

## ANÁLISIS DE LOS DATOS DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES

### **Introducción<sup>(1)</sup>:**

Los reactores batch son usados principalmente para determinar los parámetros de la ecuación de velocidad para reacciones homogéneas. Esto se realiza usualmente midiendo la concentración como una función del tiempo y entonces se usa el método diferencial o integral de análisis de datos para determinar el orden de reacción y la constante específica de reacción,  $k$ . Si se monitorea algún otro parámetro de reacción diferente a la concentración, tal como la presión, entonces podemos reescribir el balance molar en términos de la variable medida.

### **Método diferencial de análisis de velocidad<sup>(2)</sup>:**

El método diferencial requiere una diferenciación de los datos experimentales de  $C$  en función de  $t$ , para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida en base a la ecuación de velocidad propuesta.

Este método utiliza directamente la expresión de velocidad diferencial para evaluar el modelo de reacción supuesto. El método sirve para manejar mecanismos complejos o cuando la integración de la expresión de velocidad es difícil. Sin embargo, los datos utilizados en este método deben ser más precisos y amplios que los que se aplican al método integral.

Cuando la reacción es irreversible, es posible en muchos casos determinar el orden de reacción y la constante específica de reacción por diferenciación numérica de los datos de concentración contra tiempo. Este método es aplicable cuando las condiciones de reacción son tales que la velocidad es esencialmente función de la concentración de solo uno de los reactivos, por ejemplo, para la reacción de descomposición.



$$-r_A = kC_A^a \quad (19)$$

En este caso, el método diferencial puede usarse

Sin embargo, utilizando el método de excesos también es posible determinar la relación entre  $-r_A$  y las concentraciones de los otros reactivos. Esto es, para la reacción irreversible



con la ecuación de velocidad

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \quad (20)$$

donde  $a$  y  $b$  son ambos conocidos, la reacción puede efectuarse primero con un exceso de  $B$  tal que  $C_B$  permanezca esencialmente constante durante el curso de la reacción y

$$-r_A = k' C_A^a \quad (21)$$

donde:

$$k' = k C_B^b \quad (22)$$

Después de determinar  $a$ , la reacción es efectuada con un exceso de  $A$ , para la cual la expresión de velocidad es

$$-r_A = k'' C_B^b \quad (23)$$

---

Las unidades típicas de la constante de rapidez  $k$ , y las constantes de pseudo orden  $k'$  y  $k''$  son las siguientes

$$r_A \text{ [ = ] mol / dm}^3 \text{ s}$$

$$k = r_A / C_A^a C_B^b \text{ [ = ] (dm}^3 \text{ / mol)}^{a+b-1} \text{ / s}$$

$$k' = k C_B^b$$

$$k' \text{ [ = ] (dm}^3 \text{ / mol)}^{a-1} \text{ / s}$$

$$k'' = k C_A^a$$

$$k'' \text{ [ = ] (dm}^3 \text{ / mol)}^{b-1} \text{ / s}$$

Tanto  $a$  como  $b$  pueden ser determinadas usando el método de excesos acoplado con un análisis diferencial de datos obtenidos de un sistema batch

Para esbozar el procedimiento usado en el método diferencial de análisis, considerar una reacción efectuada en un reactor batch de volumen constante en el cual la concentración es registrada como una función del tiempo de reacción. De la combinación del balance molar y la ecuación de velocidad, se obtiene

$$-dC_A/dt = kC_A^a \quad (24)$$

Tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación (26), resulta:

$$\ln (-dC_A/dt) = \ln k + a \ln C_A \quad (25)$$

observese que la pendiente de una gráfica de  $\{\ln (-dC_A/dt)\}$  en función de  $[\ln C_A]$  es el orden de la reacción. Para obtener la derivada  $\{-dC_A/dt\}$  usada en esta gráfica, se tienen que diferenciar los datos concentración-tiempo ya sea numéricamente o gráficamente.

---

### **Método integral de análisis de velocidad.**

El método integral consiste en comparar las concentraciones observada y estimada en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de  $C_t$  en función de  $t$ .

En el método integral de análisis se ensaya siempre una ecuación cinética particular, se integra y se comparan los datos calculados de  $C$  frente a  $t$  y si el ajuste no es satisfactorio se sugiere y ensaya otra ecuación cinética. El procedimiento general de cálculo puede resumirse del modo siguiente:

1. En un sistema de volumen constante la expresión cinética para la desaparición del reactante A será de la forma siguiente:

$$-r_A = -dC_A/dt = f(k, C) \quad (26)$$

o en el caso menos general en que los términos dependientes a la concentración, puedan separarse en términos independientes, resulta:

$$-r_A = -dC_A/dt = k f(C) \quad (27)$$

Con cualquiera de estas dos ecuaciones procedemos como se indica a continuación, sin embargo, el método resulta más sencillo empleando la ecuación (27).

2. Se separan variables de la ecuación (27) resultando:

$$-dC_A/f(C) = k dt$$

En la que  $f(C)$  solamente ha de contener concentraciones que puedan expresarse en función de  $C_A$ . La integración de la ecuación (27) puede hacerse analítica o gráficamente, para dar

---

$$-\int_{C_0}^{C} (dC_A / f(C)) = k \int_0^t dt = kt \quad (28)$$

3. Esta función de la concentración es proporcional al tiempo, por lo tanto una representación gráfica de  $[-\int_{C_0}^{C} (dC_A / f(C))]$  vs  $t$  ha de conducir a una recta de pendiente  $k$  para esta ecuación cinética en particular

4. A partir de los datos experimentales se calculan los valores numéricos de la integral de la ecuación (30) y se representan frente a los correspondientes tiempos en la mencionada gráfica

5. Se observa si estos datos se distribuyen sobre una recta que pasa por el origen, en caso afirmativo podemos decir que la ecuación cinética ensayada se ajusta a los datos. Si los datos se distribuyen mejor sobre una curva, hemos de rechazar esta ecuación cinética y su mecanismo, y ensayar con otra ecuación

Existe otra manera de comprobar la ecuación cinética propuesta, la cual consiste en calcular los valores de  $k$  a varios valores experimentales de  $C_A$  y  $t$ . La constancia de los valores de  $k$  calculados de esta manera confirmará que el modelo supuesto es el correcto. Lo contrario indica un modelo de reacción diferente

El método integral es especialmente adecuado para ajustar reacciones sencillas correspondientes a reacciones elementales

---

## CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTIVOS<sup>12</sup>.

### **Ácido acético.**

*Peso molecular:* 60.05

*Composición:* C 40.00%, H 6.71%, O 53.29%

*Fórmula:* CH<sub>3</sub>COOH

*Obtención:* a partir de acetileno y agua, vía acetaldehído por oxidación con aire

*Características físicas:* líquido, de olor irritante (picante).

*Densidad*<sup>18</sup>: (liq) 1.053; (sol) 1.266

*Punto de ebullición:* 118 °C

*Riesgos de fuego:* muy inflamable

*Incompatibilidad:* carbonatos, hidroxidos, muchos óxidos y fosfatos, etc

*Toxicidad:* produce quemaduras de la piel, su ingestión puede causar corrosión severa de la boca y el tracto digestivo, con vómito, hematemesis, diarrea, colapso circulatorio, uremia y hasta la muerte, la exposición crónica puede provocar erosión del esmalte de los dientes, bronquitis, irritación de ojos

### **Ácido sulfúrico.**

*Peso molecular:* 98.09

*Composición:* H 2.06%, O 65.25%, S 32.69%

*Fórmula:* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Características físicas:* líquido oleoso, claro, incoloro, inodoro.

*Densidad:* 1.84

*Punto de ebullición:* 290 °C

*Riesgos especiales:* muy corrosivo

*Toxicidad:* corrosivo para todos los tejidos del cuerpo, la inhalación de vapores concentrados puede causar serios daños de pulmón, el contacto con los ojos puede provocar la pérdida total de la visión, el contacto con la piel puede provocar severa necrosis, su ingestión puede causar graves daños y la muerte.

---

**Etilen glicol .**

*Peso molecular:* 62.07

*Composición:* C 38.70%, H 9.74%, O 51.56%

*Fórmula:* HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

*Obtención:* preparado a gran escala por la hidratación del óxido de etileno.

*Características físicas:* líquido ligeramente viscoso, de sabor dulce; considerablemente higroscópico.

*Densidad<sup>15</sup>:* 1.1204

*Punto de ebullición:* 197.6 C

*Punto de fusión:* -13 C

*Flash point:* 115 C

*Toxicidad:* constituye un riesgo cuando se ingiere; provoca una estimulación transitoria del sistema nervioso central seguido de depresión, vomito, coma, falla respiratoria, convulsiones, daño renal, el cual puede seguir de anuria, uremia o muerte. La dosis letal en humanos es aproximadamente 1.4 mL/kg o 100 mL.

**Monoacetato de etilen glicol .**

*Sinónimos:* 1,2-etanodiol monoacetato, glicol-monoacetin.

*Peso molecular:* 104.10

*Composición:* C 46.15%, H 7.75%, O 45.11%

*Fórmula:* CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

*Características físicas:* líquido

*Densidad:* 1.108

*Punto de ebullición:* 182 C

---

**Diacetato de etilen glicol .**

**Sinónimos:** 1,2-etanodiol diacetato, glicol diacetato, diacetato de etileno.

**Peso molecular:** 146.14

**Composición:** C 49.31%, H 6.9%, O 43.79%

**Fórmula:**  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$

**Obtención:** preparado a partir de bromuro de etileno, ácido acético glacial y acetato de potasio.

**Características físicas:** líquido.

**Densidad:** 1.104

**Punto de ebullición:** 190-191°C

**Punto de fusión:** -31°C

**Flash point:** 96°C

**Agua.**

**Sinónimos:** óxido de hidrógeno.

**Peso molecular:** 18.016

**Composición:** H 11.19%, O 88.81%

**Fórmula:**  $\text{H}_2\text{O}$

**Características físicas:** líquido, incoloro, inodoro.

**Densidad<sup>3</sup> a 4°C:** 1.0000

**Punto de ebullición:** 100°C

**Punto de fusión:** 0°C

**Riesgos de fuego:** ninguno, se utiliza como agente extintor.

**DESARROLLO  
EXPERIMENTAL**

---

El desarrollo experimental de este trabajo se llevo a cabo básicamente en tres etapas. La primera consistio en obtener factores de correccion que permitieran relacionar la lectura que obtenemos del equipo de analisis, un cromatografo de gases con detector de ionización de llama, el cual reporta resultados en unidades de area, con la concentración real (dada en mol/L) de la muestra que se esta analizando.

La segunda etapa consistio en encontrar condiciones adecuadas para la reaccion a una temperatura dada (80 C), de manera que se pueda aislar la primera de las dos reacciones que se llevan a cabo tanto en la hidrolisis como en la esterificación, y que además garanticen que la reaccion procede a una velocidad adecuada para el estudio de su cinética. Para lograr lo anterior, se utilizo un metodo de prueba y error en el cual se llevaron a cabo cada una de las reacciones bajo una gran cantidad de condiciones a fin de encontrar aquellas que nos resultaran más utiles. Cabe mencionar que a su vez la etapa de reaccion se divide en dos subetapas: la etapa de reaccion propiamente dicha, y la etapa de analisis cromatografico.

Una vez encontradas las condiciones optimas de reaccion, entramos en la tercera etapa, la cual consiste en llevar a cabo la reaccion en repetidas ocasiones, variando ligeramente las concentraciones iniciales de reactivos (en esta etapa, la concentración de catalizador es la misma en todas las reacciones), con el fin de obtener datos que nos permitan conocer los parametros cineticos de la ecuacion de rapidez de reaccion.

Resulta importante señalar que cada una de las etapas del desarrollo experimental involucra un analisis de los resultados obtenidos, con sus respectivos cálculos.

A continuación se presenta el material, las sustancias, la técnica experimental y los algoritmos de cálculo empleados en el desarrollo experimental.

---

---

## **MATERIAL**

### ***Reacción.***

Soporte universal  
Pinzas de tres dedos.  
Mantilla de calentamiento con agitación.  
Parrilla de calentamiento  
Refrigerante con mangueras.  
Matraz de bola con tres bocas de 100 mL.  
Portatermómetro  
Ágitador magnético  
Cronómetro  
Tapón de vidrio  
Termómetro  
Pipetas graduadas (1, 5 y 10 mL).  
Propipeta  
Vasos de precipitados de 100 mL.  
Probetas (25 y 100 mL)  
Lana mineral (aislante).

### ***Análisis cromatográfico.***

Frascos de 2 mL con tapa  
Jeringa de 1 mL  
Jeringa de 10 µL  
Cromatografo de gases con detector de ionización de llama, acoplado a una computadora con impresora.

---

## SUSTANCIAS

Ácido acético glacial

Ácido sulfúrico (al 98%)

Etilen glicol.

Monoacetato de etilen glicol

Diacetato de etilen glicol.

Agua destilada.

---

## TÉCNICA EXPERIMENTAL

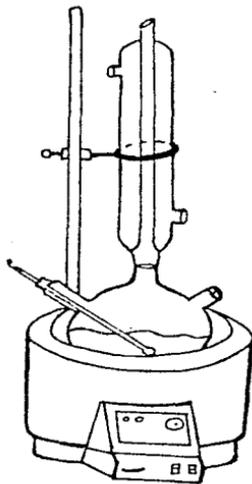
### *Reacción.*

La técnica experimental que se siguió para llevar a cabo la reacción consta de los siguientes pasos

- Se monta el equipo como se muestra en la figura 1
- Se aísla perfectamente el reactor para evitar pérdidas de calor
- Se debe mantener la temperatura constante de 80°C durante el transcurso de la reacción
- Los reactivos deben precalentarse hasta la temperatura de reacción, antes de ser mezclados. Para ello, el reactivo más pesado se calienta dentro del reactor, mientras que el más ligero se calienta en una parrilla
- Una vez que los reactivos se encuentran a la temperatura de 80 C, se mezclan en el reactor y al mismo tiempo se agrega el catalizador (ácido sulfúrico). En este momento se arranca el cronómetro
- Se toman muestras cada determinado tiempo para analizarlas las cuales deben ser de aproximadamente 0.1 mL, y deben colocarse en hielo para detener la reacción.
- Se analiza cada muestra en el cromatógrafo y, haciendo uso de los factores de corrección, se convierten los resultados a concentraciones

---

FIGURA 1



---

### **Determinación de condiciones adecuadas de reacción.**

Para encontrar las condiciones adecuadas para la reacción (segunda etapa del desarrollo experimental), se utilizó un método de prueba y error que consistió en llevar a cabo cada una de las reacciones modificando algunas variables de una corrida a otra, y después se analizaban los resultados obtenidos. Las variables que se modificaban eran la concentración de catalizador y las concentraciones iniciales de los reactivos.

Específicamente, lo que se hizo fue tomar una de las reacciones (hidrólisis o esterificación) y llevarla a cabo varias veces, variando entre una y otra la concentración de catalizador para observar como variaba la velocidad a la cual se desarrollaba la reacción, hasta obtener una concentración que permitiera que procediera lo suficientemente lenta para estudiar su cinética.

Una vez que se determinaba la concentración de catalizador adecuada para una reacción (p.e., hidrólisis), se probaba en la otra (esterificación) para verificar su conveniencia. Si los resultados de esta última reacción no eran favorables, se probaban en ella varias concentraciones de catalizador hasta encontrar la adecuada y esta concentración se probaba nuevamente en la primera reacción (hidrólisis). Este procedimiento concluyó cuando se encontró una concentración de catalizador que resultó adecuada para ambas reacciones.

Una vez determinada la concentración de catalizador, se utilizó para efectuar nuevamente cada una de las reacciones varias veces variando esta vez las concentraciones iniciales de reactivos, a fin de encontrar las condiciones específicas que permitieran en cada caso evitar la segunda reacción y la reversibilidad de la primera. Todo esto se hizo con el fin de que el sistema de reacciones se simplificara y así poder determinar los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez.

---

### **Obtención de los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez.**

Durante la tercera etapa del desarrollo experimental todas las reacciones efectuadas se llevaron a cabo bajo las condiciones óptimas determinadas previamente.

En esta etapa se llevó a cabo cada una de las reacciones en repetidas ocasiones, variando las concentraciones iniciales de los reactivos. Las relaciones de concentraciones iniciales usadas para la reacción de hidrólisis fueron la estequiométrica, y excesos de agua de 5:1, 10:1 y 15:1 mol. Para la reacción de esterificación las relaciones usadas fueron la estequiométrica, y excesos de etilen glicol de 4:1, 5:1 y 6:1 mol.

Con el fin de calcular los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez de la reacción, se probaron los métodos integral y diferencial. Se trataba de ajustar los resultados experimentales de concentración en función del tiempo contra los calculados por medio de diversos modelos de reacción, hasta encontrar aquel al cual se ajustaran de manera satisfactoria.

Para simplificar los modelos a emplear, se utilizó el método de excesos, el cual consiste en poner uno de los reactivos de una reacción bimolecular, como las que en este trabajo se estudiaron, en exceso, de manera que su concentración permanezca prácticamente constante durante el desarrollo de la reacción. Así, la reacción se hace de orden cero respecto a ese reactivo ya que su concentración no depende del tiempo, y el análisis se reduce a determinar el orden y la constante de pseudo-orden para el reactivo limitante.

También se probaron modelos más complejos que contemplan la participación de los dos reactivos, de manera que al ajustarse los resultados experimentales nos permiten calcular la constante de rapidez de la reacción y los órdenes para cada uno de los reactivos.

---

En ambos casos (modelos simples o complejos) se considero que la reaccion es irreversible. Sin embargo, esto no es estrictamente cierto porque aunque las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones en las cuales la reaccion inversa es desfavorecida, cuando las concentraciones de los productos son considerables esta empieza a tomar importancia. Por esta razón, para calcular los parámetros cinéticos de las reacciones se consideraron sólo los resultados obtenidos antes de que se hubiera llevado a cabo gran parte de la reaccion. En estas condiciones las concentraciones de los productos eran pequeñas haciendo que la velocidad inversa fuera insignificante.

La reaccion en la cual los reactivos se encontraban en relacion estequiometrica se llevó a cabo durante un periodo de tiempo mayor con el proposito de que llegara al equilibrio, lo cual sólo se logro en la reaccion de esterificacion. La reaccion de hidrolisis se desarrollaba de manera tan lenta que no se logró que alcanzara al equilibrio.

A partir de los datos obtenidos de la reaccion en equilibrio se calcularon las constantes de equilibrio  $K_{eq}$  para cada una de las reacciones. Con estas constantes y las de las reacciones directas obtenidas previamente se calculan las constantes de rapidez para las reacciones inversas.

Una vez obtenidos todos los parametros cinéticos, el último paso consistio en establecer la ecuación de rapidez para el sistema de reacciones de la hidrolisis del diacetato de etilen glicol.

---

## ALGORITMOS DE CÁLCULO

### *Cálculo de la concentración de las muestras de reacción.*

En cada muestra de reacción analizada, obtener el % de área (%A) de cada uno de los compuestos que se encuentren presentes e identificarlos

Para el etilén glicol, monoacetato de etilén glicol y diacetato de etilén glicol, se calcula el %mol a partir de la ecuación

$$\%mol_i = \%A_i \cdot FM_i$$

Se normalizan los %mol, obtenidos, de modo que su suma de 100.00%.

Se calcula la concentración del etilén glicol, monoacetato de etilén glicol y diacetato de etilén glicol de la siguiente manera:

$$C_i = \%mol_i \cdot C^* \text{ DALES} / 100$$

Calcular, a partir del balance de materia, la concentración del ácido acético y del agua.

### *Cálculo de los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez.*

El modelo que mejor se ajustó a los resultados experimentales fue el de reacciones bimoleculares de segundo orden las cuales se desarrollaron en un reactor de tanque con agitación "batch" (por lotes o intermitente) isotérmico

#### *Reactor de tanque con agitación por lotes (batch)<sup>(1)</sup>*

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la masa de la especie *i* en un elemento de reactor de volumen *V* obedezca el siguiente enunciado

$$(\text{Velocidad de alimentación de } i \text{ al elemento de volumen}) - (\text{velocidad de salida de } i \text{ del elemento de volumen}) + (\text{velocidad de producción de } i \text{ en el elemento de volumen}) = (\text{velocidad de acumulación de } i \text{ en el elemento de volumen}) \quad (4)$$

---

---

En el caso del reactor batch, puesto que no existen corrientes de alimentación o de salida, sólo se aplican los dos últimos términos de la ecuación (a). Para un elemento de volumen  $V$ , el balance de masa es

$$rV = d(C_i V)/dt \quad (b)$$

donde  $C_i$  es la concentración de la especie  $i$  en cualquier momento, si el volumen de la mezcla reaccionante es constante, la ecuación (b) se transforma en

$$r = dC_i/dt \quad (c)$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción. Nótese que en el reactor batch el balance de masa coincide con la ecuación de rapidez de la reacción. Esto se debe a las restricciones de concentración y temperatura uniformes que satisfacen un reactor de tanque con agitación ideal, ya que se ha supuesto que el volumen es constante.

#### Reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden<sup>81</sup>

Considerar la reacción:



con la correspondiente ecuación cinética

$$-r_A = -dC_A/dt = -dC_B/dt = k C_A C_B \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que las cantidades de  $A$  y  $B$  que han reaccionado en cualquier tiempo  $t$  son iguales y vienen dadas por  $C_{A_0}X_A = C_{B_0}X_B$ , se puede escribir la ecuación (2) en función de  $X_A$  del modo siguiente:

$$-r_A = C_{A_0}(dX_A/dt) = k (C_{A_0} - C_{A_0}X_A)(C_{B_0} - C_{A_0}X_A) \quad (3)$$

---

---

La conversión fraccional  $X_A$  de un reactante dado A, se define como la fracción de ese reactante convertido en producto, o sea

$$X_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0} \quad (4)$$

Designando a la relación molar de los reactivos por  $M = C_{B0} / C_{A0}$ , tendremos

$$-r_A = C_{A0}(dX_A/dt) = k C_{A0}^2 (1 - X_A)(M - X_A)$$

que por separación de variables e integración formal, resulta:

$$\int_0^{X_A} [dX_A / ((1 - X_A)(M - X_A))] = C_{A0} k \int_0^t dt$$

Después de descomponer en fracciones parciales, integrar y efectuar operaciones, el resultado final, expresado en diferentes formas, es

$$\ln(1 - X_B) / (1 - X_A) = \ln(M - X_A) / (1 - X_A) = \ln(C_{B0} C_{A0}) / (C_{B0} C_A) = \ln C_B / (M C_A) = C_{A0} (M - 1) k t = (C_{B0} - C_{A0}) k t \quad (5)$$

Al aplicar este modelo, se establece que cada reactivo tiene un orden de reacción uno.

Para la reacción de hidrólisis

- A: diacetato de etilen glicol
- B: agua

Para la reacción de esterificación:

- A: ácido acético
  - B: etilen glicol
-

---

Resolviendo la ecuación de rapidez, se obtiene

$$\ln (C_B C_{A_0}) / (C_{B_0} C_A) = (C_{B_0} - C_{A_0}) k t$$

de donde

$$k = \ln (C_B C_{A_0}) / (C_{B_0} C_A) / (C_{B_0} - C_{A_0}) t$$

## RESULTADOS

---

## FACTORES DE CORRECCIÓN.

*Factores de corrección para determinar la concentración de cualquier muestra de reacción.*

Los factores de corrección gravimétricos y molares obtenidos se presentan en la siguiente tabla

Muestra	F <sub>G</sub>				F <sub>M</sub>			
	AcAc	EG	MAEG	DAEG	AcAc	EG	MAEG	CAEG
1	1.4495	1.0253	1.2841	1	3.5304	2.4167	1.8027	1
2	1.5308	1.0412	1.2629	1	3.7266	2.4543	1.7729	1
3	1.5578	1.0861	1.3068	1	3.6512	2.5501	1.8344	1
4	1.6432	1.0965	1.3178	1	4.0022	2.5866	1.8916	1
5	1.6536	1.0171	1.2882	1	4.0277	2.3973	1.8085	1
6	1.3483	1.0025	1.2526	1	3.284	2.3631	1.7585	1
7	1.4083	1.0562	1.2938	1	3.4295	2.4899	1.8164	1
Promedio	1.51307	1.04641	1.28589	1	3.6648	2.4669	1.8121	1
Dev. std	0.1077	0.0326	0.0202		0.2586	0.0773	0.0403	

Los resultados muestran que los valores calculados para el etilén glicol, monoacetato de etilén glicol y diacetato de etilén glicol, presentan una desviación del valor promedio muy pequeña, mientras que para el ácido acético la desviación es ligeramente mayor. Esto se debe a que este último compuesto es muy volátil, por lo que al preparar las mezclas existe una pérdida de la cantidad pesada inicialmente no cuantificada, lo que le resta exactitud a las mediciones realizadas. Sin embargo, puede considerarse que los resultados obtenidos son satisfactorios, y que el utilizar los factores de corrección calculados no representa una fuente considerable de error.

Así, los factores de corrección usados en el todos los cálculos posteriores fueron los valores promedio que se presentan en la tabla anterior.

---

---

## CONDICIONES ADECUADAS PARA LA REACCIÓN.

Como se mencionó para determinar las condiciones adecuadas para la reacción que nos permitieran aislar la segunda reacción que se lleva a cabo tanto en la reacción de hidrólisis como en la de esterificación, se probaron varias concentraciones de catalizador (ácido sulfúrico). Después de comparar los resultados obtenidos con cada una de las concentraciones, se determinó que la concentración más adecuada para nuestro trabajo era de 0.1% en peso de catalizador.

La reacción de esterificación es fuertemente favorecida por la presencia de catalizador, pero en ausencia de este procede a una velocidad muy lenta. Es por esto que se seleccionó una concentración tan pequeña de catalizador ya que si la cantidad era mayor, la reacción procedía tan rápido que se hacía muy difícil su estudio cinético.

En contraposición, la reacción de hidrólisis es menos favorecida por la presencia de catalizador, y sin este prácticamente no se lleva a cabo. Así, a la concentración de catalizador empleada su desarrollo era bastante lento, por lo que para favorecerla fue necesario usar grandes excesos de agua.

De este modo, se determinó que las condiciones a las cuales se llevaría a cabo la reacción para hacer su estudio cinético serían:

### *Reacción de hidrólisis*

Conc. de catalizador: 0.1% W de  $H_2SO_4$ .

Relación de conc. iniciales: Estequiométrica, exceso de agua de 5:1, 10:1 y 15:1 mol.

### *Reacción de esterificación*

Conc. de catalizador: 0.1% W de  $H_2SO_4$ .

Relación de conc. iniciales: Estequiométrica, exceso de EG de 4:1, 5:1 y 6:1 mol.

---

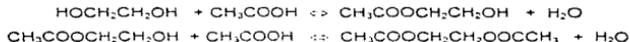
## RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Como se mencionó previamente los esquemas de reacción para la hidrólisis del diacetato de etilen glicol y para la esterificación del etilen glicol son:

a) hidrólisis del diacetato de etilen glicol.



b) esterificación del etilen glicol



Por simplicidad, en el desarrollo de este trabajo se usa la siguiente nomenclatura:

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$  Diacetato de etilen glicol (DAEG).

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  Monoacetato de etilen glicol (MAEG).

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  Etilen glicol (EG)

$\text{CH}_3\text{COOH}$  Ácido acético (AcAc)

$\text{H}_2\text{O}$  Agua

En las tablas siguientes se presentan los resultados obtenidos experimentalmente al llevar a cabo cada una de las reacciones en las condiciones señaladas. Las unidades en que se expresan las concentraciones son *mol/dm<sup>3</sup>* (M). Las concentraciones del diacetato de etilen glicol, monoacetato de etilen glicol y etilen glicol se calcularon a partir de los datos obtenidos por medio del análisis cromatográfico, mientras que los valores correspondientes al ácido acético y al agua se calcularon a partir de los balances de materia para cada una de las reacciones, los cuales se presentan a continuación

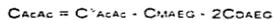
---

---

a) hidrólisis del diacetato de etilen glicol.



b) esterificación del etilen glicol



---

## HIDRÓLISIS

### Relación estequiométrica

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0				6 05290	11 98260
5	0 09972		0 09972	5 95318	11 88288
10	0 15040		0 15040	5 90250	11 83220
15	0 33202		0 33202	5 72088	11 65058
20	0 66401		0 66401	5 38889	11 31859
25	1 03339	0 06141	0 91058	5 08091	10 94921
30	1 28045	0 08505	1 11032	4 85752	10 70215
40	1 64259	0 13881	1 36497	4 54912	10 34001
50	1 95972	0 19368	1 57236	4 28686	10 02288
60	2 24839	0 25428	1 73983	4 05879	9 73421

Tabla 1

### Exceso de Agua (5:1 mol)

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0				4 5397	22 8758
1	0 0316		0 0316	4 5083	22 8442
2	0 0312		0 0312	4 5087	22 8446
3	0 0445		0 0445	4 4955	22 8313
4	0 0624		0 0624	4 4777	22 8134
5	0 0770		0 0770	4 4632	22 7988
8	0 1103		0 1103	4 4302	22 7655
10	0 0998		0 0998	4 4405	22 7760
12	0 0974		0 0974	4 4430	22 7784
14	0 1106		0 1106	4 4298	22 7652
17	0 2405		0 2405	4 3008	22 6353
20	0 2933		0 2933	4 2483	22 5825

Tabla 2

**Exceso de Agua (10:1 mol)**

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0				3 2495	32 1637
2				3 2495	32 1637
4	0 0568		0 0568	3 1927	32 1059
6	0 0591		0 0591	3 1903	32 1046
8	0 0536		0 0536	3 1959	32 1101
10	0 0716		0 0716	3 1778	32 0921
12	0 0792		0 0792	3 1703	32 0845
14	0 0936		0 0936	3 1559	32 0701
16	0 1583		0 1583	3 0912	32 0354
20	0 2188		0 2188	3 0307	31 9449
25	0 3120		0 3120	2 5375	31 8517
30	0 5712	0 0237	0 5239	2 7019	31 5925

Tabla 3

**Exceso de Agua (15:1 mol)**

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0				2 48970	37 63440
3	0 01947		0 01947	2 46923	37 61493
6	0 16137		0 16137	2 32733	37 47303
9	0 23113		0 23113	2 25757	37 40327
12	0 30420		0 30420	2 18450	37 33020
15	0 37513		0 37513	2 11357	37 25927
18	0 44662		0 44662	2 04208	37 18778
24	0 47485		0 47485	2 01384	37 15954
27	0 52722		0 52722	1 95148	37 10718
30	0 71152	0 04035	0 63081	1 81754	35 92288

Tabla 4

---

## ESTERIFICACIÓN

### Relación estequiométrica

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0	11 9881	5 7252	0	0	0
2	11 0009	4 8038	0 8556	0 0658	0 9872
4	10 4655	4 3488	1 2513	0 1251	1 5015
6	9 8733	3 8219	1 6918	0 2115	2 1148
8	9 4519	3 5060	1 9021	0 3170	2 5362
10	9 0531	3 1979	2 1197	0 4076	2 9350
12	8 8973	3 1027	2 1542	0 4683	3 0908
16	8 8875	3 1167	2 1163	0 4922	3 1006
20	8 8958	3 1398	2 0784	0 5069	3 0923
30	8 8595	3 1180	2 0857	0 5214	3 1286
40	8 8881	3 1334	2 0835	0 5082	3 1000

Tabla 5

### Exceso de EG (4:1mol)

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0	3 5100	14 4560	0		0
0 33	3 0086	13 9546	0 5014		0 5014
0 67	2 9454	13 8914	0 5646		0 5646
1	2 5567	13 5027	0 9533		0 9533
1 33	2 4558	13 4018	1 0542		1 0542
1 67	2 4072	13 3532	1 1028		1 1028
2	2 2470	13 1930	1 2630		1 2630
2 5	2 2055	13 1516	1 3044		1 3044
3	2 1570	13 1030	1 3530		1 3530
4	1 9301	12 8761	1 5799		1 5799
6	1 7518	12 6978	1 7582		1 7582
8	1 5574	12 5034	1 9526		1 9526
10	1 3431	12 2284	2 1669	0 0607	2 2883

Tabla 6

---

**Exceso de EG (5:1mol)**

TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0	2 9250	15 0580	0		0
0.33	2 7473	14 8803	0 1777		0 1777
0.67	2 2309	14 3639	0 6941		0 6941
1	2 2874	14 4204	0 6376		0 6376
1.33	2 1058	14 2388	0 8192		0 8192
1.67	2 0211	14 1541	0 9039		0 9039
2	1 9767	14 1097	0 9483		0 9483
2.5	1 6984	13 8314	1 2266		1 2266
3	1 7165	13 8495	1 2085		1 2085
4	1 4906	13 6236	1 4344		1 4344
6	1 2264	13 3594	1 6986		1 6986
8	0 9833	13 1163	1 9417		1 9417
10	0 8149	12 8812	2 1101	0 0667	2 2435

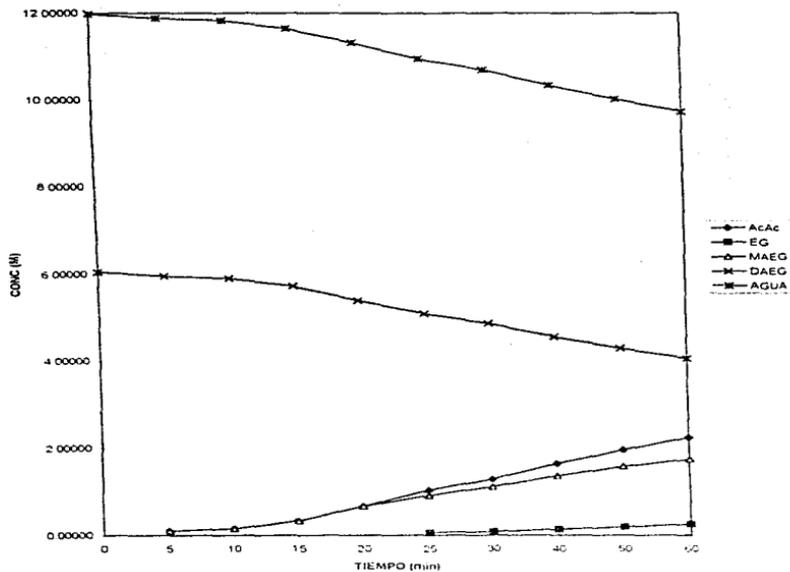
Tabla 7

**Exceso de EG (6:1mol)**

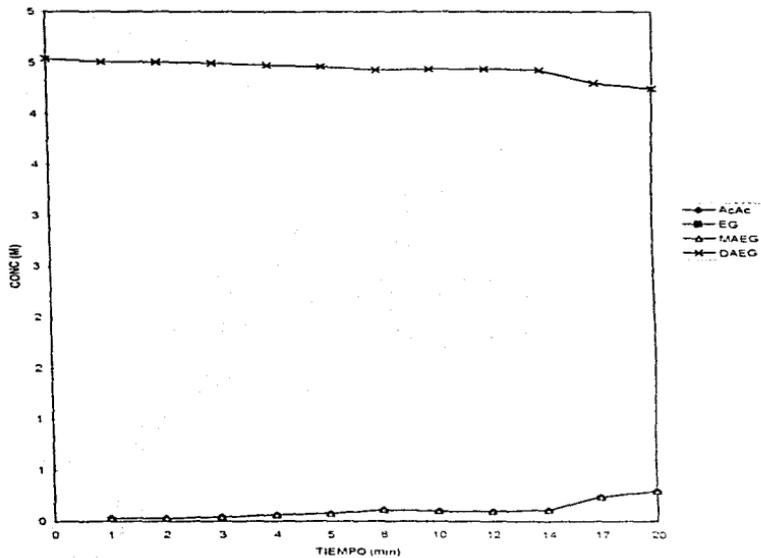
TIEMPO (minutos)	CONC AcAc	CONC EG	CONC MAEG	CONC DAEG	CONC AGUA
0	2 5070	15 4866	0		0
0.67	2 0534	15 0350	0 4536		0 4536
1	1 8076	14 7892	0 6994		0 6994
1.33	1 7221	14 7037	0 7849		0 7849
1.67	1 5814	14 5630	0 9256		0 9256
2	1 5591	14 5407	0 9479		0 9479
2.5	1 4763	14 4679	1 0307		1 0307
3	1 3422	14 3238	1 1648		1 1648
4	1 0977	14 0793	1 4093		1 4093
6	0 9110	13 8926	1 5960		1 5960
8	0 8164	13 7980	1 5906		1 6906
10	0 6639	13 6455	1 8431		1 8431
20	0 3839	13 2607	2 1231	0 1048	2 3327
30	0 2826	13 1543	2 2244	0 1100	2 4443

Tabla 8

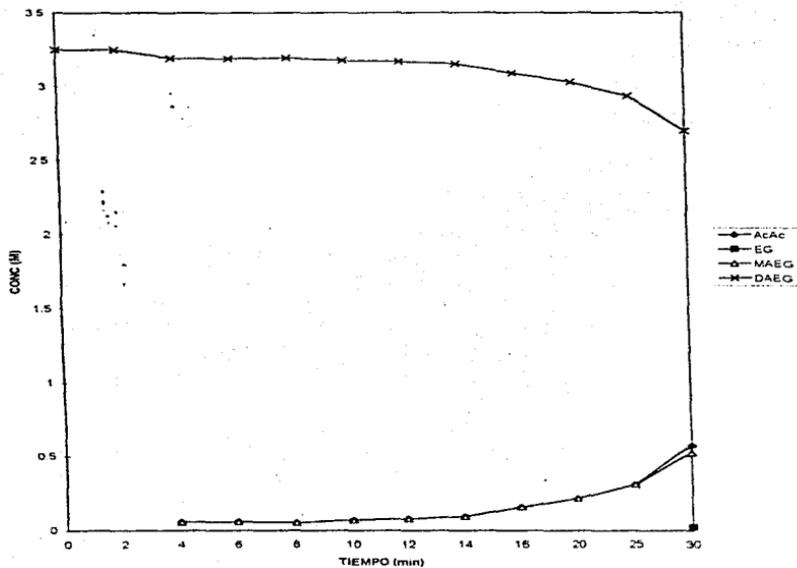
HIDROLISIS  
Relación estequiométrica



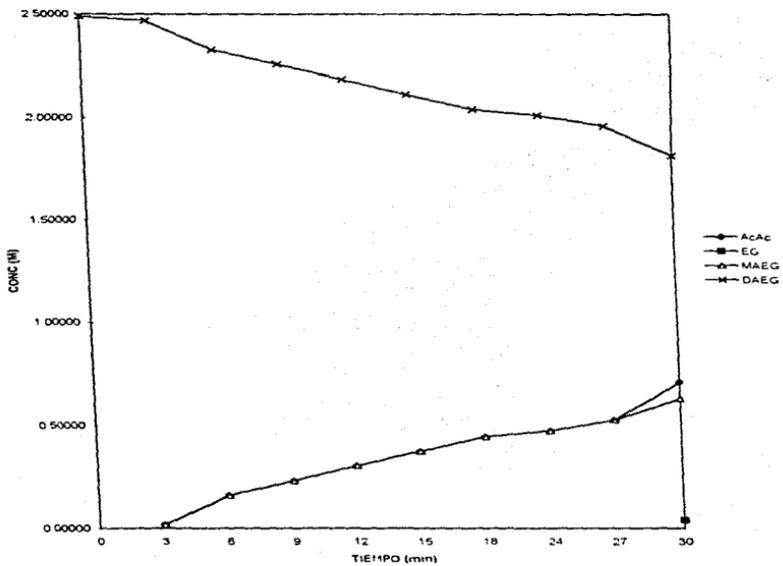
HIDRÓLISIS  
Excés de agua (5:1 mol)



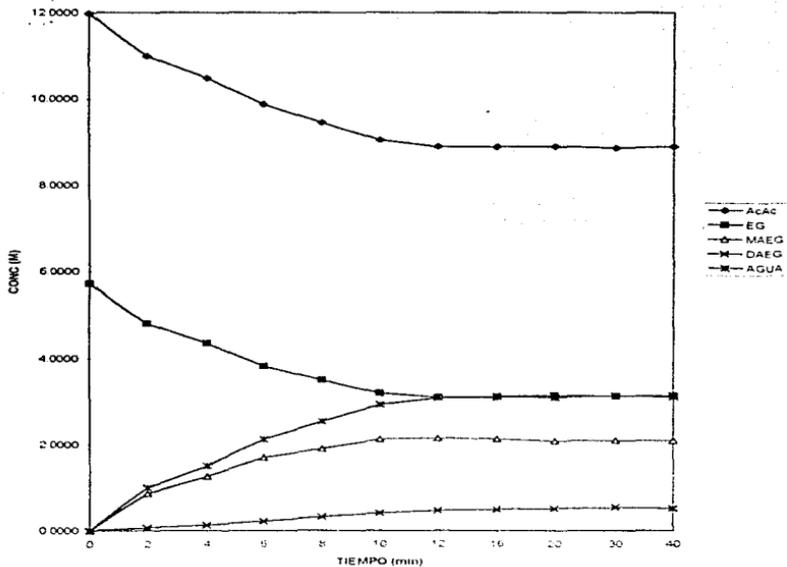
HIDRÓLISIS  
Exceso de agua (10:1 mol)



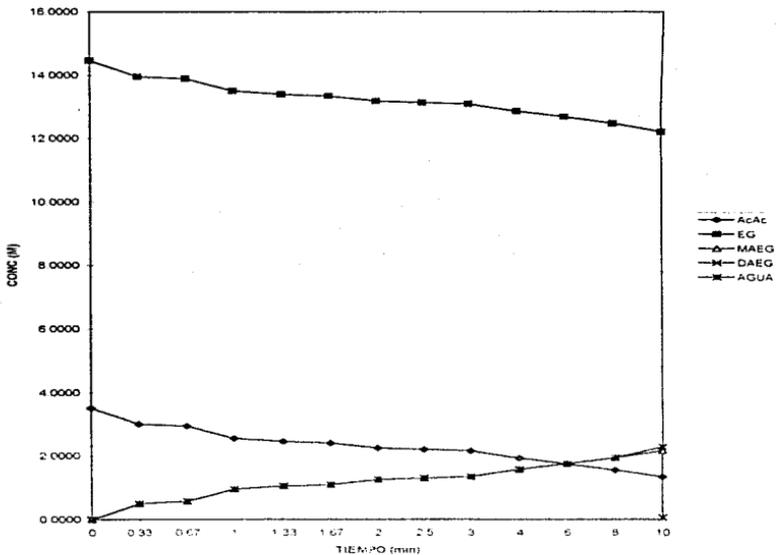
HIDRÓLISIS  
Exceso de agua (15:1 mol)



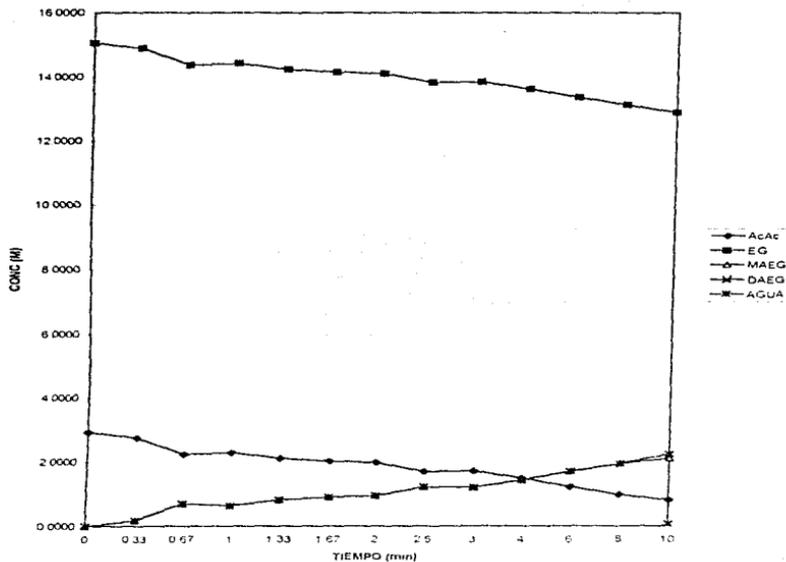
ESTERIFICACIÓN  
Relación estequiométrica



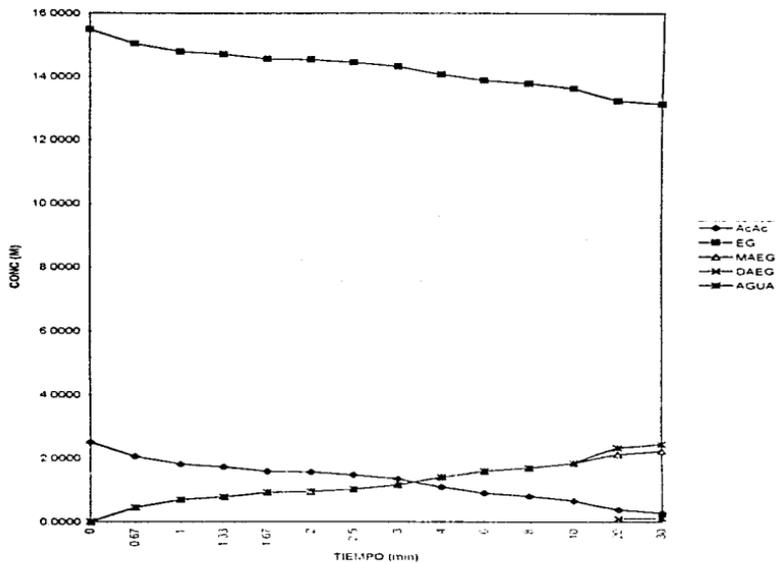
ESTERIFICACIÓN  
Exceso de EG (4:1 mol)



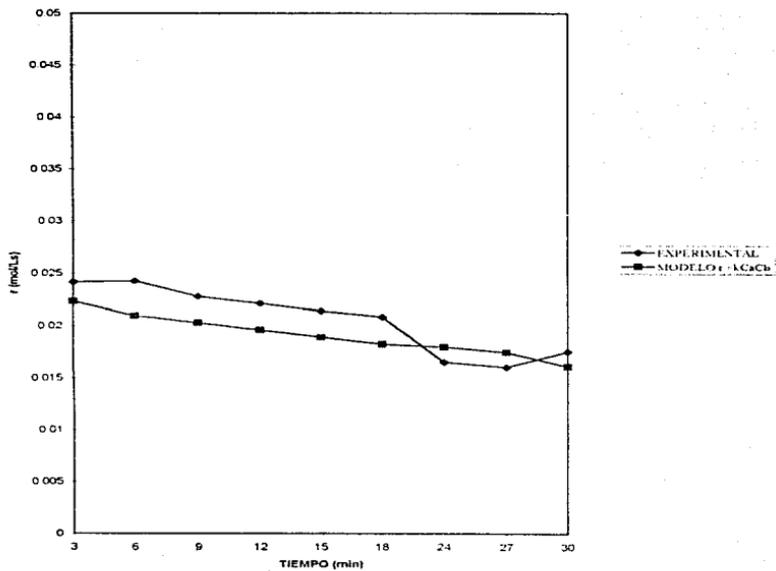
ESTERIFICACIÓN  
Exceso de EG (5:1 mol)



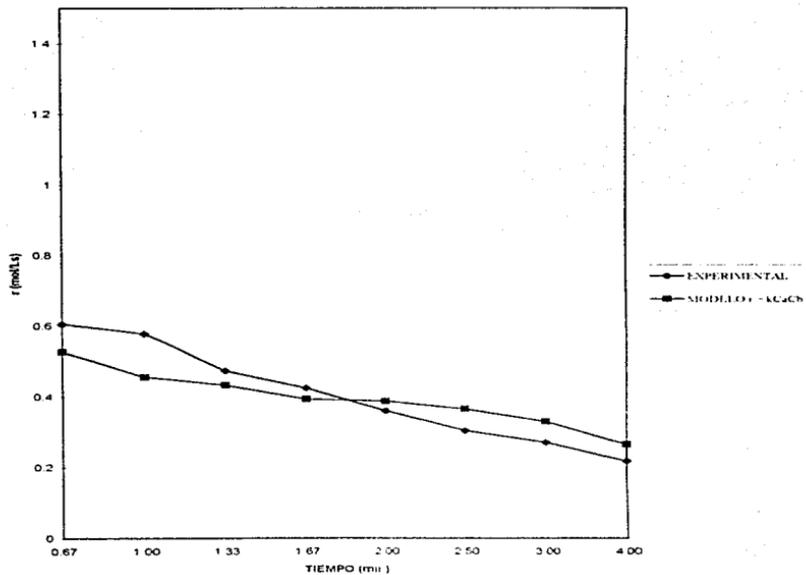
ESTERIFICACIÓN  
Exceso de EG (6:1 mol)



HIDRÓLISIS  
Exceso de Agua (15:1 mol)



ESTERIFICACIÓN  
Exceso de EG (6:1 mol)



---

## PARÁMETROS CINÉTICOS.

### Constante de velocidad y orden de reacción de la reacción directa.

La constante de rapidez y el orden de reacción de cada uno de los reactivos que intervienen en la reacción de hidrólisis y de esterificación fueron calculados a partir del modelo de reacción bimolecular irreversible de segundo orden ( $-r_A = kC_A C_B$ ).

### HIDRÓLISIS

Durante la hidrólisis se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Los resultados obtenidos para la reacción de hidrólisis se presentan en las siguientes tablas:

### Exceso de Agua (5.1 mol)

TIEMPO (minutos)	CONC (M) DAEG	CONC (M) AGUA	$k_1$
0	4.53970	22.87580	
1	4.50834	22.84423	0.00030
2	4.50872	22.84462	0.00015
3	4.49551	22.83132	0.00014
4	4.47769	22.81338	0.00015
5	4.46317	22.79876	0.00015
8	4.43016	22.76554	0.00013
10	4.44054	22.77598	0.00010
12	4.44297	22.77843	0.00008
14	4.42963	22.76521	0.00008
17	4.30080	22.63532	0.00014
20	4.24829	22.58247	0.00015
		Promedio	0.00014

---

*Exceso de Agua (10 l/mol)*

TIEMPO (minutos)	CONC (M) DAEG	CONC (M) AGUA	$k_4$
0	3 24947	32 1637	
2	3 24947	32 1637	
4	3 19272	32 10695	0 00014
6	3 19033	32 10456	0 00010
8	3 19591	32 11014	0 00006
10	3 17783	32 09206	0 00007
12	3 17029	32 08452	0 00006
14	3 15588	32 07011	0 00006
16	3 09119	32 00542	0 00010
20	3 03068	31 94491	0 00011
25	2 93750	31 85173	0 00013
30	2 70191	31 59249	0 00019
		Promedio	0 00010

*Exceso de Agua (15 l/mol)*

TIEMPO (minutos)	CONC (M) DAEG	CONC (M) AGUA	$k_4$
0	2 48870	37 63440	
3	2 46923	37 61493	0 00006
6	2 32733	37 47303	0 00028
9	2 25757	37 40327	0 00027
12	2 18450	37 33020	0 00027
15	2 11357	37 25927	0 00027
18	2 04208	37 18778	0 00027
24	2 01384	37 15954	0 00022
27	1 99148	37 10718	0 00022
30	1 81754	36 92286	0 00026
		Promedio	0 00024

En estas tablas se asume que el orden de reacción para cada reactivo (agua y diacetato de etilen glicol) es uno, de acuerdo al modelo usado para determinar los parámetros cinéticos. Con el fin de manejar un solo valor para  $k_4$ , obtenemos el promedio de las constantes de velocidad calculadas en cada reacción, tal como se presenta en la siguiente tabla:

Relación molar AGUA - DAEG	$k_4$ (L / mol min)
( 5 : 1 )	0.00014
( 10 : 1 )	0.00010
( 15 : 1 )	0.00024
Promedio	0.00016

#### ESTERIFICACION.

De la misma manera que para la reacción de hidrólisis, los resultados obtenidos para la reacción de esterificación se presentan en las siguientes tablas. En estas se asume que el orden de reacción para cada reactivo (ácido acético y etilen glicol) es uno.

*Exceso de EG (4:1 mol)*

TIEMPO (minutos)	CONC (M) AcAc	CONC (M) EG	$k_4$
0	3.51000	14.45500	
0.33	3.00857	13.95457	0.03258
0.67	2.94537	13.69137	0.01858
1	2.55665	13.50265	0.02272
1.33	2.45583	13.40183	0.01928
1.67	2.40722	13.35322	0.01632
2	2.24698	13.19298	0.01620
2.5	2.20556	13.15156	0.01352
3	2.15695	13.10295	0.01184
	Promedio		0.01998

---

**Exceso de EG (5.1 mol)**

TIEMPO (minutos)	CONC (M) AcAc	CONC (M) EG	$k_t$
0	2.925	15.058	
0.33	2.74727	14.88027	0.01256
0.67	2.23089	14.36389	0.02766
1	2.28737	14.42037	0.01670
1.33	2.10583	14.23883	0.01685
1.67	2.02112	14.15412	0.01522
2	1.97674	14.10974	0.01347
2.5	1.69838	13.83138	0.01512
3	1.71654	13.84954	0.01234
		Promedio	0.01624

**Exceso de EG (6.1 mol)**

TIEMPO (minutos)	CONC (M) AcAc	CONC (M) EG	$k_t$
0	2.507	15.4886	
0.67	2.05339	15.03499	0.01963
1	1.80756	14.78916	0.02164
1.33	1.72211	14.70371	0.01869
1.67	1.58145	14.56305	0.01845
2	1.55910	14.54070	0.01586
2.5	1.47628	14.45788	0.01420
3	1.34219	14.32379	0.01404
4	1.09758	14.07928	0.01407
		Promedio	0.01707

---

De manera análoga al manejo de datos de la reacción de hidrólisis, se obtiene el promedio de las constantes de velocidad calculadas en cada reacción de esterificación y se presenta en la siguiente tabla

Relación molar EG : AcAc	$k_f$ (L / mol min)
( 4 : 1 )	0 01888
( 5 : 1 )	0 01624
( 6 : 1 )	0 01707
Promedio	0 01740

#### Constantes de equilibrio.

De los resultados obtenidos en la reacción de esterificación realizada en relación estequiométrica (tabla 5), calculamos la concentración de cada uno de los reactivos a la cual la reacción alcanza el equilibrio de acuerdo a la siguiente tabla:

TIEMPO (minutos)	CONC (M) AcAc	CONC (M) EG	CONC (M) MAEG	CONC (M) DAEG	CONC (M) AGUA
16	8.8875	3.1167	2.1163	0.4922	3.1006
20	8.8958	3.1398	2.0784	0.5069	3.0923
30	8.8595	3.1180	2.0857	0.5214	3.1286
40	8.8881	3.1324	2.0836	0.5082	3.1000
Promedio	8.8827	3.1270	2.0910	0.5072	3.1054

Durante la esterificación se llevan a cabo las siguientes reacciones:



---

Para la reacción (a), la constante de equilibrio viene dada por

$$K_{eq1} = C_{MAEG}C_{AGUA} / C_{EG}C_{AcAc} \quad (1)$$

del mismo modo, para la reacción (b) se tiene

$$K_{eq2} = C_{DAEG}C_{AGUA} / C_{MAEG}C_{AcAc} \quad (2)$$

Sustituyendo el valor de las concentraciones al equilibrio obtenemos:

$$K_{eq1} = 0.2338$$

$$K_{eq2} = 0.0848$$

#### **Cálculo de las constantes de velocidad para las reacciones inversas.**

Las ecuaciones de velocidad para las reacciones (a) y (b) son respectivamente:

$$-r_{A1} = k_1 C_{EG}C_{AcAc} - k_2 C_{MAEG}C_{AGUA} \quad (3)$$

$$-r_{A2} = k_3 C_{MAEG}C_{AcAc} - k_4 C_{DAEG}C_{AGUA} \quad (4)$$

En el equilibrio, la velocidad de la reacción directa es igual a la de la reacción inversa, es decir:

$$k_1 C_{EG}C_{AcAc} = k_2 C_{MAEG}C_{AGUA} \quad (5)$$

$$k_3 C_{MAEG}C_{AcAc} = k_4 C_{DAEG}C_{AGUA} \quad (6)$$

---

Igualando las ecuaciones de las constantes de equilibrio ( ecs. (1) y (2) ) con estas últimas se obtiene:

$$K_{eq1} = k_1 / k_2$$

$$K_{eq2} = k_3 / k_4$$

Ya que se conoce el valor de las constantes de equilibrio y de  $k_1$  y  $k_4$ , se calculan  $k_2$  y  $k_3$  de la siguiente manera:

$$k_2 = k_1 / K_{eq1} = (0.01740) / (0.2338) = 0.07442 \text{ (L / mol min)}$$

$$k_3 = k_4 K_{eq2} = (0.00016) (0.0848) = 1.3568E-5 \text{ (L / mol min)}$$

#### ***Ecuación de rapidez.***

Para establecer la ecuación de rapidez de la hidrólisis del diacetato de etilen glicol, consideremos las reacciones que se llevan a cabo durante ésta.



Consideremos la ecuación de rapidez para cada una de las especies presentes:

$$-dC_{DAEG}/dt = k_1 C_{DAEG} C_{AGUA} - k_2 C_{MAEG} C_{AcAc}$$

$$-dC_{AGUA}/dt = k_1 C_{DAEG} C_{AGUA} - k_2 C_{MAEG} C_{AcAc} + k_3 C_{MAEG} C_{AGUA} - k_4 C_{EG} C_{AcAc}$$

$$dC_{MAEG}/dt = k_1 C_{DAEG} C_{AGUA} - k_2 C_{MAEG} C_{AcAc} - k_3 C_{MAEG} C_{AGUA} + k_4 C_{EG} C_{AcAc}$$

$$dC_{AcAc}/dt = k_1 C_{DAEG} C_{AGUA} - k_2 C_{MAEG} C_{AcAc} + k_3 C_{MAEG} C_{AGUA} - k_4 C_{EG} C_{AcAc}$$

$$dC_{EG}/dt = k_3 C_{MAEG} C_{AGUA} - k_4 C_{EG} C_{AcAc}$$

---

---

En estas ecuaciones se considera que el orden de reacción de cada uno de los reactivos en cada parte de la reacción es uno, de acuerdo a los resultados que se obtuvieron para las reacciones directas que se desarrollan durante la hidrólisis y la esterificación. Por analogía, consideramos que el orden de reacción de cada uno de los reactivos en las reacciones inversas también es uno. Dado que el orden de cada reactivo es uno, el orden total de cada reacción directa o inversa es dos.

De acuerdo a los resultados antes expuestos, el valor de las constantes que satisfacen las anteriores ecuaciones de rapidez son

$$k_1 = 0.01740 \quad (\text{L} / \text{mol} \cdot \text{min})$$

$$k_2 = 0.07442 \quad (\text{L} / \text{mol} \cdot \text{min})$$

$$k_3 = 1.3568 \times 10^{-5} \quad (\text{L} / \text{mol} \cdot \text{min})$$

$$k_4 = 0.00016 \quad (\text{L} / \text{mol} \cdot \text{min})$$

#### **Resolución numérica.**

Con el fin de obtener una expresión que describa con mayor precisión los resultados experimentales de la reacción de esterificación se decidió emplear un método numérico, el método de Runge-Kutta de cuarto orden, y los resultados analizados son aquellos que corresponden a la reacción efectuada en relación estequiométrica

Para llevar a cabo este análisis se definió la variable  $x$ , la cual corresponde a la fracción de etilen glicol presente en cada momento.

$$x = C_{EG} / C_{EG}^0 = f(t)$$

La ecuación que describe la rapidez de reacción es:

$$r = dC_{EG} / dt$$

---

---

Si sustituimos la variable  $\epsilon$  en la ecuación anterior obtenemos

$$r / C^* \epsilon_0 = r' = d\epsilon / dt = f'(\epsilon)$$

Para poder resolver esta última ecuación encontramos, a partir de los resultados experimentales (tabla 5), una relación de  $\epsilon$  en función del tiempo:  $\epsilon = 1.03721 t^{0.256956}$ , la cual diferenciamos. Así, llegamos a la siguiente ecuación diferencial.

$$d\epsilon / dt = -0.265517 t^{-0.743044}$$

con la condición inicial

$$\epsilon(0) = 1.0000$$

Al resolver esta ecuación por el método de Runge-Kutta de cuarto orden obtenemos los siguientes resultados.

Tiempo (min)	$\epsilon$
0	1.00000000
1	0.53094616
2	0.36120838
3	0.27529551
4	0.21956077
5	0.17908178
6	0.14768886
7	0.12227034
8	0.1010512
9	0.0829295
10	0.06717736
11	0.05329058
12	0.04090651

El estudio cinético del sistema de reacciones usado en este trabajo presenta muchos inconvenientes, ya que debido a su complejidad no es posible determinar con claridad los órdenes de reacción y las constantes de velocidad.

---

---

Esto se debe, entre otras razones, a que mientras la esterificación es fuertemente favorecida por la presencia del catalizador, la hidrólisis no lo es tanto, de manera que para una determinada concentración del ácido sulfúrico una reacción puede desarrollarse a una velocidad adecuada, mientras que la otra se desarrolla a una velocidad que no permite establecer sus parámetros cinéticos.

Otra razón de la complejidad para el estudio cinético radica en que tanto la esterificación como la esterificación son sistemas que involucran reacciones consecutivas y reversibles, por lo que aislar una sola de las reacciones requiere de condiciones que permitan distinguir con claridad su cinética.

Debido a estas dificultades, los resultados obtenidos experimentalmente no se ajustan con facilidad a un modelo de reacción, por lo que fue necesario probar varios modelos de reacción por medio de los métodos integral y diferencial de análisis para obtener aquél que mejor se ajustara.

Por otra parte, de acuerdo a los objetivos de este trabajo, es necesario proponer una nueva práctica para su implantación en el laboratorio de Ingeniería de Reactores. Sin embargo, y de acuerdo a lo que se menciona en la introducción, la propuesta de reforma de la enseñanza experimental establece claramente que el grado de complejidad del problema planteado en la práctica no debe impedir su resolución al estudiante. En este sentido, establecer la ecuación de rapidez para la hidrólisis del diacetato de útilen glicol constituye un problema de alto grado de dificultad, ya que el sistema de reacciones no permite aislar fácilmente sus etapas para simplificar el análisis, y aun cuando se logra aislar las etapas de la reacción, el análisis de los resultados que se obtienen no permite determinar con claridad los parámetros cinéticos de la ecuación de rapidez.

Por todo esto, se decidió buscar una metodología de solución alternativa que nos permitiera utilizar el sistema de reacciones estudiado para proponer una nueva práctica.

---

Se decidió efectuar la reacción de hidrólisis a temperatura de ebullición (108°C) usando una concentración de 2 % en peso de catalizador (ácido sulfúrico), manteniendo constante el volumen de mezcla reaccionante en el reactor, esto es, reponiendo el volumen del destilado. Ya que un estudio cinético riguroso del sistema presenta grandes dificultades, se decidió que en esta etapa se determinaría una ecuación empírica que describiera la rapidez de reacción.

Los resultados obtenidos de la reacción efectuada a estas condiciones se presentan en la siguiente tabla:

TIEMPO (min)	CONC (M) EG	CONC (M) MAEG	CONC (M) DAEG	CONC (M) AcAc	CONC (M) AGUA
0	0	0	6.0529	0	11.9826
4	0.44865	0.71306	4.89090	1.61065	10.37195
8	0.75926	1.81085	3.48279	3.32937	8.65323
12	1.02235	2.17708	2.85347	4.22178	7.76082
16	1.15939	2.24670	2.64681	4.56549	7.41711
20	1.31294	2.26155	2.47842	4.88742	7.09518
24	1.41308	2.35915	2.28067	5.18531	6.79729
28	1.67403	2.24583	2.13303	5.59390	6.38870
32	2.02754	2.41786	1.60750	6.47295	5.50955
36	2.48876	1.97857	1.58557	6.56608	5.02652
40	2.81152	1.92783	1.31355	7.55087	4.43173
44	3.08773	1.84107	1.12410	8.01653	3.95607
48	3.43505	1.60291	1.01494	8.47302	3.50958
52	3.57948	1.62205	0.85137	8.78100	3.20160
56	3.81580	1.51679	0.72030	9.14840	2.83420
60	3.94327	1.51148	0.59815	9.39802	2.58458

El objetivo de esta etapa consistió en obtener un modelo que nos permitiera medir la variación de la concentración de los reactivos debida no solo a la reacción en sí, sino tomando en cuenta también el efecto de eliminar uno de los reactivos (ácido acético) al suministrar diferentes flujos de calor para provocar su evaporación.

---

Para medir la variación en la concentración del ácido acético que se produce en la reacción de hidrólisis a temperatura de ebullición se debe considerar la cinética de la reacción a esas condiciones y la evaporación que se produce

Por lo anterior, la variación de la concentración de ácido acético se determina de la siguiente manera:

$$dC_{AcAc}/dt = r - G Y_{AcAc} \quad (i)$$

$r$  es la variación de concentración de ácido acético debida a la reacción.

$G$  es el flujo molar que se evapora (moles/hr), y se determina a partir de:

$$Q = G(Y_{AGUA}\lambda_{AGUA} + Y_{AcAc}\lambda_{AcAc})$$

$Q$  es el flujo de calor suministrado, el cual se varió para observar la variación de la concentración del ácido acético, en kcal/hr. Esta ecuación supone que durante el transcurso de la reacción sólo se evapora ácido acético y agua.

$$\lambda_{AGUA} = 9.70908 \text{ kcal/mol}$$

$$\lambda_{AcAc} = 5.82784 \text{ kcal/mol}$$

$Y_i$  es la fracción mol del componente  $i$  en la fase vapor, y se calcula a partir de la Ley de Raoult:

$$Y_i = P^o X_i / P$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$P = 586 \text{ mmHg}$$

$$P^o_{AGUA} = 1004.38 \text{ mmHg}$$

$$P^o_{AcAc} = 558.475 \text{ mmHg}$$

$X_i$  es la fracción mol del compuesto en la fase líquida

---

Para determinar la rapidez de reacción para el ácido acético se desarrollo un modelo empírico que ajustara los datos de  $C_{AcAc}$  vs. t. obteniendo.

$$C_{AcAc} = 0.83186 \cdot t^{0.59613}$$

A partir de este modelo se obtiene la ecuación que describe la variación de la concentración de ácido acético en función del tiempo, es decir, la expresión de la ecuación de rapidez para el ácido acético.

$$r = dC_{AcAc} / dt = 0.43774 \cdot C_{AcAc}^{-0.6175}$$

Al sustituir en la ecuación (1) todas las demás expresiones y resolverlas para diferentes valores de calor suministrado, se obtuvieron los siguientes resultados:

TIEMPO (min)	Conc (M) AcAc					
	0 KCAL/HR	15 KCAL/HR	30 KCAL/HR	45 KCAL/HR	60 KCAL/HR	75 KCAL/HR
0	0	0	0	0	0	0
4	1.9008	1.8905	1.8805	1.8703	1.8602	1.8500
8	2.8735	2.8408	2.8081	2.7754	2.7427	2.7100
12	3.6592	3.5933	3.5275	3.4616	3.3957	3.3299
16	4.3437	4.2342	4.1247	4.0153	3.9058	3.7963
20	4.9617	4.7980	4.6342	4.4705	4.3067	4.1430
24	5.5314	5.3023	5.0733	4.8442	4.6151	4.3860
28	6.0378	5.7337	5.4296	5.1256	4.8215	4.5174
32	6.5662	6.1708	5.7753	5.3799	4.9845	4.5891
36	7.0438	6.5458	6.0477	5.5497	5.0516	4.5536
40	7.5004	6.8855	6.2706	5.6557	5.0408	4.4258
44	7.9389	7.1917	6.4445	5.6973	4.9501	4.2029
48	8.3616	7.4654	6.5691	5.6729	4.7767	3.8804
52	8.7702	7.7067	6.5432	5.5797	4.5161	3.4526
56	9.1664	7.9156	6.5647	5.4139	4.1630	2.9122
60	9.5512	8.0910	6.5309	5.1707	3.7106	2.2504

La primera columna, la de 0 Kcal/hr, establece el caso hipotético de que la reacción se lleve a cabo sin evaporación de ácido acético solo como una comparación con los demás casos, en los cuales si hay evaporación, ya que en la realidad esto no puede darse

Una vez establecida la variación de la concentración del ácido acético con respecto al tiempo, y debido a que en la práctica ésta resulta de poco interés, se estableció un modelo que nos permitiera evaluar la variación del monoacetato de etilén glicol (MAEG) al variar la concentración del ácido acético. Para esto se estableció la siguiente relación:

$$C_{DAEG} / C_{EG} = 3.8821 \cdot (C_{DAEG} / C_{AcAc})^{1.1775}$$

A partir de esta relación, y tomando los datos obtenidos experimentalmente de la concentración del diacetato de etilén glicol (DAEG), se obtiene la concentración del etilén glicol (EG). Por medio del balance de materia se obtiene la concentración del MAEG. De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

TIEMPO (min)	Conc (M) MAEG					
	0 K CAL/HR	15 K CAL/HR	30 K CAL/HR	45 K CAL/HR	60 K CAL/HR	75 K CAL/HR
0	0	0	0	0	0	0
4	0.7482	0.7508	0.7534	0.7560	0.7586	0.7511
8	1.8548	1.8644	1.8739	1.8835	1.8930	1.9025
12	2.2142	2.2351	2.2558	2.2765	2.2972	2.3178
16	2.1841	2.2203	2.2563	2.2922	2.3279	2.3634
20	2.1284	2.1844	2.2401	2.2955	2.3505	2.4051
24	2.1041	2.1852	2.2655	2.3454	2.4246	2.5030
28	2.0483	2.1588	2.2683	2.3767	2.4840	2.5900
32	2.1199	2.2732	2.4247	2.5744	2.7222	2.8679
36	2.1016	2.2974	2.4605	2.6008	2.8681	3.0522
40	2.1052	2.3577	2.6052	2.8504	3.0899	3.3243
44	2.0333	2.3515	2.6639	2.9699	3.2689	3.5599
48	1.9035	2.2954	2.6789	3.0532	3.4171	3.7690
52	1.7805	2.2638	2.7352	3.1934	3.6361	4.0606
56	1.6201	2.2093	2.7821	3.3360	3.8574	4.3708
60	1.4270	2.1420	2.8343	3.4998	4.1323	4.7210

Estos resultados son susceptibles de error, ya que por la naturaleza del modelo, y debido a la dificultad de establecer una relación que nos permita cuantificar el desarrollo de la primera y la segunda reacción que se llevan a cabo en la hidrólisis al variar la cantidad de calor suministrado, se hizo la suposición de que las concentraciones de las

---

especies DAEG. EG y AcAc guardan la misma relación que en el caso desarrollado experimentalmente.

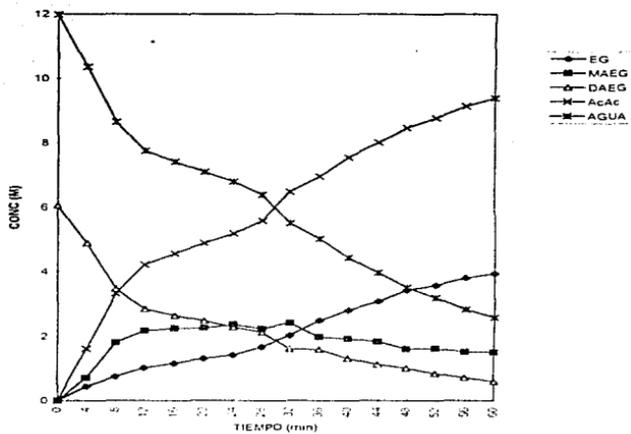
Finalmente, la potencia requerida para suministrar los flujos de calor considerados, considerando un volumen de mezcla reaccionante de 1 L y una eficiencia térmica del 80% son:

Calor suministrado (Kcal/Hr)	Potencia requerida (Watt)
15	21.80
30	43.61
45	65.42
60	87.22
75	109.03

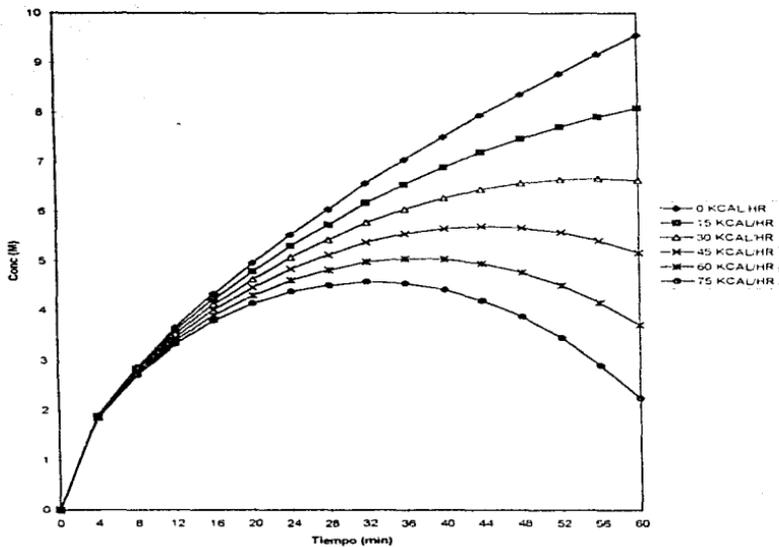
De acuerdo a estos últimos resultados, se propone la implantación de una nueva práctica en la cual los estudiantes deberán llevar a cabo la reacción de hidrólisis a temperatura de ebullición variando el flujo de calor suministrado al reactor, con el objeto de que analicen la forma en que varían las concentraciones de los reactivos y los productos. El objetivo académico de esta práctica será:

"Que el alumno se percate el efecto que tiene la eliminación de un producto en un sistema de reacciones consecutivas reversibles sobre la producción de un compuesto deseable (monoacetato de etilen glicol)."

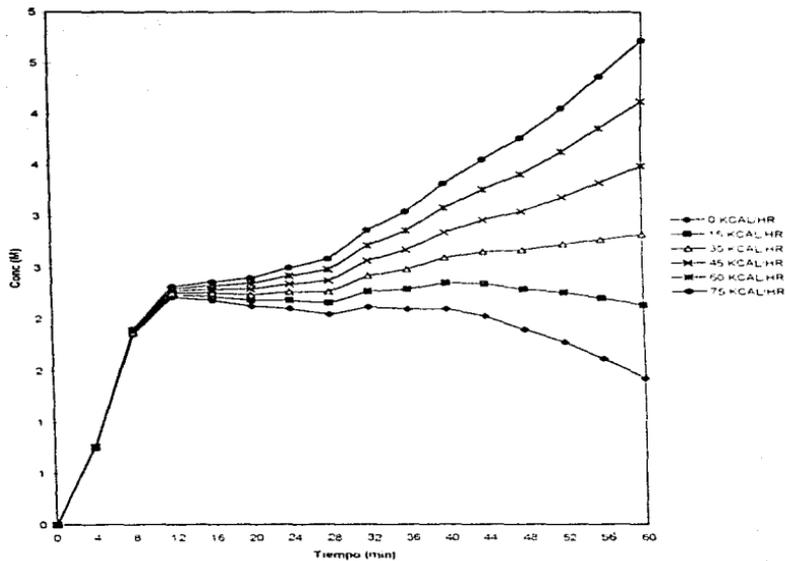
### TEMPERATURA DE EBULLICIÓN



Variación de la concentración de  
Ácido Acético



Variación de la concentración del monoacetato de etilen glicol



## CONCLUSIONES

---

Las conclusiones que se desprenden de el presente trabajo son

- Las mejores condiciones para realizar el estudio cinético de la reacción de hidrólisis del diacetato de etilen glicol implican usar una baja concentración de catalizador (0.1 %W de ácido sulfúrico) y excesos de alguno de los reactivos, ya que de esta manera es posible evitar la segunda reacción que se lleva a cabo durante la hidrólisis a la vez que se inhibe la reacción inversa de la primera. De este modo se simplifica el problema a la resolución de un sistema de reacción bimolecular irreversible.
- El modelo de reacción que mejor ajusta los resultados experimentales es aquel que considera que el orden de reacción de cada uno de los reactivos es uno, y el orden total para cada etapa de la reacción es dos. Esto nos indica que la reacción de hidrólisis parece ser elemental, ya que coincide la estequiometría de los reactivos con sus correspondientes ordenes de reacción.
- La esterificación, reacción inversa a la hidrólisis, es mucho más favorecida por la presencia de catalizador, por lo que a una misma concentración de catalizador, se desarrolla mucho más rápido que su contraparte. Esto le confiere al sistema de reacciones un grado mayor de dificultad al ser analizado, ya que las condiciones adecuadas para una reacción no lo son para la otra, y aquellas que consideramos adecuadas en este trabajo, en realidad sólo lo son para desarrollar nuestro análisis.
- La metodología de resolución que se empleó para el estudio de las reacciones se centra en simplificar el sistema para hacerlo más accesible, lo que implicó hacer varias consideraciones. Estas consideraciones, aunque no describen con todo rigor la realidad, sí permitieron hacer un análisis detallado.

- 
- Aun cuando la metodología empleada resultó adecuada, el sistema de reacciones que se llevan a cabo durante la hidrólisis y la esterificación son muy complicados, por lo que no es conveniente implantar prácticas de laboratorio con el fin de analizar su cinética.
  - Al incrementar la cantidad de calor suministrado a la reacción de hidrólisis, se produce mayor evaporación de ácido acético, por lo que se desfavorece la reacción inversa y se evita que el sistema alcance el equilibrio.
  - La producción del monoacetato de etilen glicol (producto intermediario) se ve favorecida por la eliminación del ácido acético.
  - El comportamiento de la reacción efectuada a temperatura de ebullición se describe adecuadamente usando un modelo empírico. Gracias a ello, es posible proponer en este trabajo una nueva práctica para el laboratorio de Ingeniería de Reactos en la cual, a partir del planteamiento de dicho modelo, los alumnos puedan analizar el efecto que tiene la eliminación de un producto de dicha reacción sobre la producción de un compuesto deseable.
-

## APÉNDICE A

---

## GENERALIDADES SOBRE CROMATOGRAFÍA.

### **Introducción<sup>1)</sup>.**

La cromatografía de gases es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase es el lecho estacionario de extensa superficie empacada apretadamente dentro de una columna. Esta es la fase estacionaria y puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre al sólido la otra fase consiste en un gas o líquido que percola sobre la fase estacionaria y alrededor de la misma. Esta fase se denomina fase móvil.

En la cromatografía de gases (CG), la fase móvil se denomina gas portador, ya que es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna. Los adsorbentes, tales como carbón vegetal, gel de sílice y tamices moleculares (zeolitas sintéticas) son las fases estacionarias. La adsorción diferencial sobre la superficie sólida es la base para la separación en la CG. La CG se utiliza principalmente para la separación de gases ligeros.

### **Ventajas.**

Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos.

a) **Resolución.** La cromatografía de gases puede generar miles de platos teóricos en pocos minutos. Los isómeros con puntos de ebullición muy próximos que no pueden resolverse por destilación se separan fácilmente mediante cromatografía de gases.

---

b) **Velocidad.** Normalmente, el análisis por CG tarda unos minutos, muchas separaciones útiles se completan en 10 minutos. Con altas presiones se han terminado análisis completos en apenas unos segundos. Sin embargo, en la mayoría de los análisis de laboratorio este ahorro en tiempo no reduce apreciablemente el tiempo total involucrado en la toma de la muestra, el análisis cromatográfico y el cálculo de los resultados.

c) **Sensibilidad.** Una de las razones principales por las que se usa ampliamente la CG en los análisis es la sensibilidad conseguida. El detector de conductividad térmica puede fácilmente medir microgramos. El detector de ionización de llama fácilmente mide nanogramos, y los detectores más selectivos como el de captura de electrones y el detector fotométrico de llama alcanza los picogramos.

d) **Sencillez.** Tanto las técnicas como el instrumental de la cromatografía de gases son relativamente sencillos y fáciles de comprender. Con sólo unos pocos días de trabajo de laboratorio los estudiantes son capaces de obtener datos analíticos significativos.

e) **Resultados cuantitativos.** Una ventaja importante de la CG es que permite obtener muy buenos resultados cuantitativos. Sin embargo, la exactitud es función de muchos factores. Diremos solamente que se puede obtener buena exactitud en una amplia gama de concentraciones de la muestra, desde miligramos hasta nanogramos.

#### ***Limitaciones.***

Indicaremos las principales limitaciones de la CG: sólo pueden manipularse muestras volátiles, a menudo es necesario eliminar interferencias en la muestra, es una técnica "deficiente" para análisis cualitativos e igualmente deficiente para usarla en escala preparativa.

---

En la técnica cromatográfica pueden ocurrir, en el orden indicado, errores cuantitativos en relación con lo siguiente: 1) Técnica de muestreo, 2) Adsorción o descomposición de la muestra en el cromatografo, 3) Comportamiento del detector, 4) Comportamiento del registrador gráfico, 5) Técnica de integración, y 6) Cálculos.

### **Análisis cuantitativo<sup>91</sup>.**

#### **1. Normalización del área**

Por normalización entendemos el cálculo de la composición porcentual mediante la medición del área de cada pico y la división de cada área por el área total, por ejemplo:

$$\% A = (\text{área de A} / \text{área total}) \cdot 100 \quad (1)$$

Quando se analizan los componentes de una serie homóloga con puntos de ebullición muy próximos, este método puede usarse para calcular el porcentaje en peso. Esto supone que todos los picos fueron eluidos y que cada compuesto tiene la misma respuesta del detector. Si se han comprobado estas suposiciones, este método es rápido y sencillo.

#### **2. Factores de corrección**

Las áreas de los compuestos no son directamente proporcionales a la composición porcentual, es decir, compuestos diferentes tienen diferentes respuestas del detector, por lo tanto, es necesario determinar los factores de corrección. Estos factores, una vez determinados, pueden usarse para calcular la composición porcentual. Como el funcionamiento de los detectores se basa en principios diferentes, habrá que calcular diferentes factores para los diversos detectores.

---

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

a) Un método para calcular los factores de respuesta porcentual en peso es el siguiente preparar unas disoluciones estándar de los compuestos a, b, c, d y e para obtener el cromatograma. Los pesos "W" inyectados son conocidos. Se miden las áreas "A". Se calcula la relación A/W respecto a cada pico.

El factor de corrección "F" se calcula dividiendo el A/W de cada pico por el del compuesto a. Estos factores son relativos al compuesto a, es decir el factor del compuesto a se hace arbitrariamente igual a 1.00

Picos	W Peso inyectado -µg	A Área cm <sup>2</sup>	A/W cm <sup>2</sup> /µg	F Factores de corrección
a	0.435	4.0	9.19	1.00
b	0.653	6.5	9.95	1.08
c	0.864	7.6	8.79	0.96
d	0.864	8.1	9.38	1.02
e	1.760	15.0	8.52	0.93

A partir de éstos resultados se puede calcular el peso de un componente desconocido "b".

$$W_b = (W_a \cdot A_b) / (F_b \cdot A_a) \quad (2)$$

donde:

W<sub>b</sub> : peso del componente b;

W<sub>a</sub> : peso del patrón a;

A<sub>a</sub> : área medida para el patrón a;

A<sub>b</sub> : área medida para el componente b, y

F<sub>b</sub> : factor de corrección del compuesto b

---

La respuesta del detector del ionizador de llama es independiente de la temperatura, del gas portador y del caudal. A ello se debe que sea un detector adecuado, posiblemente el mejor para determinaciones cuantitativas.

b) Los factores para el detector de conductividad térmica pueden calcularse con el mismo procedimiento. Para usar los factores gravimétricos se mide el área del pico y se multiplica por el factor gravimétrico a fin de obtener la verdadera superficie gravimétrica. Estos factores se normalizan y los resultados son el porcentaje en peso (gravimétrico) de cada compuesto. El factor gravimétrico se determina dividiendo el peso molecular por la respuesta técnica relativa por mol.

### 3 Calibración absoluta

Se inyectan cantidades exactas de la muestra pura. Luego se presentan los valores de las áreas del pico en función del peso conocido inyectado. Se obtiene así una curva de calibración, debería ser lineal y pasar por el origen (no hay muestra, no hay respuesta).

Ahora se inyecta una cantidad exacta de material conocido. Se mide el área del pico y a partir de la curva de calibración se calcula la cantidad de muestra presente en el material desconocido.

$$\% \text{ en peso A} = 100 \cdot (\text{área A} \cdot (\text{g/área})) / (\text{g inyectados})$$

a) La altura de los picos, además de su área, también puede emplearse. Las desventajas de la calibración absoluta son: debe conocerse la cantidad exacta de muestra inyectada y la calibración requiere algún tiempo. También, para poder comparar los resultados de la gráfica de calibración, la sensibilidad del detector debe mantenerse constante a lo largo de todos los experimentos y día a día.

## APÉNDICE B

---

## TÉCNICA EXPERIMENTAL DE CROMATOGRAFÍA.

### *Obtención de los factores de corrección.*

Para obtener los factores de corrección, primero es necesario saber si la cromatografía de gases separa los compuestos involucrados, por lo que se inyectan mezclas de estos y se comprueba que efectivamente la cromatografía los separa satisfactoriamente. Una vez comprobado lo anterior, es necesario conocer la respuesta que nos da cada uno de los reactivos al ser inyectados en mezclas que contienen cantidades exactamente conocidas de cada uno de ellos. Para esto, se requiere que los reactivos sean puros, es decir que no contengan trazas de los otros reactivos o de alguna otra impureza; por lo que el primer paso consiste en analizar en el cromatógrafo muestras de los reactivos para comprobar que sean puros. Esta condición se cumple cabalmente para el ácido acético, el etilen glicol y el diacetato de etilen glicol, pero no para el monoacetato de etilen glicol, el cual es sumamente higroscópico, lo que provoca que al absorber agua del medio ambiente el reactivo reaccione con ésta para dar productos indeseados (etilen glicol y diacetato de etilen glicol).

Por lo anterior, para obtener los factores de corrección fue necesario conocer primero la composición real del reactivo monoacetato de etilen glicol, lo cual se hizo de la siguiente manera:

*Nota:* Las condiciones a las cuales se analizaron cada una de las muestras en el cromatógrafo son las siguientes.

Muestras de 0.5  $\mu$ L.  
Temperatura de la columna: 210°C  
Temperatura del detector: 220°C  
Temperatura del inyector: 230°C  
Flujo de hidrógeno: 70  $\text{cm}^3/\text{min}$ .  
Flujo de acarreador ( $\text{N}_2$ ): 50  $\text{cm}^3/\text{min}$   
Flujo de aire: 300  $\text{cm}^3/\text{min}$   
Tiempo de análisis: 4 min.

---

---

Se preparan mezclas de cantidades perfectamente conocidas de ácido acético, etilén glicol y diacetato de etilén glicol, y se analizan en el cromatógrafo (al realizar este análisis y todos los efectuados para determinar los factores de corrección, se inyecta un mínimo de tres veces cada muestra en el cromatógrafo, y se obtiene el promedio de los resultados obtenidos) Se determinan los factores de corrección para estos compuestos. Al mismo tiempo, se preparan mezclas que contengan a estos compuestos y al monoacetato de etilén glicol. e igualmente se analizan y se determinan los factores de corrección.

A partir de los factores de corrección obtenidos en ambos casos se determinan unos nuevos "pseudo-factores de corrección" los cuales solo son válidos para determinar la composición del reactivo monoacetato de etilén glicol, ya que están en función de ésta.

Para conocer la composición del reactivo monoacetato de etilén glicol se analizan muestras de este y, usando los pseudo-factores de corrección, se calcula su composición másica.

Una vez que se conoce la composición de cada uno de los reactivos, se pueden calcular los factores de corrección que se utilizarán para relacionar la respuesta del cromatógrafo con la concentración de las muestras. Para ello se preparan mezclas de pesos conocidos de cada uno de los reactivos (ácido acético, etilén glicol, monoacetato de etilén glicol y diacetato de etilén glicol), el agua no se incluye en esta parte porque aunque forma parte de la reacción, no interviene en el análisis, ya que el detector de ionización de llama no la detecta). Conociendo la concentración del monoacetato de etilén glicol, se corrigen los pesos de cada uno de los reactivos y se calcula la concentración real de cada mezcla. Se toman muestras de cada una de las mezclas y se analizan en el cromatógrafo. Con los resultados obtenidos se calculan los factores de corrección los cuales se normalizan respecto al del diacetato de etilén glicol. Los factores de corrección pueden estar en función de la concentración másica o molar de cada mezcla.

---

---

Finalmente se toma el promedio de los factores de corrección calculados para cada uno de los reactivos, y se determina la desviación que presentan del valor promedio para conocer su exactitud

**Algoritmo para determinar los factores de corrección.**

**Factores de corrección para determinar la concentración del MAEG**

- Se preparan varias mezclas con pesos conocidos de ácido acético, etilen glicol y diacetato de etilen glicol
- En cada mezcla, se calcula el porcentaje en peso (%W) que corresponde a cada sustancia
- Se analiza cada mezcla en cromatografía. De los resultados obtenidos se calcula el % de área (%A) que corresponde a cada sustancia
- En cada mezcla, se calcula para cada componente  $F_1 = \%W_i / \%A_i$
- Calcular el promedio de los valores de  $F_1$
- A la vez, se preparan varias mezclas con pesos conocidos de ácido acético, etilen glicol, monoacetato de etilen glicol y diacetato de etilen glicol
- En cada mezcla, se calcula el porcentaje en peso (%W) que corresponde a cada sustancia
- Se analiza cada mezcla en cromatografía. De los resultados obtenidos, se calcula el % de área (%A) que corresponde a cada sustancia
- En cada mezcla, se calcula para cada componente  $F_2 = \%W_i / \%A_i$
- Calcular el promedio de los valores de  $F_2$
- A partir de los factores de corrección promedio, se calculan los factores para determinar la concentración del monoacetato de etilen glicol normalizados con respecto al factor calculado para el diacetato de etilen glicol. Esto se hace de la siguiente manera:

$$F_{ALAC} = F_{ALAC} / F_{DAEG}$$

$$F_{EG} = F_{EG} / F_{DAEG}$$

---

---

$$F_{MAEG} = F_{ZMAEG} / F_{1DAEG}$$

$$F_{DAEG} = F_{1DAEG} / F_{1DAEG}$$

- Se analizan muestras de monoacetato de etilen glicol. De los resultados obtenidos, se calcula el %A de cada uno de los compuestos que se encuentren presentes y se identifican.
- Para cada uno de los compuestos se calcula el %W a partir de la ecuación  
$$\%W_i = \%A_i \cdot F_i$$
- Se normalizan los %W, obtenidos, de modo que su suma de 100.00%. El resultado de esta operación es la composición real del monoacetato de etilen glicol.

*Factores de corrección para determinar la concentración de cualquier muestra de reacción.*

- Se preparan varias mezclas con pesos conocidos de ácido acético, etilen glicol, monoacetato de etilen glicol y diacetato de etilen glicol. Estos pesos se corrigen con la composición real del monoacetato de etilen glicol.
- En cada mezcla, se calcula el porcentaje en peso (%W) y en mol (%mol) que corresponde a cada sustancia.
- Se analiza cada mezcla en cromatografo. De los resultados obtenidos, se calcula el % de área (%A) que corresponde a cada sustancia.
- En cada mezcla, se calcula para cada componente:

$$f_{wi} = \%W_i / \%A_i$$

$$f_{mi} = \%mol_i / \%A_i$$

- En cada mezcla, normalizar los factores de corrección con respecto al del diacetato de etilen glicol de la siguiente manera:

$$F_{XACAC} = f_{ACAC} / f_{DAEG}$$

$$F_{XEG} = f_{EG} / f_{DAEG}$$

$$F_{XMAEG} = f_{MAEG} / f_{DAEG}$$

$$F_{XDAEG} = f_{DAEG} / f_{DAEG} = 1.0000$$

- Donde  $F_X = F_G$  para los factores de corrección gravimétricos (calculados a partir de la composición másica de la mezcla) y  $F_X = F_M$  para los factores de corrección molares (calculados a partir de la composición molar de la mezcla)
- Calcular el promedio de los valores de  $F_G$ , y  $F_M$ , obtenidos de todas las mezclas

#### **Factores de corrección para determinar la concentración del MAEG.**

Los factores de corrección que se obtuvieron para determinar la concentración real del monoacetato de etilen glicol fueron los siguientes

$$F_{EG} = 1.1378$$

$$F_{MAEG} = 1.6551$$

$$F_{DAEG} = 1.0000$$

Al calcular con estos factores la concentración del reactivo monoacetato de etilen glicol, se encontró que éste contiene la siguiente composición másica

$$EG = 10.8134\%$$

$$MAEG = 60.9720\%$$

$$DAEG = 28.2146\%$$

Al observar estos resultados podemos ver que la concentración del monoacetato de etilen glicol en el reactivo es baja, por lo que corregir la concentración de las mezclas que se usaron para calcular los factores de corrección era imprescindible, ya que de lo contrario los resultados obtenidos hubieran tenido un gran error.



- 
1. ABBOTT, D & ANDREWS, R S Introduccion a la Cromatografia Alhambra.
  2. ARIS, Ruherford Elementary Chemical Reactor Analysis Prentice Hall
  3. CARBERRY, J. J. Chemical Reactor Engineering McGraw Hill
  4. CASTELLAN, Gilbert W Fisicoquimica Fondo Educativo Interamericano
  5. FOGLER, H S Elements of Chemical Reaction Engineering Prentice Hall.
  6. FROMENT, G F & BISCHOFF, K B Chemical Reactor Analysis & Design, John Wiley & Sons
  7. HERNÁNDEZ L., Martín Propuesta de reforma de la enseñanza experimental IMIQ, Año XXXV, Vol 7, jul 1994 pags 5-7.
  8. LEVENSPIEL, Octave Ingeniería de las Reacciones Químicas Editorial Reverté, S.A.
  9. McNAIR, H M & BONELLI, E J Basic Gas Chromatography, Varian Aerograph.
  10. PERRY Manual del Ingeniero Químico, vol II
  11. SMITH, J M Ingeniería de la Cinética Química CECSA.
  12. STORCH DE GARCIA, J M Fundamentos de la Cromatografía de Gases, Alhambra
  13. The MERCK Index, 10th edition, Merck Co., Inc
-