

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO CINETICO DE LA TRANSESTERIFICACION CATALITICA HETEROGENEA ENTRE EL ETER ETILICO DEL ETILENGLICOL Y EL ACETATO DE ETILO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA

JOSEFINA YUKIKO SATO MATSUMOTO

MEXICO, D. F.

1983



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.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	2
CAPITULO I. Catalizadores de Transesterificación	5
CAPITULO II. Diseño y Construcción del Reactor Experimental	28
CAPITULO III. Trabajo Experimental	
III.1 Descripción del Método Experimental	31
III.2 Descripción del Método de Análisis	33
III.3 Corridas Experimentales	35
CAPITULO IV. Establecimiento de la Expresión de Rapidez de la Reacción	52
CONCLUSIONES	81
BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUCCION

El objetivo de esta tesis es hacer un estudio cinético de la transesterificación catalítica heterogénea entre el Éter Etilico del Etilenglicol (Cellosolve) y el Acetato de Etilo:



es decir, establecer la expresión de velocidad de reacción, determinando el orden y el valor de la constante cinética de la reacción, así como la energía de activación.

El sistema fue catalizado por una resina de intercambio iónico de carácter ácido: la AMBERLYST 15 de Rohm & Haas.

Se hicieron corridas experimentales en un reactor cerrado, a presión y con agitación magnética, a tres diferentes relaciones de concentración entre el Acetato de Etilo y el Cellosolve, siendo estas: 1:1, 0.8:1 y 1.75:1. También se hicieron corridas a diferentes temperaturas y la misma relación de concentraciones, siendo estas: 90°, 110° y 120° C y la relación, 1.75:1.

GENERALIDADES

Se llama **Transesterificación** a la **alcoholisis** (descomposición por un alcohol) de un éster, es decir:



Las reacciones de transesterificación pueden ser catalizadas por ácidos (H_2SO_4 o HCl seco) o bases (normalmente iones alcoxido). Estas reacciones son reversibles por lo que para desplazar el equilibrio, es necesario usar grandes excesos del alcohol cuyo éster deseamos producir o bien, quitar uno de los productos de la mezcla de reacción. (71) En este tipo de reacción se obtiene un éster de mayor punto de ebullición que el inicial, y un alcohol de menor punto de ebullición, por lo que destilando este alcohol, podemos desplazar el equilibrio a la derecha. (74)

Nuestra reacción es catalítica heterogénea porque se utiliza un catalizador sólido y los reactivos se encuentran en estado líquido. El catalizador empleado es una resina de intercambio iónico, la AMBERLYST 15.

Las resinas son polímeros de red espacial con enlaces transversales, lo que les da una estructura tridimensional. (71) Las resinas de intercambio iónico utilizadas como catalizadores pueden ser intercambiadoras de cationes del grupo

del ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) en la forma de protones, o bien pueden ser intercambiadoras de aniones del grupo del hidróxido de tetra-alquil amonio ($-\text{NR}_4\text{OH}$). (72)

La resina AMBERLYST 15 fue particularmente desarrollada para catálisis ácidas heterogéneas de una gran variedad de reacciones orgánicas. También es muy útil en sistemas de intercambio iónico no acuosos en los que se desea quitar impurezas catiónicas y básicas. Tienen forma esférica.

Para catálisis en medios no acuosos, posee una gran ventaja sobre los catalizadores previamente disponibles, incluyendo los ácidos industriales ordinarios y las resinas convencionales de intercambio de cationes del grupo del ácido sulfónico. Esto es una consecuencia de su estructura porosa a veces referida como "macroreticular". Las partículas de resina que tienen esta estructura macroreticular poseen un alto grado de verdadera porosidad; esto es, los poros son rígidos y fijos en las esferas de resina. La porosidad establecida da lugar a una estructura interna que favorece la actividad catalítica. La estructura macroreticular de la AMBERLYST 15 permite el acceso inmediato a reactivos líquidos o gaseosos a los iones hidrógeno presentes a lo largo de las esferas de resina. Esta accesibilidad de los iones hidrógeno a soluciones no acuosas y no hinchable no se encuentra en el intercambio convencional o gelular de resinas.

La actividad catalítica de la AMBERLYST 15 depende de la concentración de protones de los grupos funcionales ácidos.

Si los protones o iones hidrógeno son remplazados por otros cationes, la actividad catalítica disminuirá. Por lo tanto es imperativo, para la actividad catalítica, que las trazas de cationes como las de metales que se originan en los líquidos a través de la corrosión y erosión de los tanques de almacenamiento, líneas de transferencia y reactores sean eliminados previo al contacto de la mezcla de reacción con el catalizador. (1)

1 CATALIZADORES DE TRANSESTERIFICACION

Se hizo una revisión bibliográfica de los últimos años, para determinar los catalizadores más empleados en reacciones de transesterificación, para lo cual se dividieron en varios grupos:

Titanatos

Acetatos

Acido Sulfúrico

Resinas de Intercambio Iónico

Compuestos organometálicos

Halogenuros

Otros Catalizadores

A continuación se presenta en la Tabla 1 el tipo de catalizador, la reacción en la que se emplea y algunas condiciones de operación de la misma.

TABLA 1 CATALIZADORES DE TRANSESTERIFICACION

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	TITANATOS:		
(7), (8)	$((CH_3)_2CHO)_4Ti$	carboxilato de 3-fenoxibenzil-3-(2,2-dinaftovinil)-2,2-dimetilciclopropano a partir de: el correspondiente éster metílico o etílico y $3-C_6H_5OC_6H_4CH_2OH$	Rendimiento = 94.8 % Tiempo = 13 horas
(59)	$((CH_3)_2CHO)_4Ti$	tereftalato de bis(4-hidroxibutilo) para obtener: poli(1,4-butilentereftalato)	Nota: Resulto mejor que los acetatos de metales como catalizadores. Su mayor eficiencia se debe a su relativa estabilidad hidrolítica y grado de interacción con el oxígeno del carbonilo.
(34)	$(CH_3(CH_2)_2CHO)_4Ti$	tereftalato de dimetilo + 1,4 butanediol	Cinética: Reacciones consecutivas de 1º Orden.

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	TITANATOS:		
(40)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$	propionato de metil(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo) + monoglicol para obtener: propionato de 2-mercapto-etil(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo)	
(26)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$	Poliuretano o poli-isocianurato + dipropilenglicol para obtener: polioli	Temperatura = 150-220 °C Nota: También puede usarse CrCl_4 en vez del titanato.
(11)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$	acrilato de metilo + butanol para obtener: acrilato de butilo	Temperatura = 85-120 °C Inhibidor de polimerización: fenotiazina.
(17)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$	sebacato de dibutilo + dietilenglicol para obtener: poli(dietilenglicol sebacato) (PDES-1)	

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	TITANATOS:		
(20)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ y $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	ácido tereftálico + etilenglicol para obtener: poli(etilentereftalato)	
(10)	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ y $\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2$	tereftalato de dimetilo + etilenglicol + acetato de zinc para obtener: poli(etilentereftalato)	Temperatura = 280 ° Tiempo = 4 horas Nota: El titanato dió mejor resultado que el Sb_2O_3
(55)	Esteres ácidos orto-titánicos	metacrilato de metilo + etilen-halohidrídas para obtener: metacrilato de cloro-etilo o metacrilato de bromo-etilo	
(48)	TiCl_3	carbonato de dimetilo + fenol para obtener: acetyl resorcínol	Temperatura = 98 °

Ref. CATALIZADORES REACCION CONDICIONES DE OPERACION

TITANATOS:

(5) $TiCl_4$ y $SiCl_4$
 carbonato de dimetilo + fenol
 para obtener:
 carbonato de difenilo + acetil resorcinol + eter difenilico

Temperatura = 250 °

(15) $TiF_4 \cdot 2KF$
 y $(CH_3CO_2)_2Zn$
 tereftalato de dimetilo + 1,2-etanodiol
 Reacción de transesterificación.

Nota: 0.03 % $(CH_3CO_2)_2Zn$
 + 0.02 % $TiF_4 \cdot 2KF$ da
 menor conversión que en la
 presencia de 0.05 %
 $(CH_3CO_2)_2Zn$ y mayor
 selectividad. 0.05 %
 $TiF_4 \cdot 2KF$ da menor
 conversión pero mejor
 selectividad que la mezcla
 o el $(CH_3CO_2)_2Zn$.

Ref. CATALIZADORES REACCION CONDICIONES DE OPERACION

TITANATOS:

(27)

TiF₄ · 2KF
y (CH₃CO₂)₂Zn

tereftalato de dimetilo + dietilenglicol
tereftalato de dimetilo + neopentil glicol
tereftalato de dimetilo + 1,4-bis(hidroxi metil)ciclohexano

(58)

Tetra-alkil-titanatos
o la mezcla de este o
di-alkil-óxidos,
di-alkil-di-alkoxitín
compuestos, tetra-
alkil-zirconatos,
tri-alkil vanadilatos
y GeO₂ o TiO₂.

carbonato de difenilo + fosfonato de difenil metilo + bisfenol A Temperatura = 230 °
+ 4,4'-dihidroxi-difenilo + óxido de dibutilina Atmósfera de Nitrógeno
+ 1,4-bis(4,4'-dihidroxi trifenilmetil) benceno Presión = 10 mbar

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	ACIDO SULFURICO:		
(6)	H_2SO_4	acetato de metilo + butanol para obtener: acetato de butilo	
(31)	H_2SO_4	cianoacrilato de etilo + exceso de alcohol para obtener: R-cianoacrilato (R = C ₃₋₇ alquil, alil, alquil sustituido por fenilos, C ₃₋₆ alcoxietil, fenoxietil).	Temperatura = 100-40 ° Nota: Otros catalizadores que pueden usarse son: ZnCl ₂ o ácido p-toluen- sulfónico.
(60)	H_2SO_4 y $CuCl_2$ y ácido pícrico	metacrilato de metilo + trietilenglicol para obtener: metacrilato de trietilenglicol	Temperatura = 100 ° Tiempo = 320 minutos

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	ACETATOS:		
(3)	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ y Sb_2O_3	tereftalato de dimetilo + etilenglicol	Temperatura = 150-230 ° Tiempo = 5 horas
(41)	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$	tereftalato de dimetilo + etilenglicol	Temperatura = 230 °
(62)	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ y Sb_2O_3	tereftalato de dimetilo para obtener: poli(etilentereftalato)	Temperatura = 230 ° Tiempo = 30 minutos Temperatura = 80 °/0.5 mm Tiempo = 4 horas

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
------	---------------	----------	--------------------------

ACETATOS:

(4)

Carbón activado
impregnado de:
 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}$ en
 CH_3COOH y
 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$ y
 KBr en solución
acuosa.

formato de etilo + acrilato de metilo + acetato de potasio
+ acetato de cobre + bromuro de potasio
para obtener: acrilato de etilo

Tiempo = 10 horas.
Rendimiento = 43 %
Nota: Al usar catalizador
sin KBr o $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$, se
obtuvo un rendimiento de
8 %.

(50)

Acetato u óxido
de: Zn, Cd, Mg,
Ca, Sr, Ba, Cu,
Pb, Mn, Co o Ni.

benzoato de metilo + C_{6-12} alkanóles + alcohol benzílico
+ el respectivo etil-alkanol
e.g. benzoato de metilo + alcohol benzílico
para obtener: benzoato de bencilo

Temperatura = 160-350 °
Temperatura = 180-230 °
Tiempo = 3-4 horas

Ref. CATALIZADORES REACCION CONDICIONES DE OPERACION

ACETATOS:

(43) $(CH_3CO_2)_2Zn$ poli(etilentereftalato) + metanol

Temperatura = 180 °
Presión = 20-21 Kg/cm²
Tiempo = 4,5 horas
Nota: El filtrado
conteniendo hidroxí-étil
tereftalato (que se forma
durante la reacción) +
Na₂CO₃ a reflujo durante 2
horas, permite obtener
dimetil tereftalato con un
99 % de rendimiento.

Ref. CATALIZADORES REACCION

CONDICIONES DE OPERACION

RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO:

(9), (12), (13)

DIAION PK228(H⁺)

cellosolve + acetato de etilo
para obtener:
acetato de cellosolve + etanol

Temperatura = 100 °C

(18)

AMBERLITE IR-120

- o DOWEX 50-W-X-8
- o BIRDLITE CSM
- o BIRDLITE CNSL

benzoato de metilo + alcoholes amilicos
para obtener:
benzoato de amilo + benzoato de alilo

Nota: Rendimientos arriba de 90 % se obtuvieron con relaciones mol ester:alcohol de 1:2.29 con un 100 % en peso de ester inicial de resina. La resina BIRDLITE CNSL no resulto buena, probablemente por el grado de entrecruzamiento y el tamaño de partícula grande.

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
COMPUESTOS ORGANOMETALICOS:			
(30)	$C_6H_5P(O)(OH)_2$ o $CH_3P(O)(OH)_2$	tereftalato de dimetilo + di-hidroxitbutano	Temperatura = 250 ° Tiempo = 3 horas
(54)	$C_4H_9Sn(O)(OH)_2$	$4,3,5-HO((CH_2)_3C)_2C_6H_2((CH_2)_2CO)_2C_2H_5$ $HO(CH_2)_2NH(CO)_2NH(CH_2)_2OH$ para obtener: $4,3,5-HO((CH_2)_3C)_2C_6H_2((CH_2)_2CO)_2(CH_2)_2NH(CO)_2NH(CH_2)_2OC(CH_2)_2C_6H_2(C(CH_3)_3)_2OH-3,5,4$	Temperatura = 175 °
(46)	$(C_8H_{17})_3C_4H_9PI$ o $(C_4H_9)_3CH_3PI$	carbonato de etileno + metanol para obtener: carbonato de dimetilo + metil celosolve	Temperatura = 150 ° Tiempo = 2 horas Selectividades = 93.2 % $(CH_3O)_2CO$ 6.8 % $CH_3OCH_2CH_2OH$ Conversion = 38.4 %

Ref. CATALIZADORES REACCION.

CONDICIONES DE OPERACION.

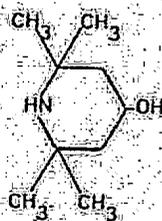
COMPUESTOS ORGANOMETALICOS:

(47) $(CH_3)_3SiI$
y I_2

$RCO_2R' + R''OH$
para obtener: RCO_2R''

R = $(CH_3)_3C$, $C_6H_5CH_2CH_2$,
 C_6H_5
R' = CH_3 , C_2H_5 , $(CH_3)_3C$
R'' = CH_3 , C_2H_5 , $(CH_3)_2CH$,
 C_6H_5 , $C_6H_5CH_2$

(39) $(CH_3O)_2Mg$



+ metacrilato de metilo

para obtener:
metacrilato de 2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidino

Temperatura = 100 °
Tiempo = 15 minutos
Rendimiento = 94 %

(56) $(C_6H_5)_2SnCl_2$
y = Zn polvo

tereftalato de dimetilo + alcohol alílico
para obtener: alcohol dialílico

Temperatura = 130 °
Tiempo = 5 horas

Ref. CATALIZADORES REACCION

CONDICIONES DE OPERACION

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS:

(44) $(C_2H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$

alcohol dimetil amino etílico + $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$
 para obtener:
 metacrilato de dimetil amino etilo

Tiempo = 5 minutos
 Presión = 560 mm Hg
 Temperatura columna arriba =
 56-60
 Nota: Se separa la mezcla
 azeotrópica.
 Tiempo = 3 horas
 Temperatura = 63.3-73 °
 Presión = 5-18 mm Hg
 Conversión = 96.8 %

(65) $R_2Sn(X)Y$ o R_2SnZ

e.g. $(C_2H_5)_2Sn(O_2C(CH_2)_3CH_3)_2$

tereftalato de dimetilo + di-hidroxitbutano

Temperatura = 160-22 °
 Tiempo = 2 horas
 R = C_{1-18} alquil o aril
 X y Y = halógeno,
 carboxilato, alcoholes,
 fenoles, grupos mercapto,
 grupos arillos.
 Z = O o S.

Ref.	CATALIZADORES	REACCION	CONDICIONES DE OPERACION
	HALOGENUROS:		
(23)	CsF	etil tri-ésteres análogos de di-, tri-, hexa-, y nonatimidilatos a partir de: el correspondiente derivado oligonucleótido clorofenil	Temperatura = 20 ° Tiempo = 30-40 minutos Nota: No se observó diferencia significativa en la reactividad de CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, (CH ₃) ₂ CHOH y 1,2-isopropilidén glicerol.
(66)	MgCl ₂	tereftalato de dimetilo + etilenglicol	Temperatura = 210 ° Tiempo = 2 horas Conversión = 42 % Nota: Anadir catalizadores débiles (KCl, NaCl, CuSO ₄ , etc.) a catalizadores fuertes (CoCl ₂ , ZnSO ₄) con anión común, suprime la actividad del último.

Ref. CATALIZADORES REACCION CONDICIONES DE OPERACION

HALOGENUROS:

(52)

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

alcohol dimetil amino etílico + $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ +
tiodifenil amina

Temperatura = 105 ° a
reflujo hasta que reacciona
el alcohol y añadiendo
después

$\text{N}_2\text{N}'$ -disaliciliden-etilen-
diamina y manteniendo
la temperatura a 65 °C.

Nota: Mostró conversiones
de 63.4 %, 83.8 % y
88.19 % después de 1, 2 y
3 horas respectivamente.

Ref. CATALIZADORES REACCION CONDICIONES DE OPERACION

OTROS CATALIZADORES:

(37) Na viniloxialkylato
 metacrilato de metilo + mono-vinil éteres de dioles
 para obtener: metacrilatos de viniloxialkilos

(45) Na silicato
 silicato de tetra-étilo + alcohol furfúrico
 para obtener: tetrakis(furfuriloxi)silano

(19) $Al(OCH(CH_3)_2)_3$
 dicarboxilato de dimetil-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)-1,4-dihidro-3,5-piridina
 en tolueno + $C_6H_5-CH_2-NCH_2-CH_2-CH_2-OH$
 para obtener:
 2-(N-benzil-N-metilamino)etil-2,6-dimetil-4-(3-nitrofenil)-3-metoxycarbonil-1,4-
 dihidropiridina-5-carboxilato

(53) MnO_2
 Transesterificación y policondensación
 para la preparación de: poli(etiltereftalato)

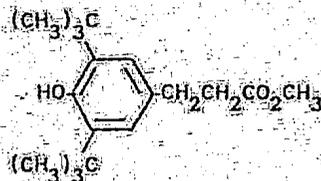
Nota: El MnO_2 amorfo es más activo que el cristalino y reduce el tiempo de síntesis en 30 minutos.

Ref. CATALIZADORES REACCIÓN CONDICIONES DE OPERACION

OTROS CATALIZADORES:

(49) dipentaeritritol
y $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ en DMF

pentaeritritol +



para obtener:

tetraakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propioniloximetil)metano

Tiempo = 10 minutos

Temperatura = 87 °

Tiempo = 1 hora

Temperatura = 90 °

Presión = 30 mm Hg

Rendimiento = 95.8 %

(64) $(\text{CH}_3\text{SiO})_2\text{SO}_2$

alcoholes primarios, secundarios y terciarios + dihidropirano
para obtener: éteres tetra-hidropirano 2-1)

Temperatura = 0 °C

Nota: A temperatura ambiente cataliza la sustitución del grupo protector. También cataliza la transesterificación de metanol +

1,2,3-propanetriil tris-(decanoato).

Ref. CATALIZADORES REACCION

CONDICIONES DE OPERACION

OTROS CATALIZADORES:

(32) Alcoholatos de metales
del Grupo I o IV
(K, Na, Ti)

acetato de isobutilo + C₁₋₅ alcoholes
para obtener: alcohol isobutilico

Relación molar = 3-7,5:1
Temperatura = temperatura
de reflujo de la mezcla.

(61) Redes de copolímero
de glicidil metacrilato
etilen dimetacrilato
conteniendo SO₃-H

acetato de etilo + propanol

Nota: El estudio cinético y
la comparación de éste con
el hecho con estireno di-
vinil benceno sulfonado
mostró que el tipo de
copolímero no afecta el
esquema de la cinética.

Ref.

CATALIZADORES

REACCION

CONDICIONES DE OPERACION

OTROS CATALIZADORES:

(22)

Complejos de benzo-18-corona
con sales de metales

Transesterificación y policondensación
para la preparación de: poli(etilentereftalato)

Como podrá observarse, los catalizadores más empleados son los titanatos.

La reacción más estudiada es la transesterificación de di-metil tereftalato con etilenglicol, la cual se ha estudiado con todo tipo de catalizadores, sin embargo, no podemos decir cual es el mejor, puesto que la información con la que contamos no nos lo permite concluir.

En general podemos decir que para reacciones de polimerización, la temperatura de operación está entre 150-250 °C y para las otras reacciones, la temperatura se encuentra entre 80-150 °C. Esta diferencia entre las temperaturas de operación se debe a que en las reacciones de polimerización tenemos una poliestерificación, con lo que va aumentando la viscosidad. Para poder obtener un polímero de peso molecular mayor, es necesario aumentar la temperatura para que la viscosidad disminuya, permitiendo que continúe la polimerización. En las reacciones en las que se desea evitar la polimerización, se opera a menores temperaturas, además de añadir inhibidores de polimerización.

Existen catalizadores como el bis(tri-metil silil) sulfato, que cataliza reacciones a temperatura ambiente y aún a 0 °C, por la presencia del altamente reactivo grupo silil.

Se obtienen muy buenos rendimientos en la mayoría de los casos, y la mezcla de catalizadores no siempre resulta favorable; a veces es más conveniente probar otro tipo de catalizador para mejorar el rendimiento, que el uso de mezclas.

Por otra parte, al buscar un catalizador que sea más selectivo, muchas veces es necesario decidir qué es más importante, mejor selectividad o mayor rendimiento, porque no siempre el más selectivo nos dará los mejores rendimientos.

2 DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL REACTOR

El diseño del reactor experimental se basó en el equipo utilizado durante el estudio de la preparación del Acetato del Eter Etilico del Etilenglicol mediante el empleo de un catalizador sólido. (70) A diferencia de aquél, éste se construyó en acero inoxidable 316, para poder aplicar agitación magnética, y al mismo tiempo, evitar problemas de corrosión.

El cuerpo del reactor está formado por un cilindro de 10.5 cm de altura, 10.2 cm de diámetro, 0.49 cm de espesor, una placa del mismo espesor como base y otra igual como brida. Consta de una salida para toma de muestras y descarga y en sus interior está provisto de soportes y bases para canastillas para soportar el catalizador. Las bases para canastillas se encuentran a 1.5 cm del fondo del reactor, dejando este espacio para el libre movimiento de la barra magnética. Las canastillas son paralelepípedos de acero inoxidable de 325 mallas, de 2.5 cm de ancho y 6 cm de altura, por 0.6 cm de espesor.

La tapa del reactor es una placa de 0.49 cm de espesor, bridada, con un diámetro de 16.4 cm. Está provista de una entrada para alimentación intermitente, otra para alimentación continua; una salida para poder destilar, otra para colocar un manómetro y un termopozo.

El reactor tiene una capacidad de 800 ml y está hecho

para trabajar a presión. Como se tiene un sistema cerrado, se tiene vapor; sin embargo, el número de moles que tenemos de éste comparado con el que tenemos en la parte líquida, es muy pequeño, por lo que se puede considerar prácticamente despreciable. El reactor está provisto de una resistencia eléctrica distribuida a lo largo del cuerpo del reactor, para suministrar calor al mismo, mientras que una parrilla eléctrica lo suministra a la base del mismo. Para evitar pérdidas de calor, el cuerpo del reactor se encuentra aislado con cinta de asbesto, y la tapa con tela de asbesto. Para controlar la cantidad de calor suministrado, la parrilla eléctrica está provista de un reóstato, y la resistencia está conectada a un autotransformador. La presión se mide con un manómetro de tipo bourdón y la temperatura con un termómetro de mercurio. La velocidad de agitación se regula por medio de un controlador que existe en la parrilla eléctrica. Se midió por medio de un tacómetro PIONEER PHOTO TACH, modelo 36.

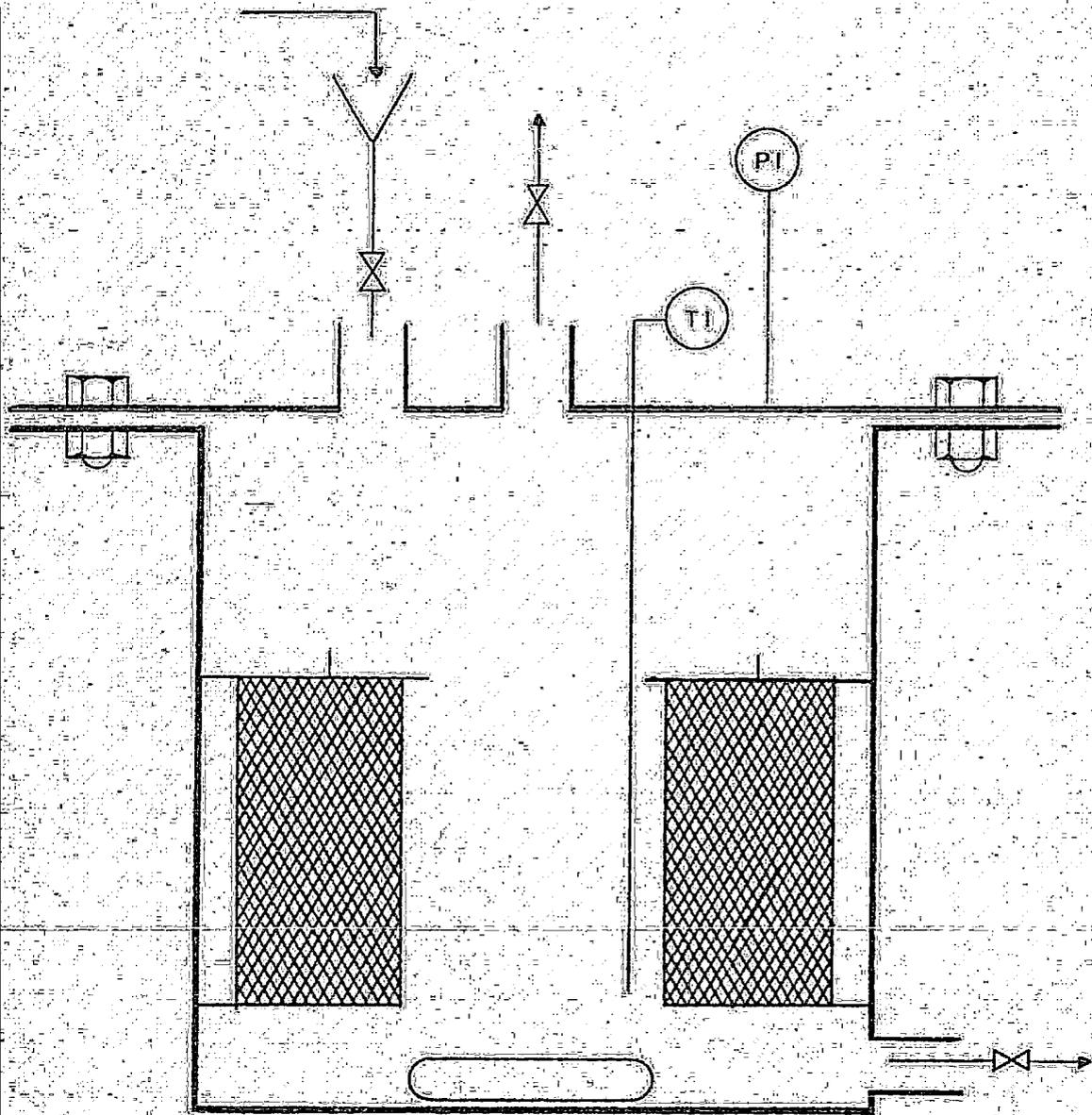


FIG. 2.1 ESQUEMA DEL REACTOR EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

Para que la reacción de transesterificación entre el Cellosolve y el Acetato de Etilo se lleve a cabo, es necesaria la presencia de un catalizador de carácter ácido. En este estudio, se utilizó la resina AMBERLYST 15, que ya había sido probada para esta reacción. (70)

Para poder efectuar la carga y descarga de catalizador es necesario abrir el reactor. Una cantidad perfectamente pesada de catalizador se distribuye entre las canastillas de acero inoxidable, y estas se colocan en el reactor; también se coloca un barra magnética, para agitación, y se cierra el reactor por medio de tornillos en la brida.

La carga de reactivos se lleva a cabo por la entrada que se tiene para ello, y que tiene dispuesta una válvula de paso, de acero inoxidable. La descarga se lleva a cabo por la salida que existe para toma de muestras y descarga, que está provista de un inyector de cromatógrafo, roscado y por lo tanto fácil de colocar y quitar.

Una vez cargado de catalizador y reactivos el reactor, se cierran todas las válvulas de la instalación y se inicia la agitación, permitiendo el paso de corriente eléctrica al interruptor que la parrilla tiene para la agitación. Después se inicia el calentamiento por medio de la parrilla y la resistencia eléctrica, controlándola por medio del

autotransformador y del interruptor controlador de que está provisto la parrilla.

Una vez alcanzada la temperatura de operación, se empieza a medir el tiempo de operación y a tomar las muestras del inyector, por medio de una jeringa de plástico, que tiene chaqueta de vidrio y es enfriada con hielo seco. Las muestras se inyectan en frascos para ampollitas y éstos se mantienen en hielo hasta ser analizadas; se toman muestras a intervalos de tiempo determinados.

La operación de la instalación es detenida apagando los interruptores, suspendiendo así el suministro de corriente eléctrica tanto a la parrilla como a la resistencia.

3.2 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ANÁLISIS

El método de análisis empleado para cuantificar la variación de la concentración de reactivos y productos con el tiempo fue el de cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases GOW-MAC serie 525 con detector de densidad de gas, utilizándose nitrógeno como gas de arrastre.

La columna cromatográfica empleada es de acero inoxidable, de 6 pies de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro, empacada con Carbowax 1500 soportado en Chromosorb G.A.W., al 10 % en peso; el tamaño de partícula es de 80/100 mallas y su temperatura máxima de operación es de 175 °C.

Las muestras obtenidas del reactor en fase líquida son inyectadas al cromatógrafo por medio de una jeringa con graduación de 1 a 10 μ l. Al ser inyectadas se vaporizan en el inyector del cromatógrafo por la temperatura de operación de este. (Tabla 3.1)

Inyectando volúmenes conocidos de cada uno de los compuestos y relacionando el área promedio bajo la curva (integrada por triangulación) con un determinado número de moles, se obtuvieron las curvas de calibración, que nos sirvieron para determinar el número de moles de compuesto con respecto al tiempo, midiendo las áreas bajo la curva.

El área promedio se obtuvo inyectando 10 veces un mismo volumen de cada compuesto.

TABLA 3.1 CONDICIONES DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO

Temperatura del inyector	155 °C
Temperatura de la columna	70 °C
Temperatura del detector	155 °C
Corriente en el puente	130 M.A.
Velocidad del gas de arrastre	81.8 ml/min
Velocidad del gas de referencia	68.2 ml/min
Velocidad de carta	0.5 pulg/min
Atenuación	4
Volumen inyectado	3 µl

3.3 CORRIDAS EXPERIMENTALES

El proceso de transesterificación de Johnson y Wright (68) para la reacción requiere temperaturas de 150- 225 °C. Dado que la resina AMBERLYST 15 opera con periodos de vida largos a temperaturas inferiores a 125 °C, se escogió un intervalo de 90-120 °C para hacer un estudio de variación de temperatura.

Para determinar la cinética de la reacción se hicieron corridas con diferentes relaciones de concentraciones, siendo las utilizadas: 1:1, 0.8:1 y 1.75:1 para acetato de etilo: cellosolve.

Para todas las corridas la cantidad de catalizador empleada fue de 12 g.

La presión del sistema estuvo determinada por la temperatura de operación y la concentración inicial empleada.

La velocidad de agitación para todas las corridas fue de 950 RPM.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación; cabe señalar que los valores indicados de las concentraciones son el resultado del promedio de las cinco muestras tomadas para cada determinación.

CORRIDA MUESTRA	TEMPERATURA ° C	1:1		VOLUMEN = 535 ml		CONCENTRACION		CONVERSION
		PRESTION Kg/cm2	TIEMPO min	CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l			
1	119	2.2	0	4.110				
2	121	2.3	4	4.095				
3	121	2.3	8	4.051	0.0544		0.0132	
4	120	2.3	12	4.006	0.1850		0.0450	
5	120	2.3	16	4.006	0.2230		0.0543	
6	120	2.3	21	3.556	0.2557		0.0622	
7	120	2.3	26	3.570	0.3104		0.0755	
8	120	2.4	31	3.570	0.4717		0.1148	
9	120	2.4	36	3.610	0.5100		0.1241	
10	120	2.4	41	3.583	0.5850		0.1423	
11	120	2.4	51	3.583	0.5860		0.1426	
12	120	2.4	61	3.530	0.7787		0.1895	
13	120	2.4	71	3.517	0.8217		0.1999	
14	120	2.4	81	3.477	0.8507		0.2070	
15	120	2.4	91	2.991	0.8457		0.2058	
16	120	2.4	106	3.002	1.0667		0.2595	
17	120	2.4	121	2.967	1.1077		0.2695	
18	120	2.4	136	2.944	1.1247		0.2736	
19	120	2.4	156	2.933	1.1467		0.2790	
					1.1567		0.2814	

CORRIDA 1

(CONTINUACION)

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				GELLOSOLVE gmol/l	ACET. GELLOSOLVE gmol/l	
20	120	2.4	181	2.898	1.1817	0.2875
21	121	2.4	211	2.863	1.3337	0.3245
22	120	2.4	241	2.854	1.3407	0.3262
23	121	2.4	271	2.837	1.3407	0.3262
24	120	2.4	291	2.767	1.3067	0.3179
25	120	2.4	316	2.688	1.3927	0.3389

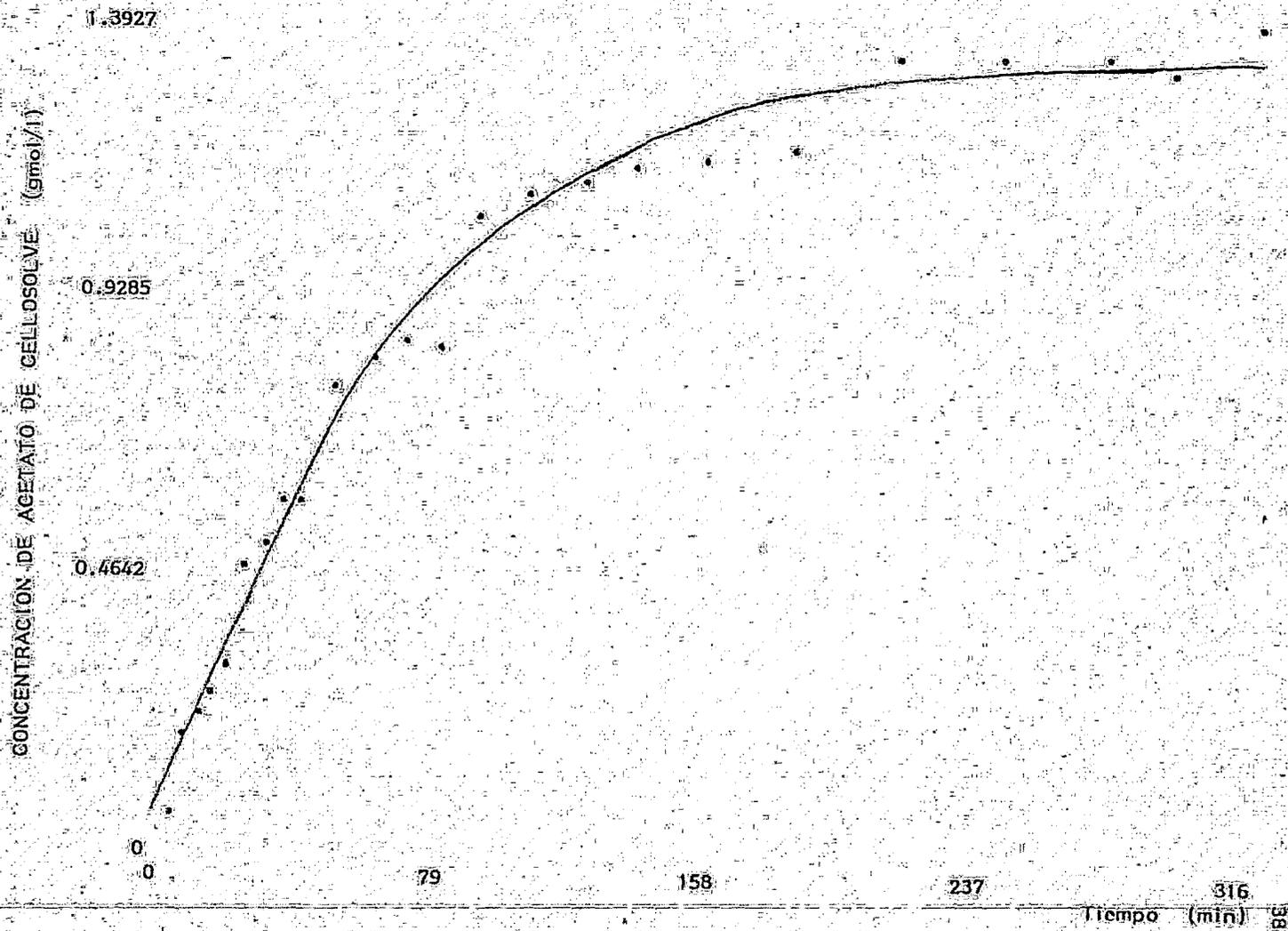


FIG. 3.1 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

CORRIDA 2

1:1

VOLUMEN = 535 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
1	120	2.1	0	4.553		
2	121	2.2	4	4.037	0.1254	0.0275
3	121	2.2	9	4.037	0.2777	0.0610
4	121	2.2	14	4.027	0.3430	0.0753
5	120	2.2	19	4.007	0.4847	0.1065
6	120	2.2	24	3.977	0.5554	0.1220
7	120	2.3	29	4.017	0.5880	0.1291
8	120	2.2	34	3.597	0.6424	0.1411
9	120	2.3	39	3.567	0.6697	0.1471
10	120	2.2	44	3.507	0.6860	0.1507
11	120	2.3	54	3.487	0.8767	0.1926
12	120	2.3	64	3.487	0.9307	0.2044
13	119	2.2	74	3.427	1.1057	0.2429
14	120	2.3	84	3.447	1.1547	0.2536
15	120	2.3	99	3.447	1.2087	0.2655
16	119	2.2	114	2.958	1.2197	0.2679
17	120	2.4	129	2.977	1.2527	0.2751
18	120	2.3	159	2.977	1.2907	0.2835

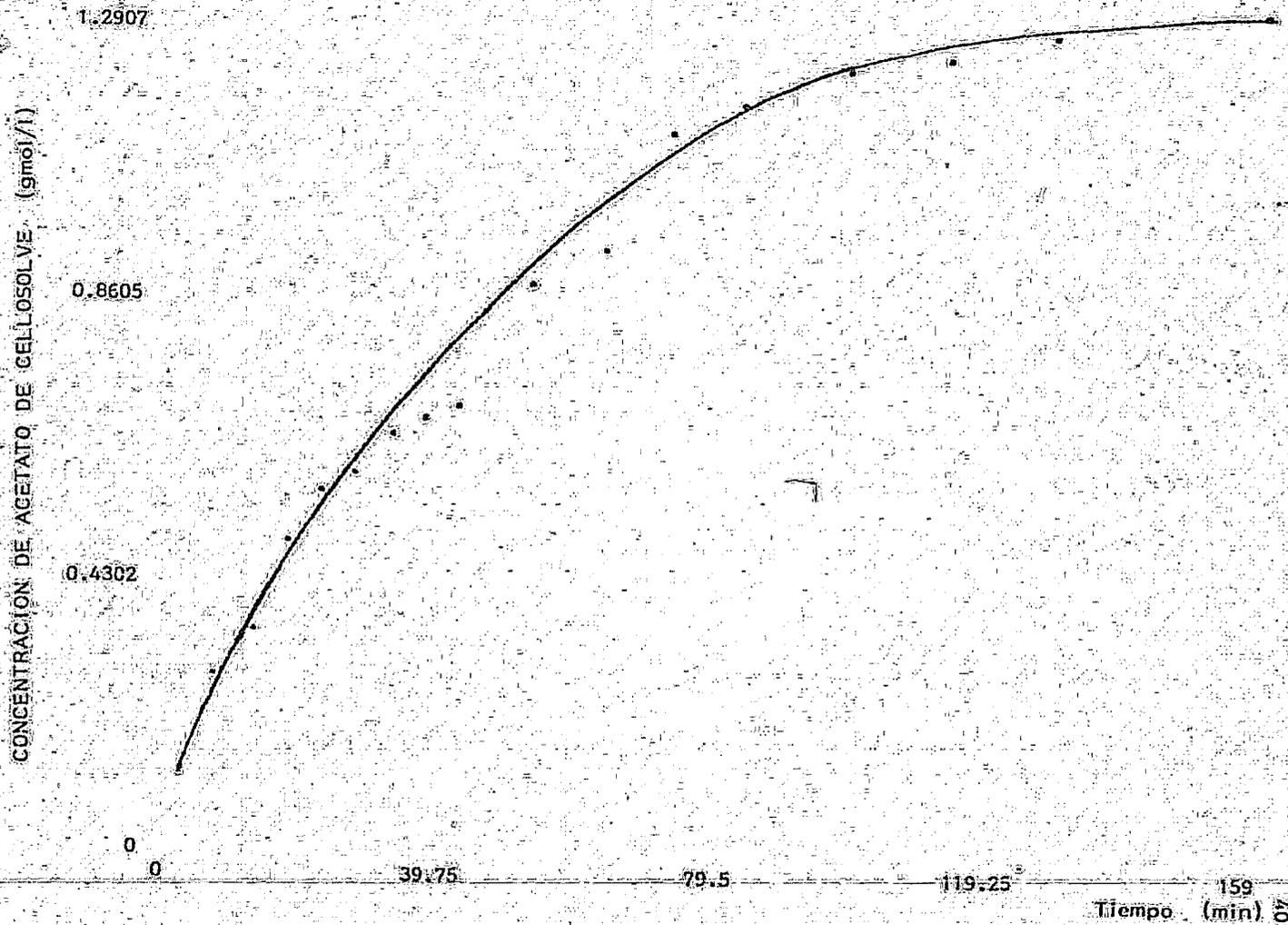


FIG. 3.2 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

CORRIDA 3

0.8:1

VOLUMEN = 535 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET: CELLOSOLVE gmol/l	
1	119		0	5.069		
2	120	2.0	3	5.129	0.0544	0.0134
3	119	2.0	8	5.174	0.2324	0.0573
4	120	2.2	13	4.595	0.2867	0.0707
5	120	2.2	18	4.581	0.3547	0.0875
6	120	2.2	23	4.595	0.5337	0.1316
7	121	2.2	28	4.395	0.5390	0.1329
8	120	2.2	33	4.455	0.6207	0.1531
9	120	2.2	38	4.435	0.7987	0.1970
10	120	2.2	43	4.395	0.8367	0.2063
11	120	2.2	48	3.841	0.8687	0.2142
12	120	2.2	58	3.748	0.9067	0.2236
13	121	2.2	68	3.643	1.0997	0.2712
14	120	2.2	78	3.561	1.1067	0.2729
15	120	2.2	93	3.445	1.1287	0.2783
16	120	2.2	110	3.363	1.2987	0.3203
17	120	2.2	118	3.317	1.2987	0.3203
18	120	2.2	128	3.247	1.2827	0.3163
19	120	2.2	143	3.200	1.4577	0.3595

CORRIDA 3

(CONTINUACION)

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
20	120	2.2	168	3.131	1.4297	0.3526
21	121	2.4	203	3.061	1.4297	0.3526
22	121	2.4	278	2.991	1.5727	0.3878
23	120	2.4	318	2.933	1.5527	0.3829

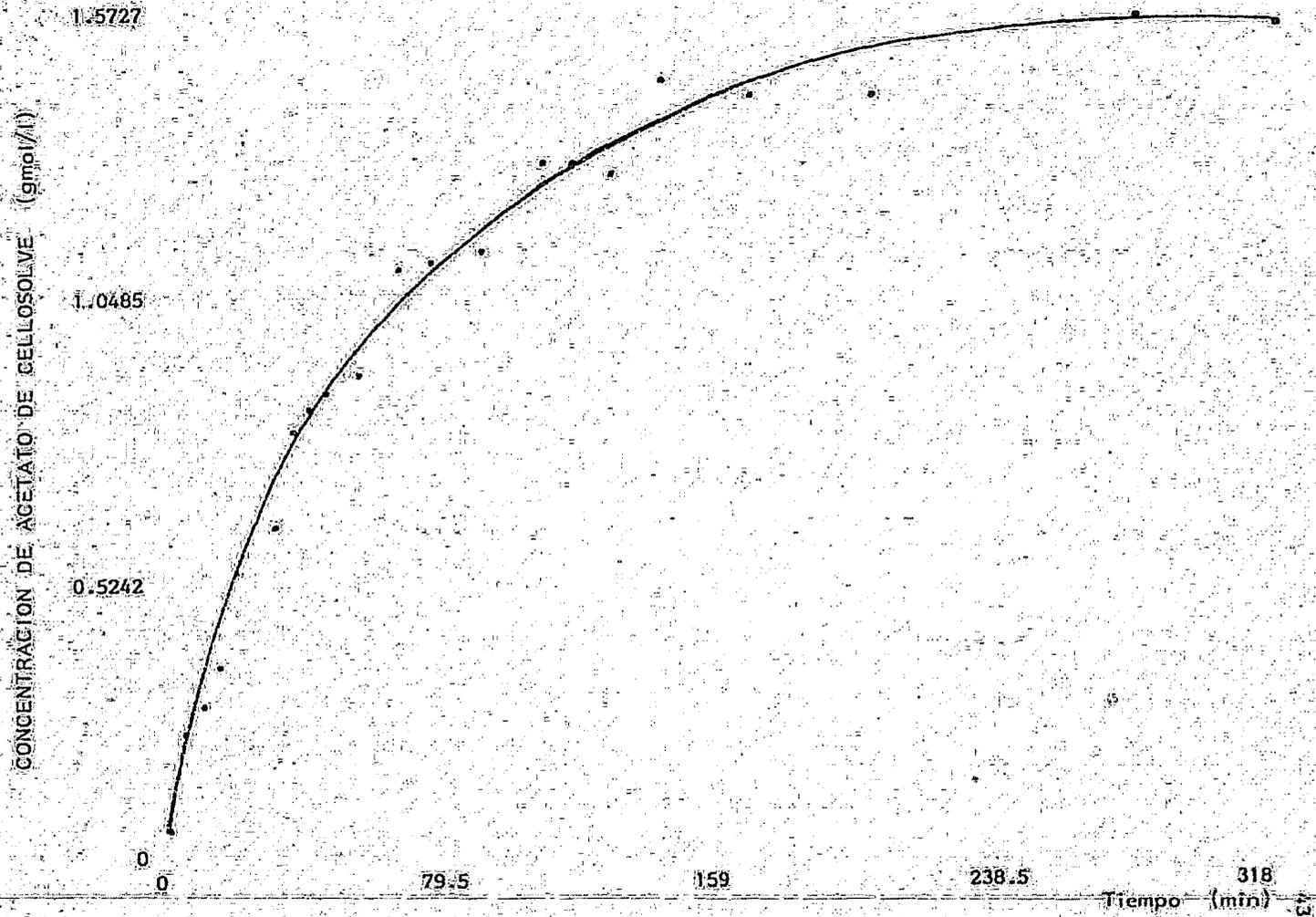


FIG. 3.3 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

CORRIDA 4

1.75:1

VOLUMEN = 536 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
1	119	2.2	0	3.736		
2	118	2.3	14	3.157		
3	118	2.4	17	3.064	0.5136	0.1375
4	120	2.5	22	3.024	0.5390	0.1443
5	121	2.6	27	2.997	0.5771	0.1545
6	120	2.6	32	2.997	0.7540	0.2018
7	119	2.5	37	2.894	0.8195	0.2194
8	119	2.6	42	2.958	0.9455	0.2531
9	119	2.6	47	2.490	0.9525	0.2550
10	120	2.6	57	2.467	1.0205	0.2732
11	120	2.6	67	2.409	1.0615	0.2841
12	119	2.6	77	2.409	1.2475	0.3339
13	121	2.7	87	2.362	1.2745	0.3411
14	120	2.6	97	2.280	1.2745	0.3411
15	120	2.7	112	2.304	1.4525	0.3888
16	120	2.7	127	2.199	1.4725	0.3941
					1.4725	0.3941

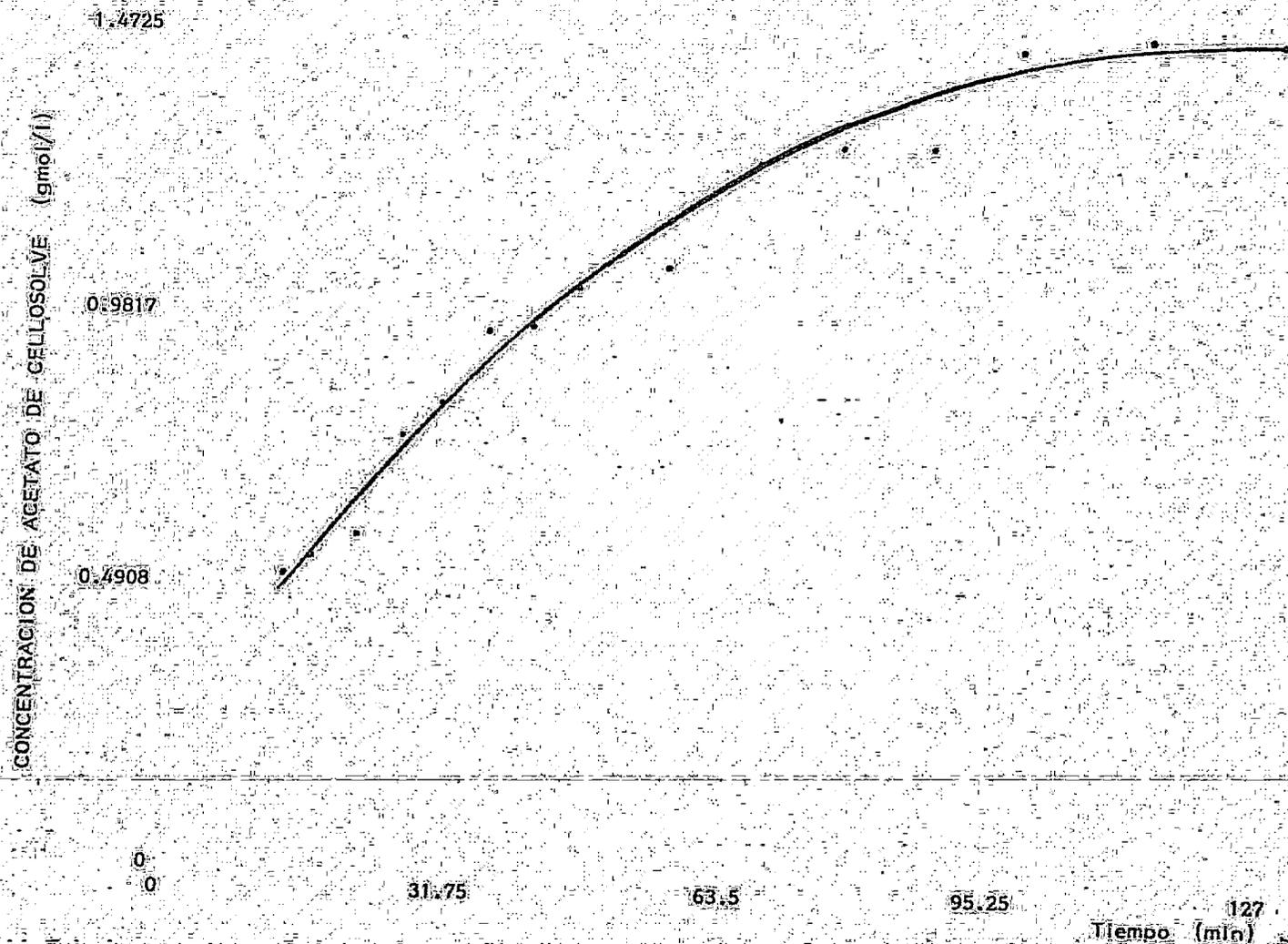


FIG. 3.4 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

CORRIDA 5

1.75:1

VOLUMEN = 536 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
1	118	2.3	0	3.756		
2	118	2.4	5	3.302	0.1207	0.0321
3	119	2.4	10	3.272	0.1842	0.0490
4	121	2.6	15	3.242	0.2414	0.0643
5	122	2.7	20	3.227	0.3938	0.1048
6	121	2.7	25	3.152	0.5605	0.1492
7	120	2.7	32	2.758	0.5855	0.1559
8	121	2.8	40	2.745	0.6585	0.1753
9	121	2.8	50	2.718	0.8335	0.2219
10	120	2.7	61	2.625	0.8605	0.2291
11	121	2.8	70	2.585	0.8695	0.2315
12	120	2.8	80	2.545	0.8965	0.2387
13	122	2.8	95	2.505	1.0685	0.2845
14	121	2.8	110	2.176	1.1085	0.2951
15	120	2.7	125	2.164	1.2465	0.3319
16	120	2.8	143	2.141	1.2465	0.3319

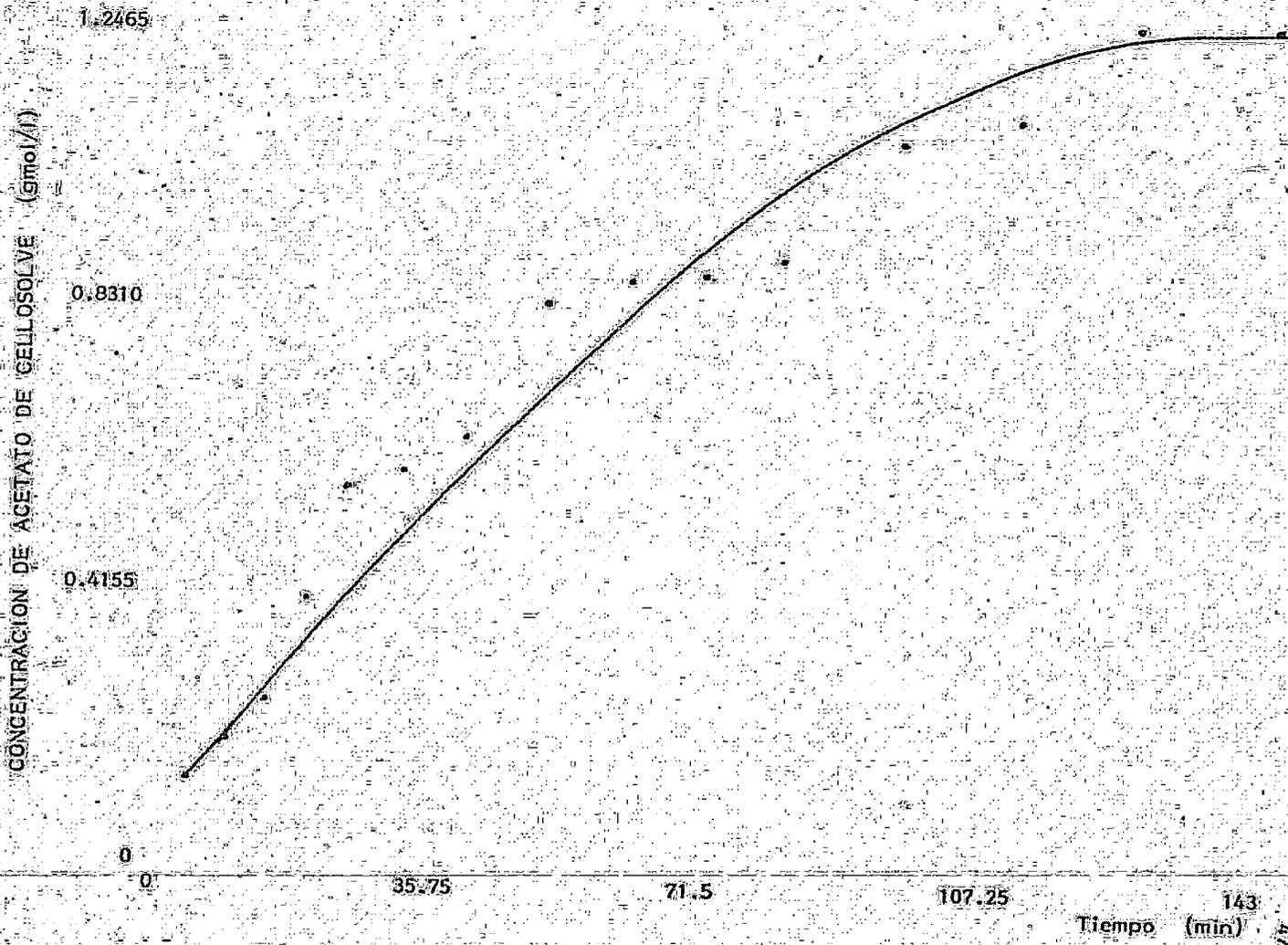


FIG. 3.5 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

CORRIDA 6

1.75:1

VOLUMEN = 536 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
1	110	1.8	0	3.497		
2	110	1.8	6	3.407	0.1443	0.0413
3	109	1.9	13	3.002	0.2033	0.0581
4	110	1.9	18	2.979	0.3394	0.0971
5	110	2.0	23	2.934	0.3720	0.1064
6	110	2.0	30	2.934	0.4210	0.1204
7	109	2.0	34	2.899	0.5490	0.1570
8	110	2.0	45	2.831	0.5935	0.1697
9	109	2.0	53	2.455	0.6252	0.1788
10	110	2.0	63	2.406	0.7914	0.2263
11	110	2.0	78	2.376	0.8204	0.2346
12	110	2.0	93	2.366	1.0414	0.2978
13	110	2.0	108	2.316	1.0904	0.3118
14	110	2.0	126	2.276	1.1154	0.3190
15	109	1.9	138	2.246	1.2924	0.3696
16	110	2.0	153	2.226	1.3104	0.3747
17	110	2.0	183	1.901	1.3464	0.3850
18	110	2.0	244	1.892	1.3834	0.3956

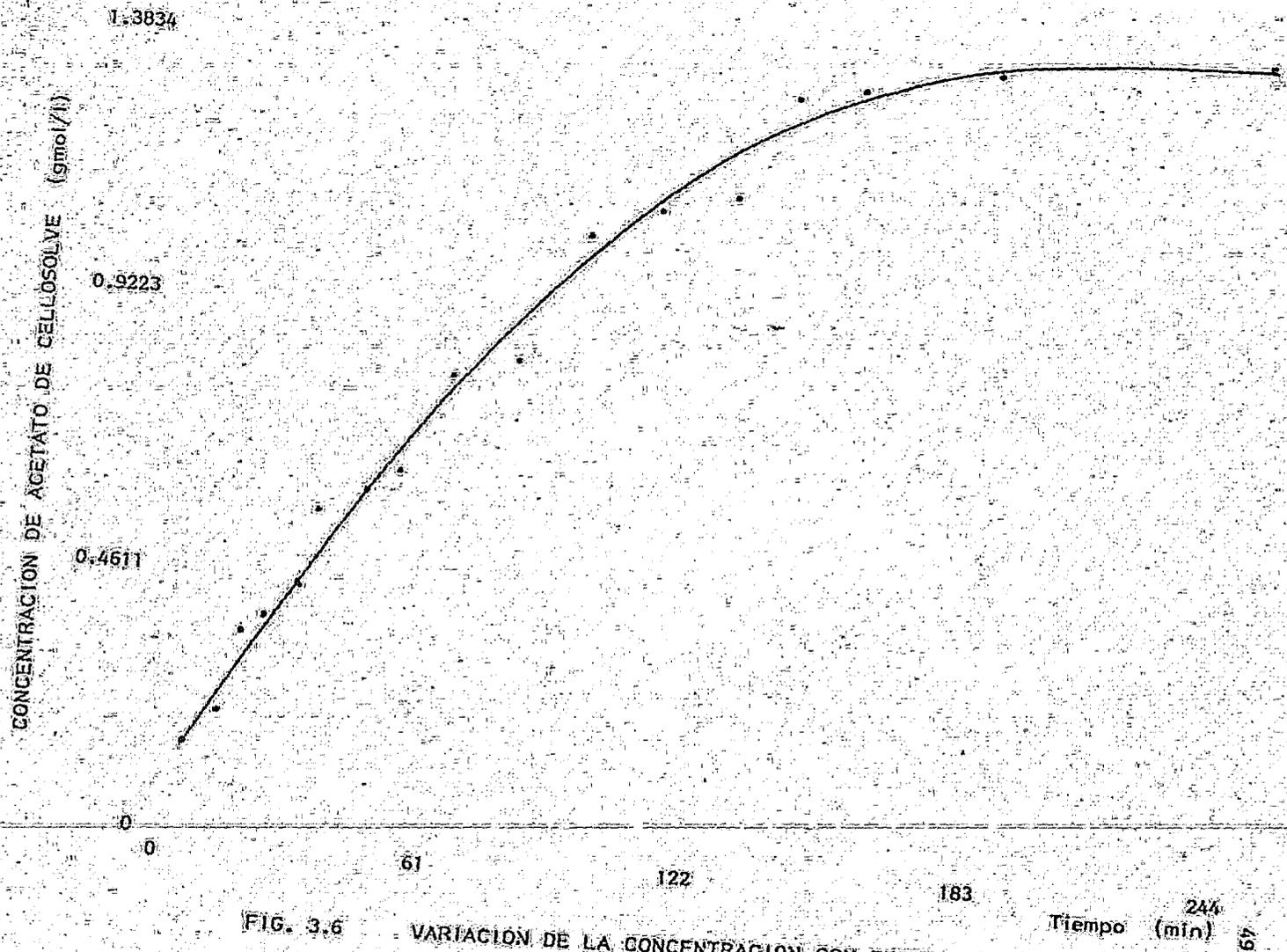


FIG. 3.6 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO.

CORRIDA 7

1.75:1

VOLUMEN = 536 ml

MUESTRA	TEMPERATURA ° C	PRESION Kg/cm ²	TIEMPO min	CONCENTRACION		CONVERSION
				CELLOSOLVE gmol/l	ACET. CELLOSOLVE gmol/l	
1	88	1.0	0	3.827		
2	90	1.1	13	3.690	0.1985	0.0519
3	90	1.1	18	3.690	0.2829	0.0739
4	89	1.1	23	3.690	0.3101	0.0810
5	90	1.1	28	3.690	0.3373	0.0881
6	90	1.1	33	3.617	0.3510	0.0917
7	90	1.1	38	3.587	0.3647	0.0953
8	90	1.1	48	3.557	0.3917	0.1024
9	90	1.1	58	3.104	0.4980	0.1301
10	90	1.1	68	3.090	0.5417	0.1415
11	91	1.1	83	3.024	0.6530	0.1706
12	90	1.1	98	2.958	0.6913	0.1806
13	90	1.1	118	2.918	0.8300	0.2169
14	91	1.1	138	2.905	0.8807	0.2301
15	90	1.1	168	2.811	0.8953	0.2339

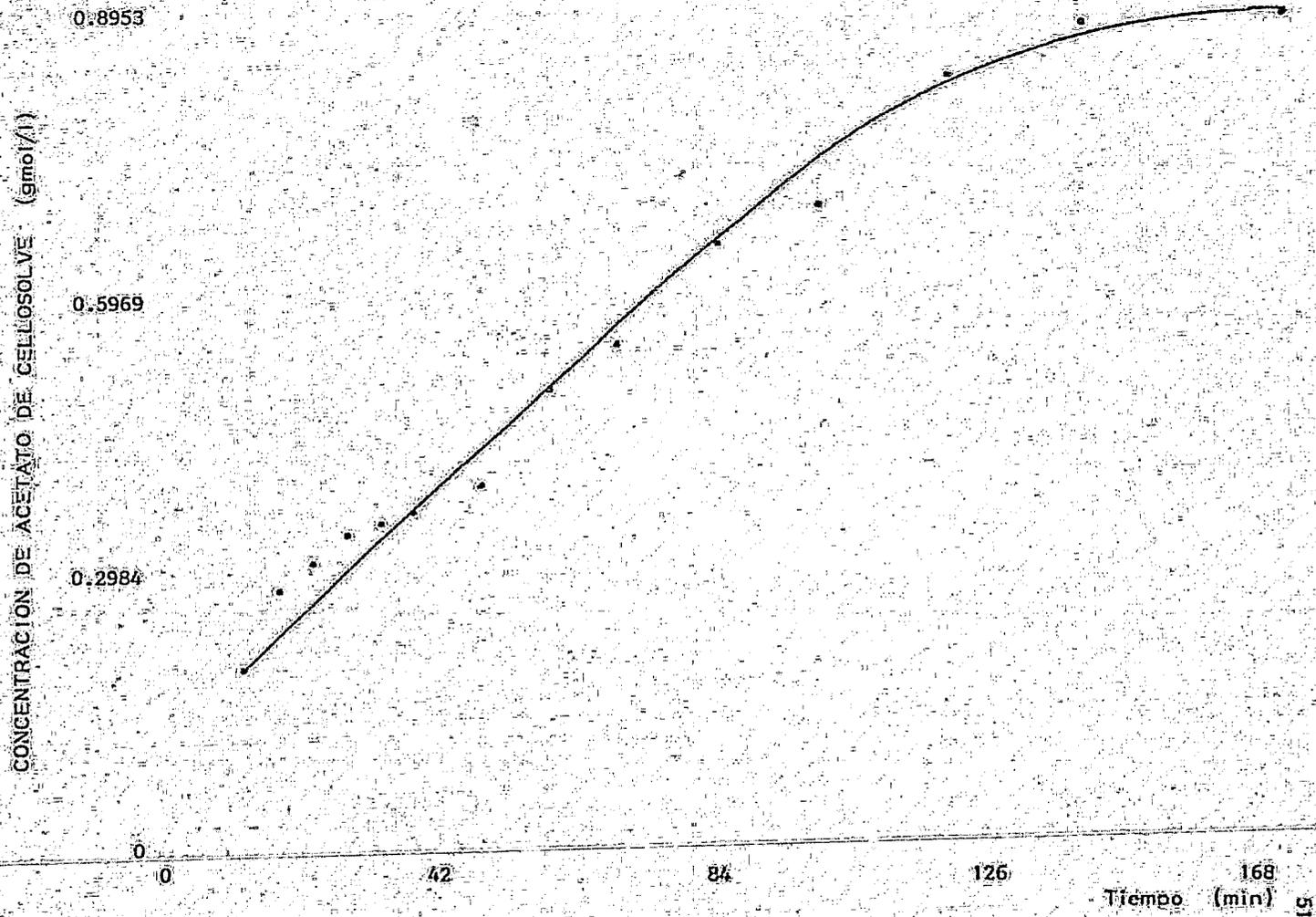
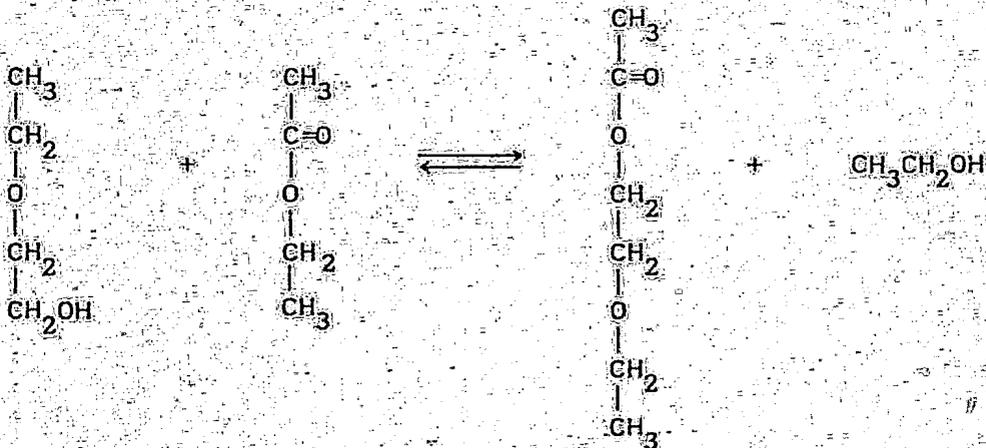


FIG. 3.7 VARIACION DE LA CONCENTRACION CON RESPECTO AL TIEMPO

4 ESTABLECIMIENTO DE LA EXPRESION DE RAPIDEZ DE LA REACCION

La reacción que tenemos:



es del tipo:



Por lo que la ecuación de velocidad de reacción estará dada por:

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} - k' C_C^{n_3} C_D^{n_4} \quad (4.2)$$

donde n es el orden de la reacción con respecto a cada uno de los reactivos.

Para simplificar un poco, trabajamos con la parte irreversible, es decir:

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} \quad (4.3)$$

Suponiendo:

$$n_1 = 0 \quad \text{y} \quad n_2 = 1$$

$$n_1 = 0 \quad \text{y} \quad n_2 = 2$$

$$n_1 = 1 \quad \text{y} \quad n_2 = 1$$

e integrando la ecuación (4.3) para cada uno de estos casos y trabajando con conversión, tendremos:

$$\ln(1-X) = -k_1 t \quad (4.4)$$

$$\frac{X}{(1-X)} = k_2 t \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0 - A_0 X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right) = k_2 t \quad (4.6)$$

donde:

$X = \frac{\text{Concentración de Acetato de Cellosolve}}{A_0} = \text{conversión}$

$A_0 = \text{Concentración inicial del reactivo limitante}$

$B_0 = \text{Concentración inicial del otro reactivo}$

$k = \text{constante cinética}$

$t = \text{tiempo}$

Como conocemos las concentraciones y, por tanto, también la conversión a determinados tiempos, si sustituimos estos valores en las ecuaciones (4.4), (4.5) y (4.6), podremos calcular el valor de la constante cinética irreversible para cada tiempo y el del orden de reacción. Esto es válido únicamente para el inicio de la reacción.

Por otra parte, si trazamos la variación de la conversión, es decir:

$$k \ln(1-X) \quad (4.7)$$

$$\frac{X}{A_0(1-X)} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{B_0-A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0-A_0X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right) \quad (4.9)$$

con respecto al tiempo, la pendiente nos dará el valor de la constante cinética promedio.

Comparando los valores de la constante cinética obtenidos para las diferentes relaciones de concentración y temperatura igual, aquella k que sea del mismo orden para las tres relaciones de concentración, además de ser constante en función del tiempo, nos indicará el orden de la reacción.

En las tablas siguientes se muestran los valores obtenidos de las constantes de rapidez, correspondientes a un determinado orden de reacción.

CORRIDA

1

1:1

TEMPERATURA = 120 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\ln(1-X)$	k_1	$\frac{X}{A_0(1-X)}$	k_2
1	0				
2	4	-0.0133	0.0033	0.0033	0.0008
3	8	-0.0461	0.0058	0.0115	0.0014
4	12	-0.0558	0.0046	0.0140	0.0012
5	16	-0.0642	0.0040	0.0161	0.0010
6	21	-0.0785	0.0037	0.0199	0.0009
7	26	-0.1219	0.0047	0.0315	0.0012
8	31	-0.1325	0.0043	0.0345	0.0011
9	36	-0.1535	0.0043	0.0404	0.0011
10	41	-0.1538	0.0038	0.0405	0.0010
11	51	-0.2101	0.0041	0.0569	0.0011
12	61	-0.2231	0.0037	0.0608	0.0010

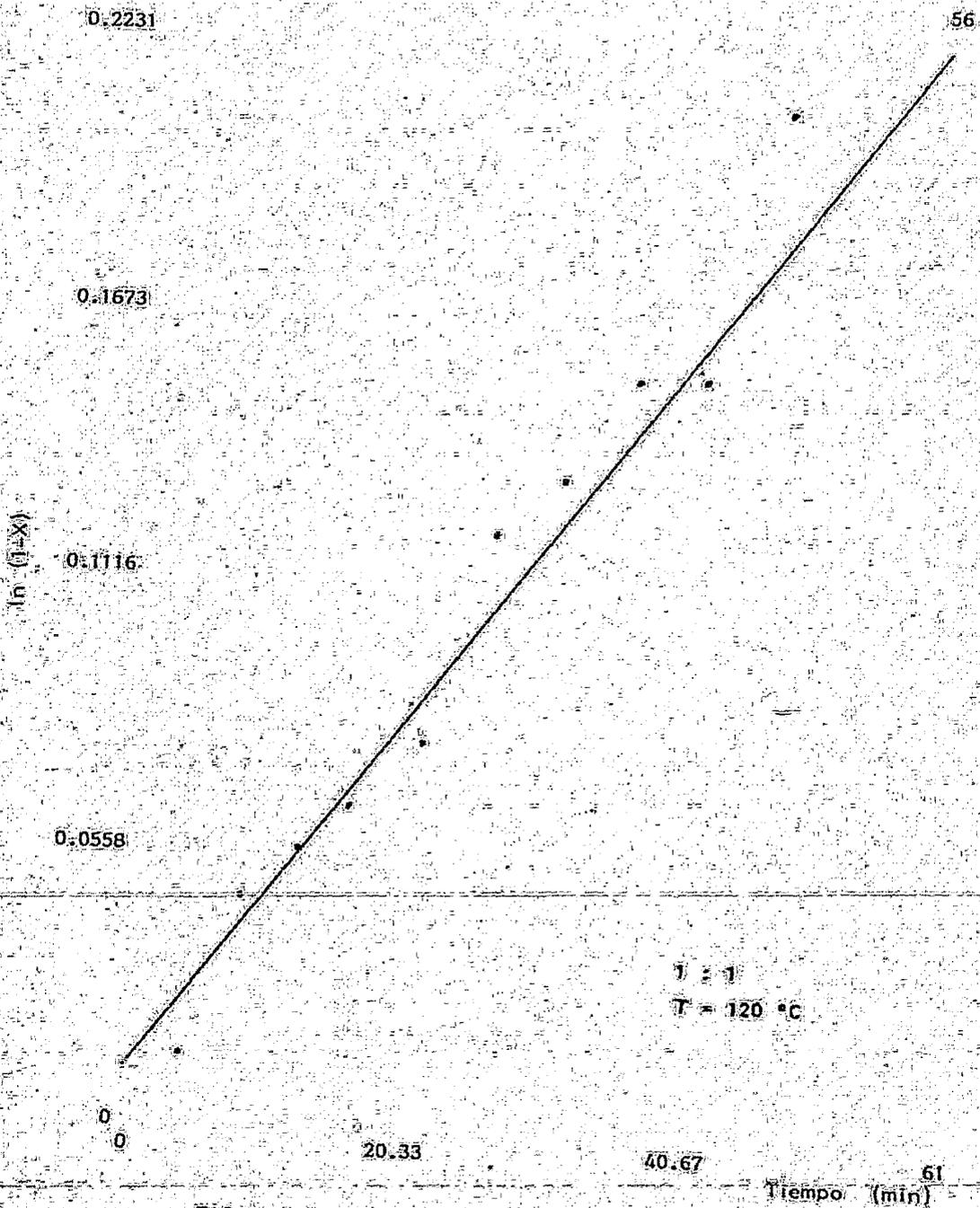


FIG. 4.1 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 1º ORDEN

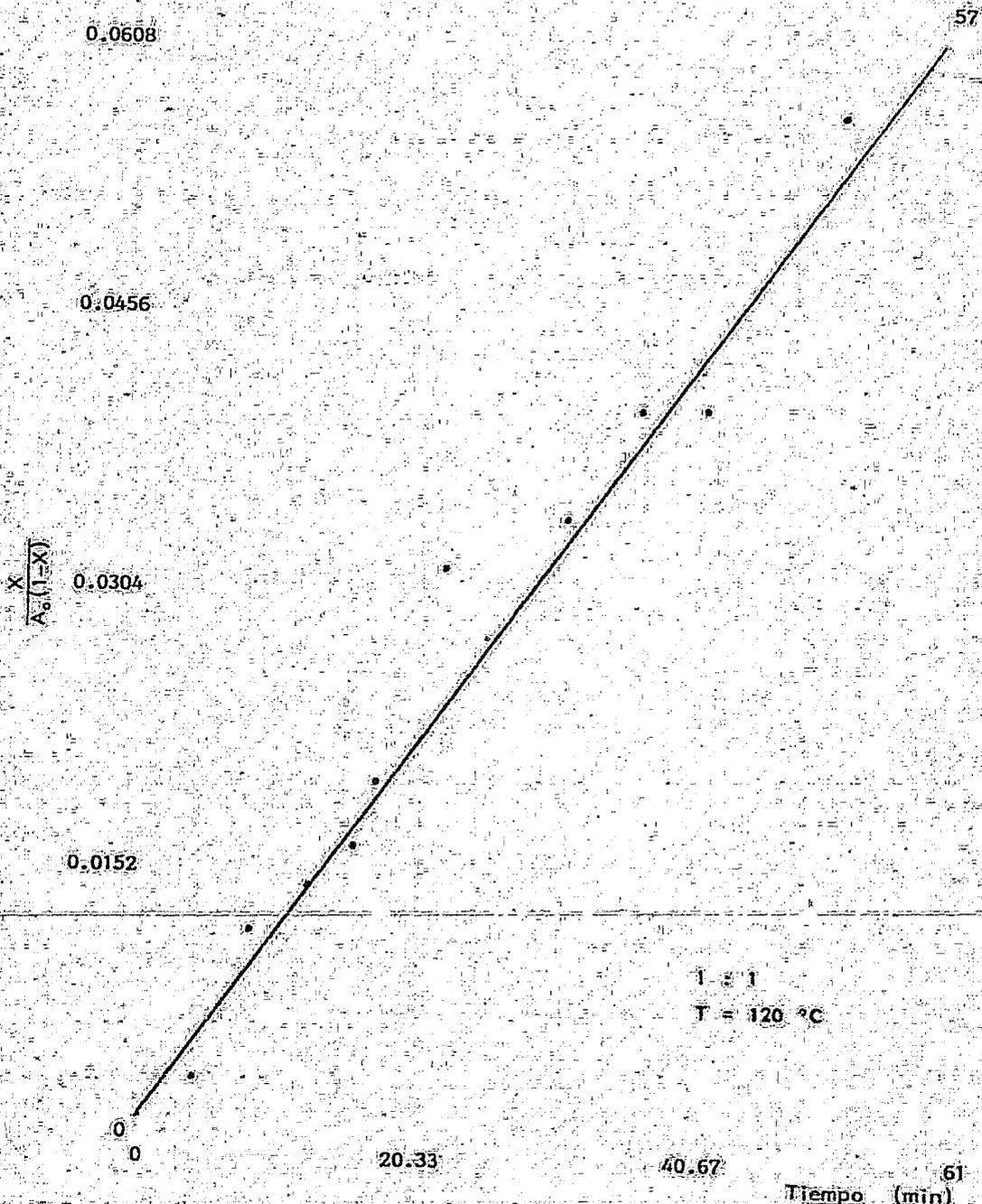


FIG. 4.2 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2^o ORDEN

CORRIDA 2

1:1

TEMPERATURA = 120 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\ln(1-X)$	k_1	$\frac{X}{A_0(1-X)}$	k_2
1	0				
2	4	-0.0279	0.0070	0.0062	0.0016
3	9	-0.0629	0.0070	0.0143	0.0016
4	14	-0.0783	0.0056	0.0179	0.0013
5	19	-0.1126	0.0059	0.0262	0.0014
6	24	-0.1301	0.0054	0.0305	0.0013
7	29	-0.1383	0.0048	0.0326	0.0011
8	34	-0.1521	0.0045	0.0361	0.0011
9	39	-0.1591	0.0041	0.0379	0.0010
10	44	-0.1633	0.0037	0.0390	0.0009
11	54	-0.2139	0.0040	0.0524	0.0010
12	64	-0.2287	0.0036	0.0564	0.0009

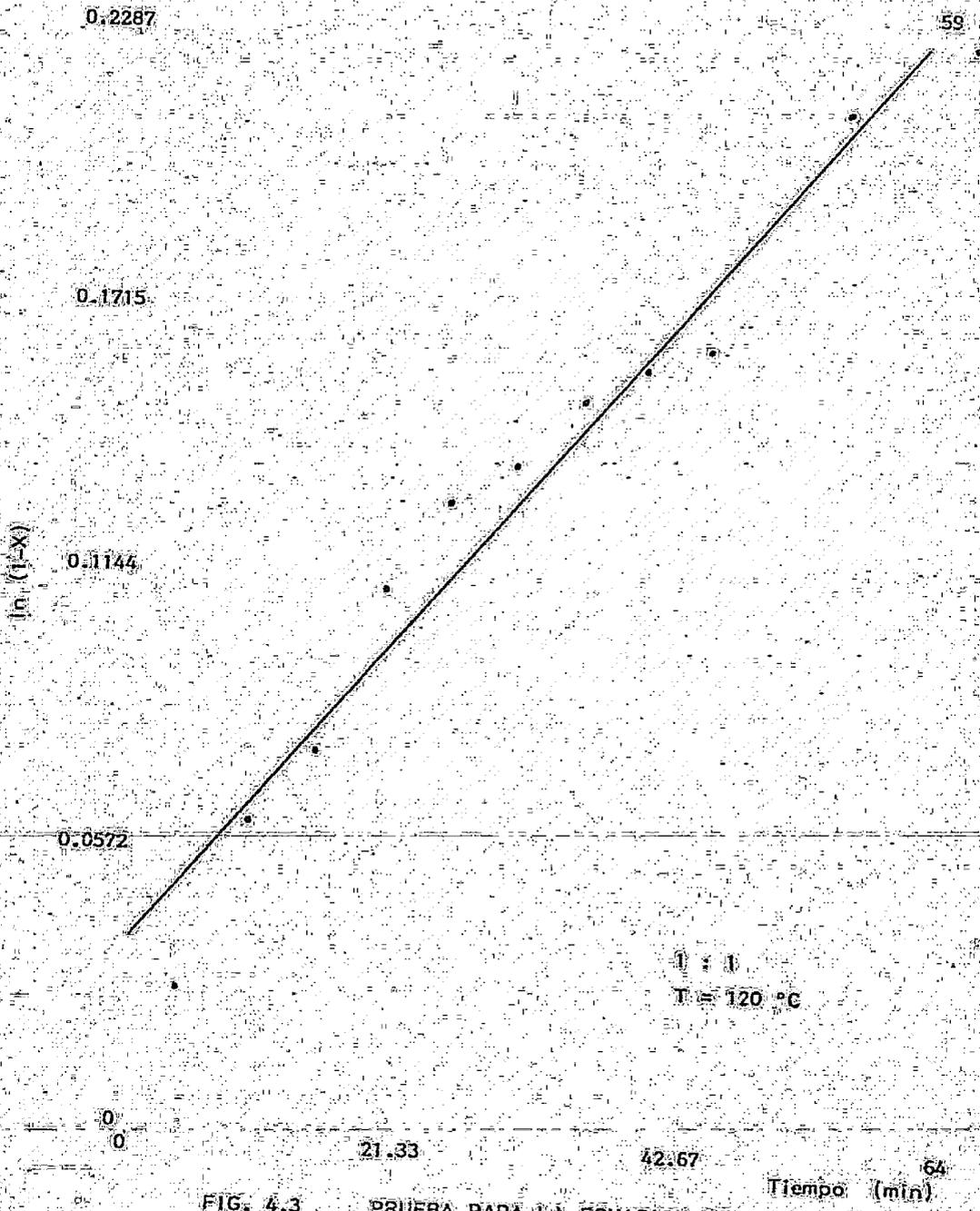


FIG. 4.3 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 1º ORDEN

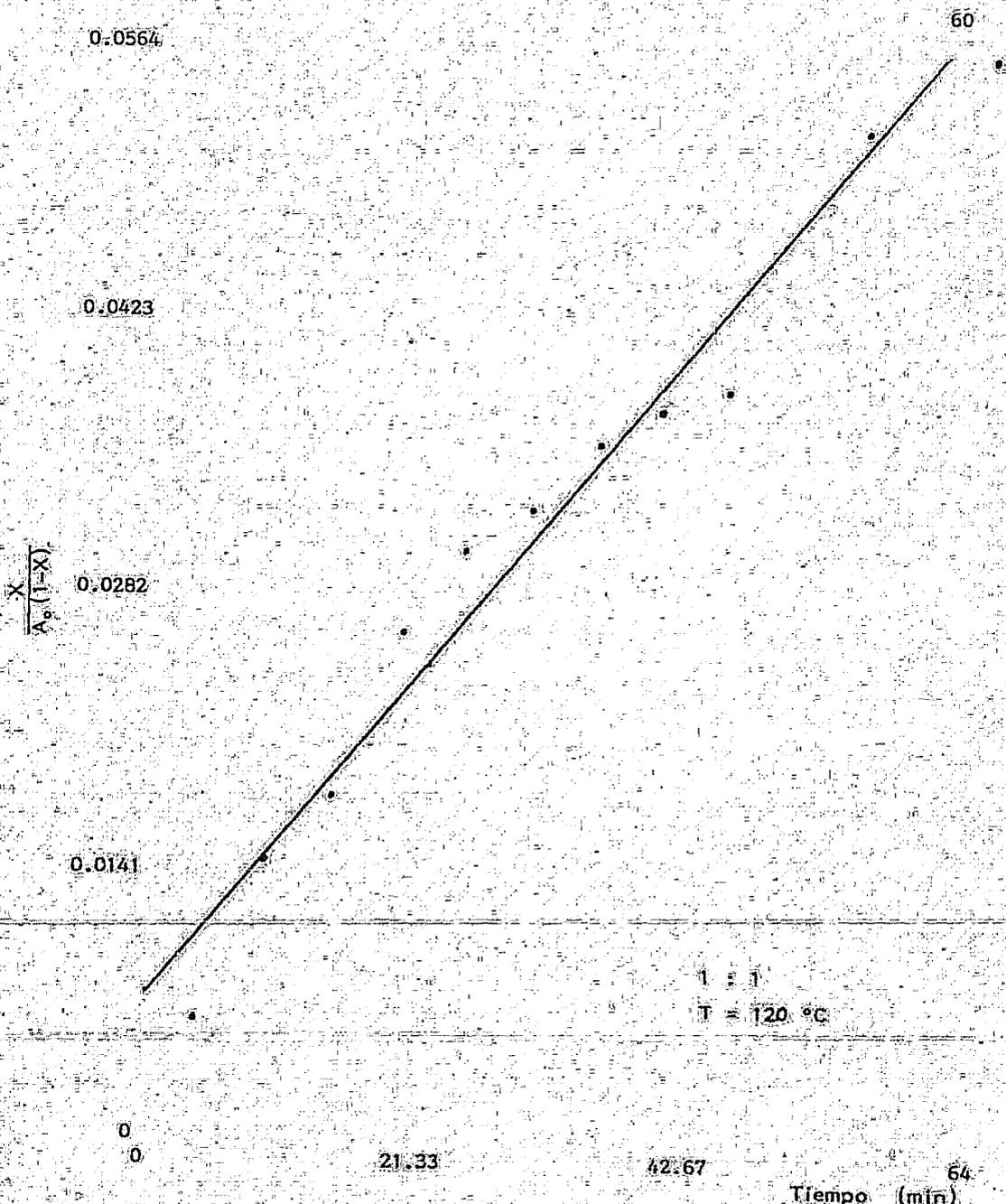


FIG. 4.4 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2^o ORDEN

CORRIDA 3

0.8:1

TEMPERATURA = 120 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\ln(1-X)$	k_1	$\frac{X}{A_0(1-X)}$	k_2	$\frac{1}{B_0-A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0-A_0X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right)$	k_2
1	0						
2	3	-0.0135	0.0045	0.0034	0.0011	-0.0027	0.0009
3	8	-0.0590	0.0074	0.0150	0.0019	-0.0119	0.0015
4	13	-0.0733	0.0056	0.0188	0.0014	-0.0149	0.0011
5	18	-0.0915	0.0051	0.0236	0.0013	-0.0187	0.0010
6	23	-0.1411	0.0061	0.0374	0.0016	-0.0295	0.0013
7	28	-0.1426	0.0051	0.0378	0.0014	-0.0298	0.0011
8	33	-0.1661	0.0050	0.0446	0.0014	-0.0350	0.0011
9	38	-0.2193	0.0058	0.0605	0.0016	-0.0472	0.0012
10	43	-0.2311	0.0054	0.0641	0.0015	-0.0500	0.0012
11	48	-0.2411	0.0050	0.0672	0.0014	-0.0524	0.0011
12	58	-0.2531	0.0044	0.0710	0.0012	-0.0552	0.0010
13	68	-0.3163	0.0047	0.0918	0.0013	-0.0708	0.0010

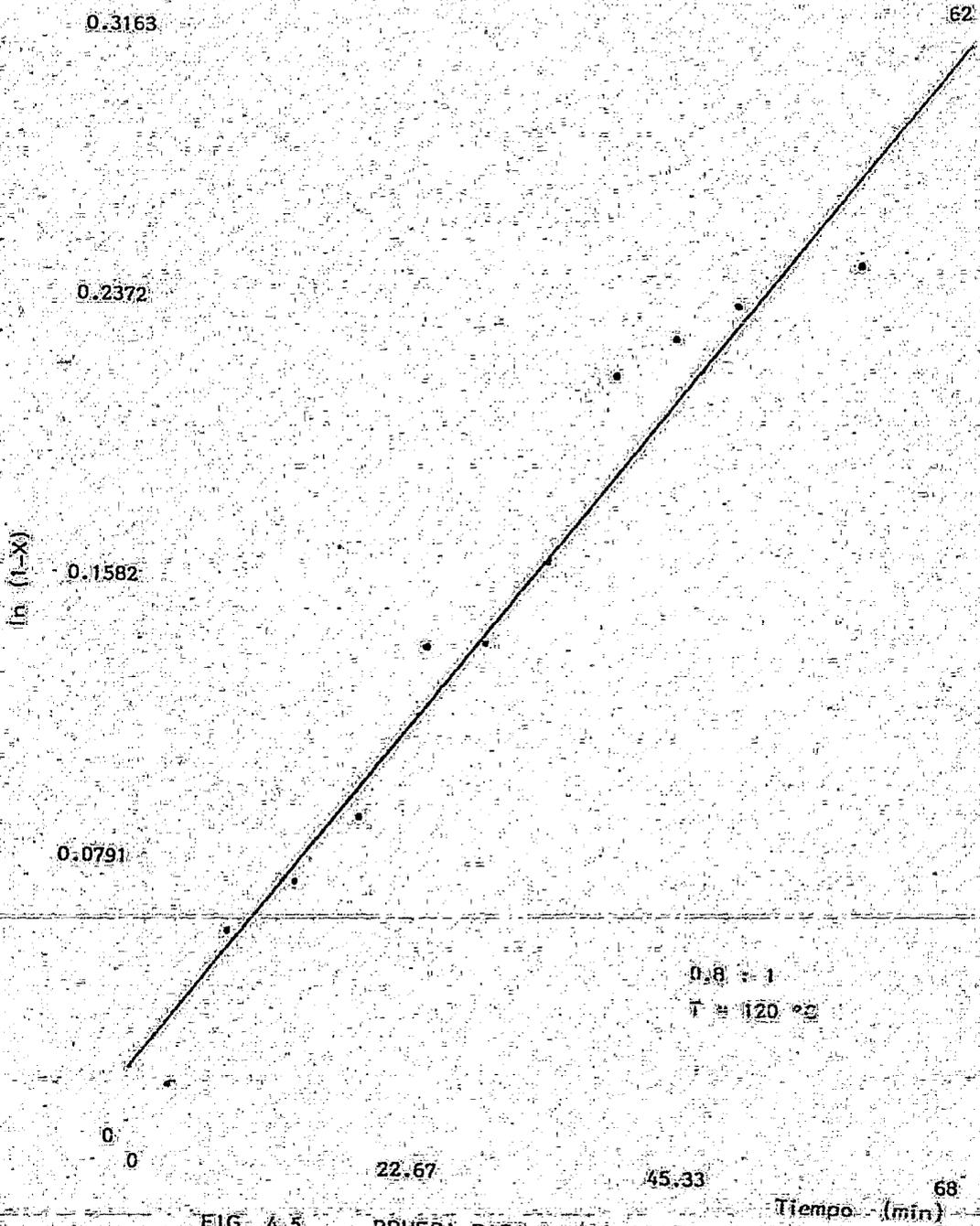


FIG. 4.5 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 1º ORDEN

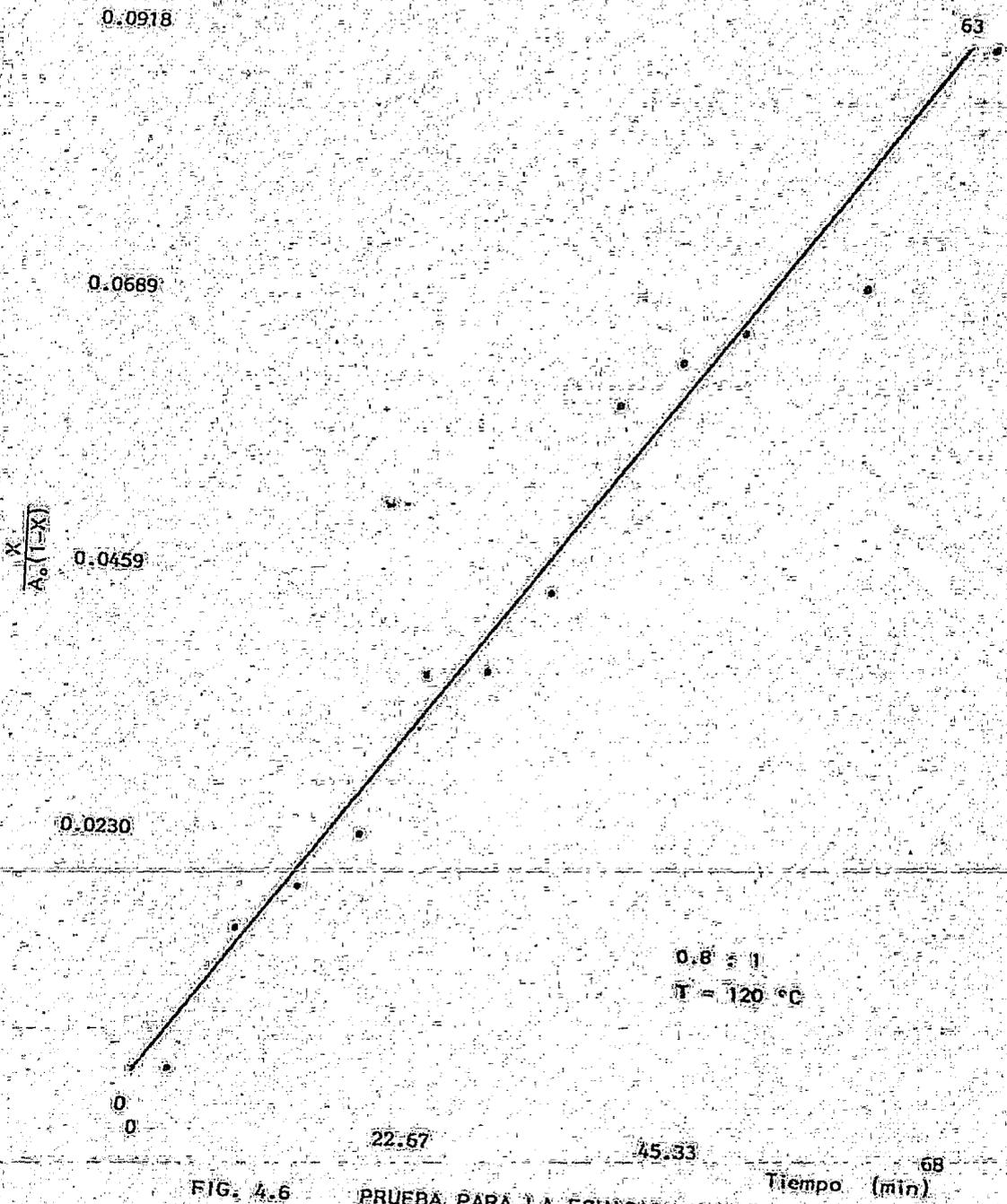


FIG. 4.6 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

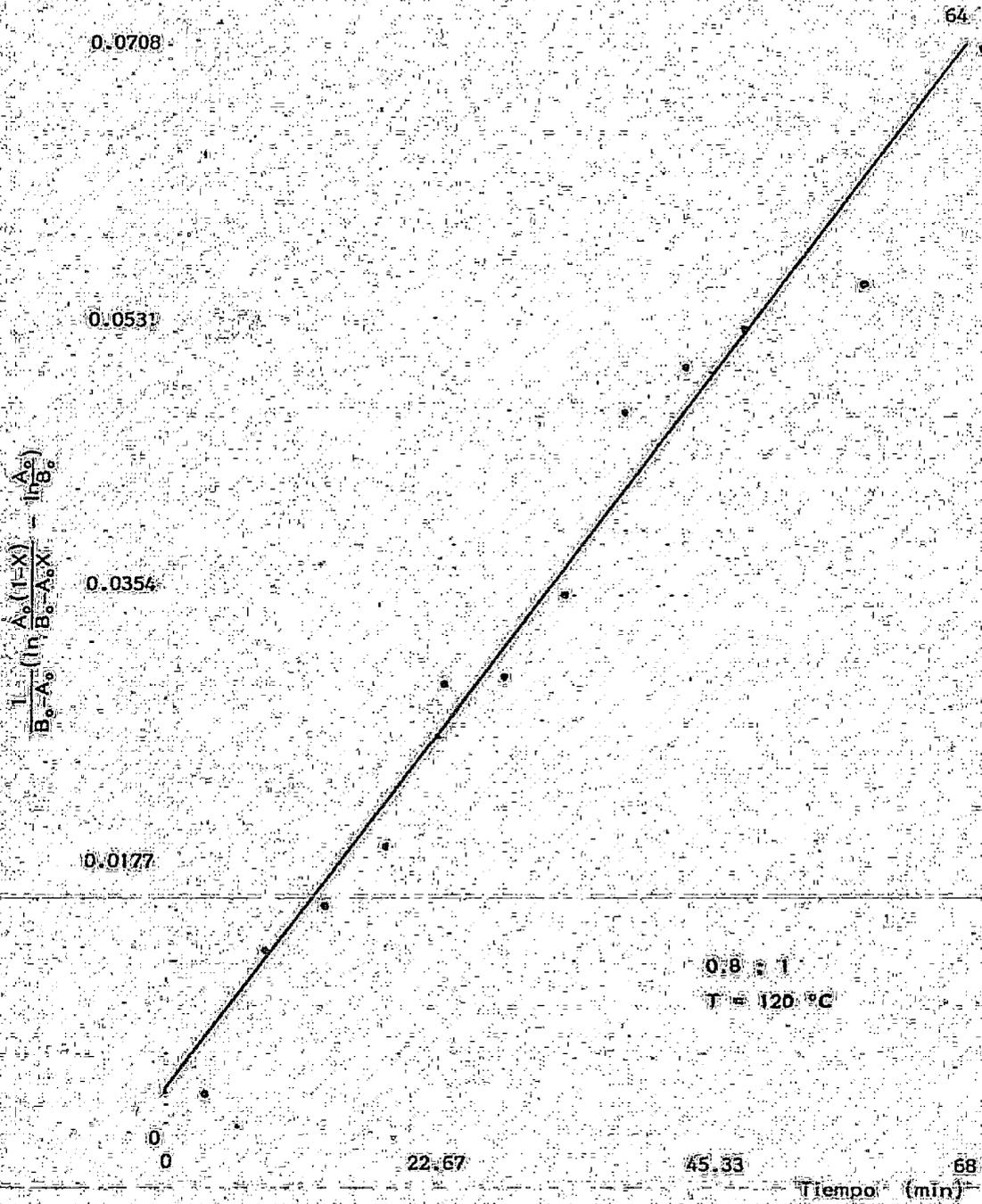


FIG. 4.7

PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

CORRIDA 4

1.75:1

TEMPERATURA = 120 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\ln(1-X)$	k_1	$\frac{X}{A_0(1-X)}$	k_2	$\frac{1}{B_0-A_0} (\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0-A_0X} - \ln \frac{A_0}{B_0})$	k_2'
1	0						
2	14	-0.1479	0.0106	0.0427	0.0030	-0.0236	0.0017
3	17	-0.1558	0.0092	0.0451	0.0027	-0.0249	0.0015
4	22	-0.1678	0.0076	0.0489	0.0022	-0.0269	0.0012
5	27	-0.2254	0.0083	0.0677	0.0025	-0.0367	0.0014
6	32	-0.2476	0.0077	0.0752	0.0024	-0.0406	0.0013
7	37	-0.2918	0.0079	0.0907	0.0025	-0.0484	0.0013
8	42	-0.2943	0.0070	0.0916	0.0022	-0.0488	0.0012
9	47	-0.3190	0.0068	0.1006	0.0021	-0.0533	0.0011
10	57	-0.3343	0.0059	0.1062	0.0019	-0.0561	0.0010
11	67	-0.4063	0.0061	0.1342	0.0020	-0.0695	0.0010

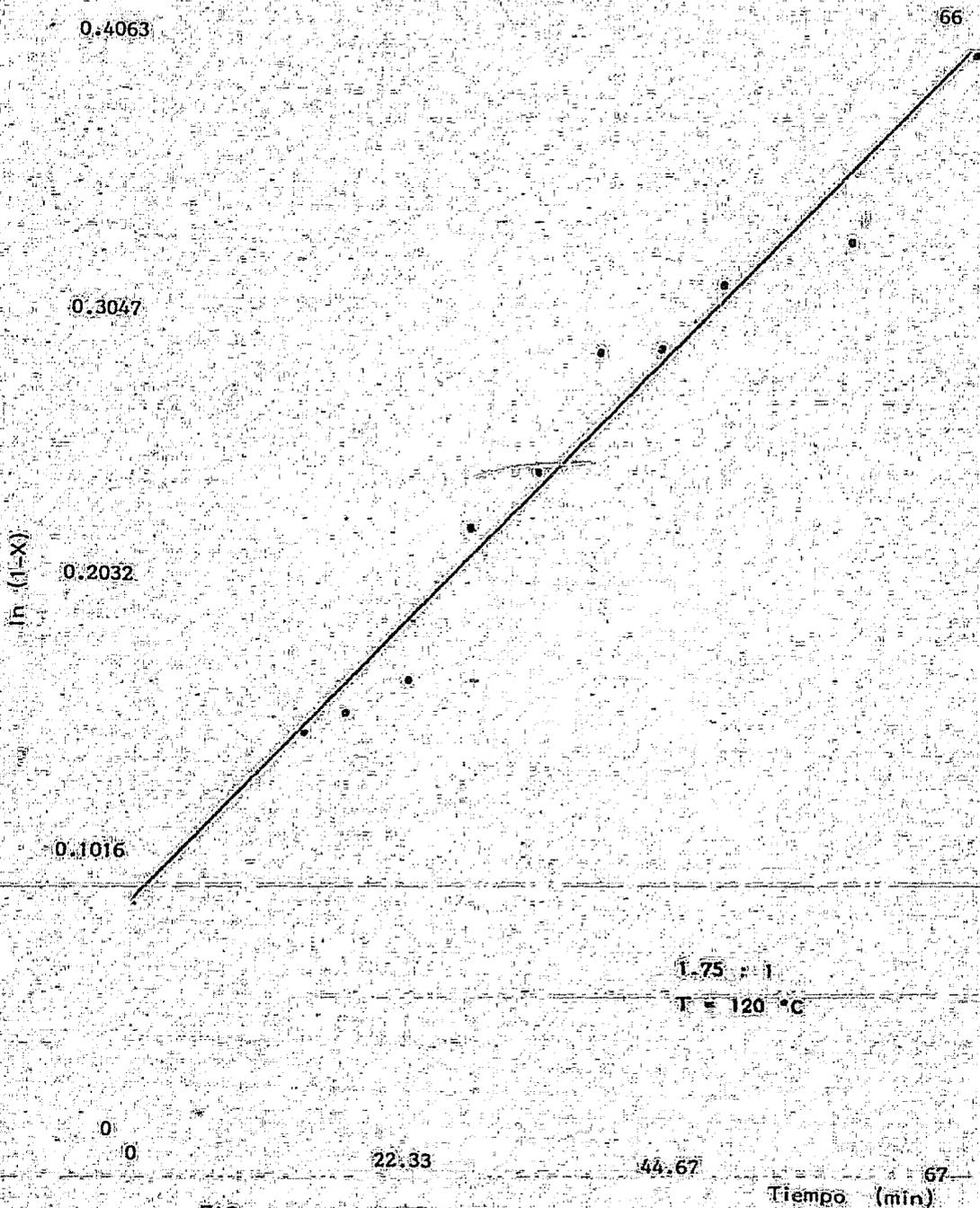


FIG. 4.8

PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD
DE 1^o ORDEN

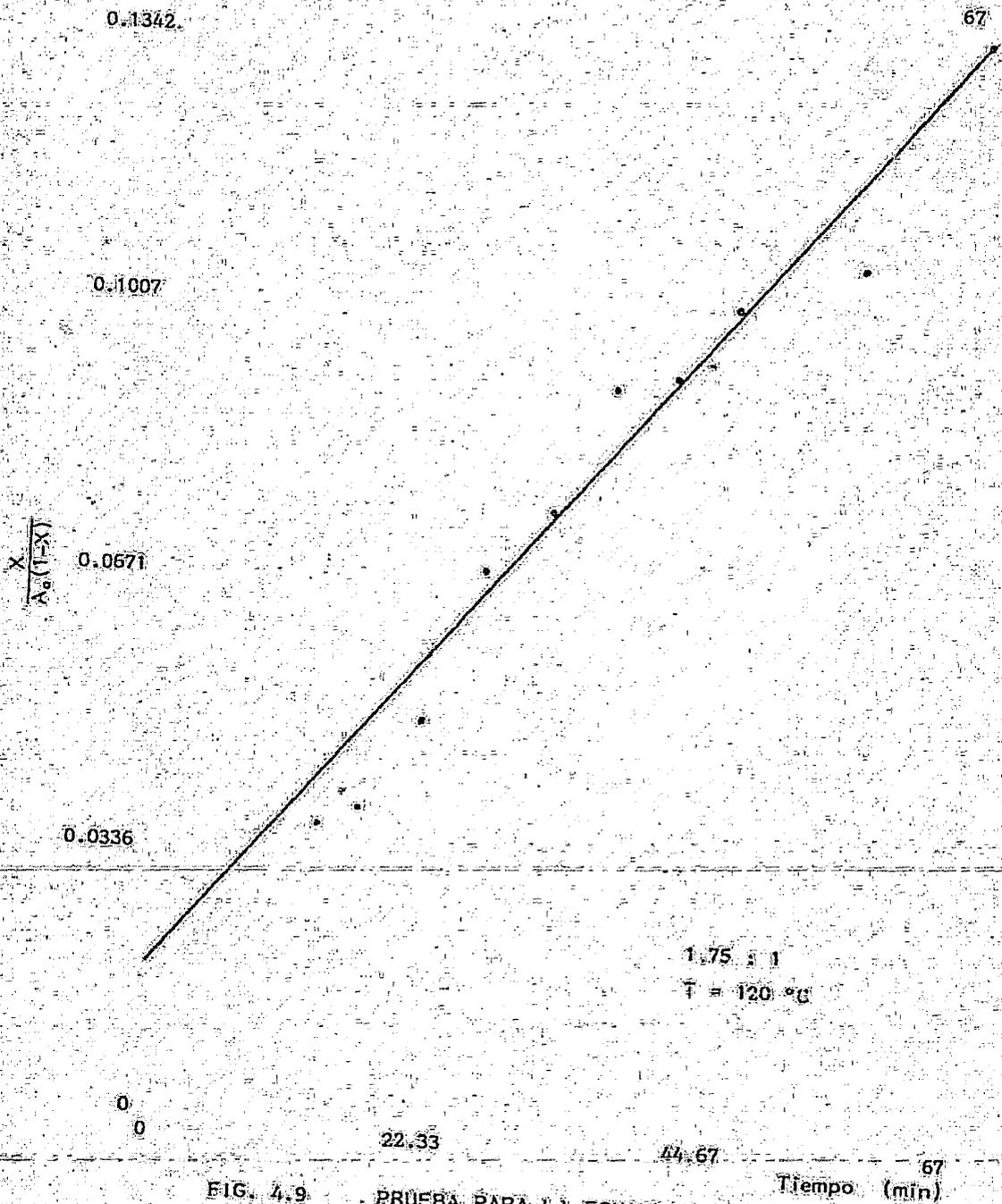


FIG. 4.9 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

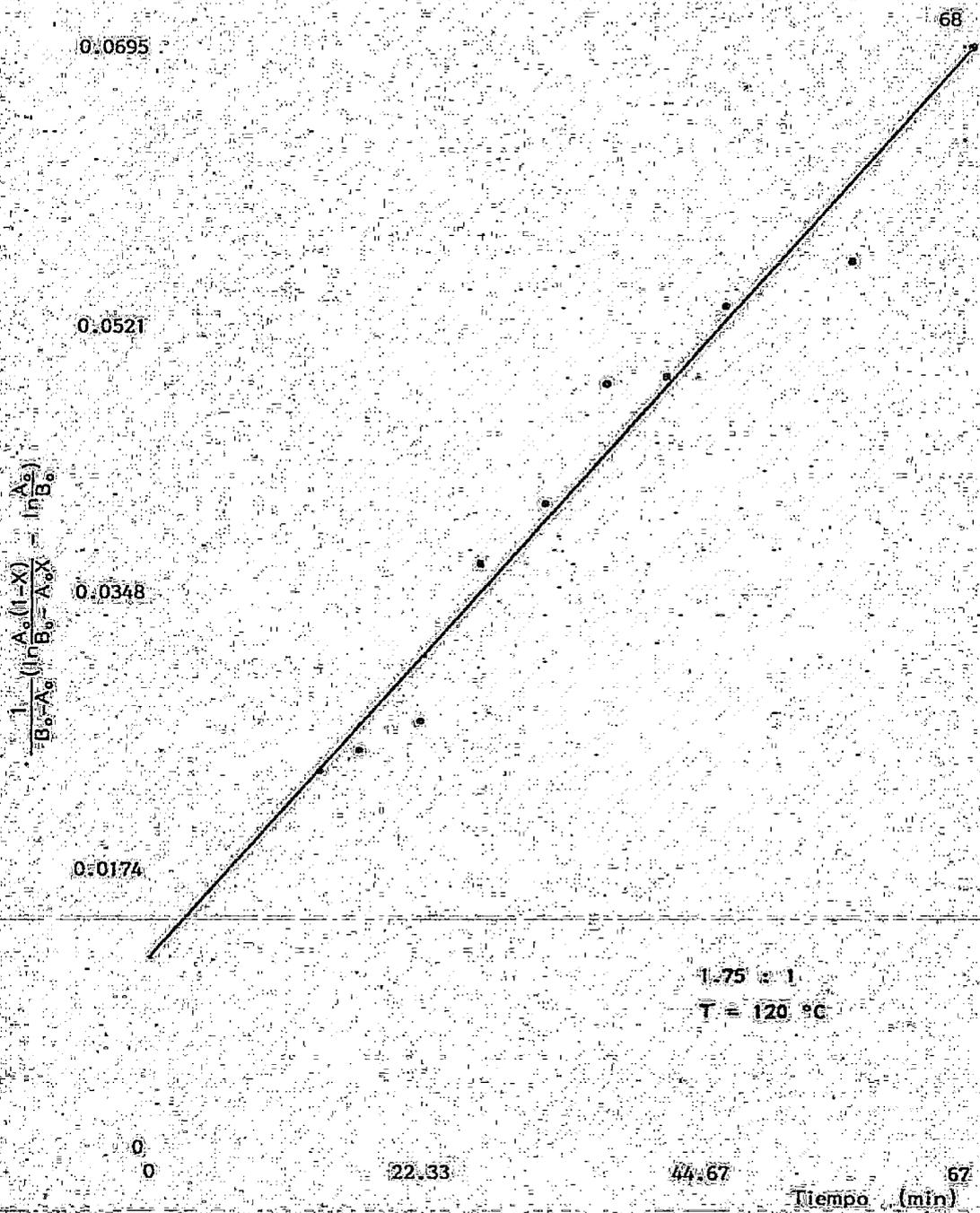


FIG. 4.10 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

CORRIDA 5

1.75:1

TEMPERATURA = 120 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\ln(1-X)$	k_1	$\frac{X}{A_0(1-X)}$	k_2	$\frac{1}{B_0-A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0-A_0X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right)$	k_2'
1	0						
2	5	-0.0327	0.0065	0.0088	0.0018	-0.0050	0.0010
3	10	-0.0503	0.0050	0.0137	0.0014	-0.0078	0.0008
4	15	-0.0664	0.0044	0.0183	0.0012	-0.0103	0.0007
5	20	-0.1108	0.0055	0.0312	0.0016	-0.0174	0.0009
6	25	-0.1616	0.0065	0.0467	0.0019	-0.0257	0.0010
7	32	-0.1695	0.0053	0.0492	0.0015	-0.0270	0.0008
8	40	-0.1928	0.0048	0.0566	0.0014	-0.0310	0.0008
9	50	-0.2509	0.0050	0.0759	0.0015	-0.0409	0.0008
10	61	-0.2602	0.0043	0.0791	0.0013	-0.0426	0.0007

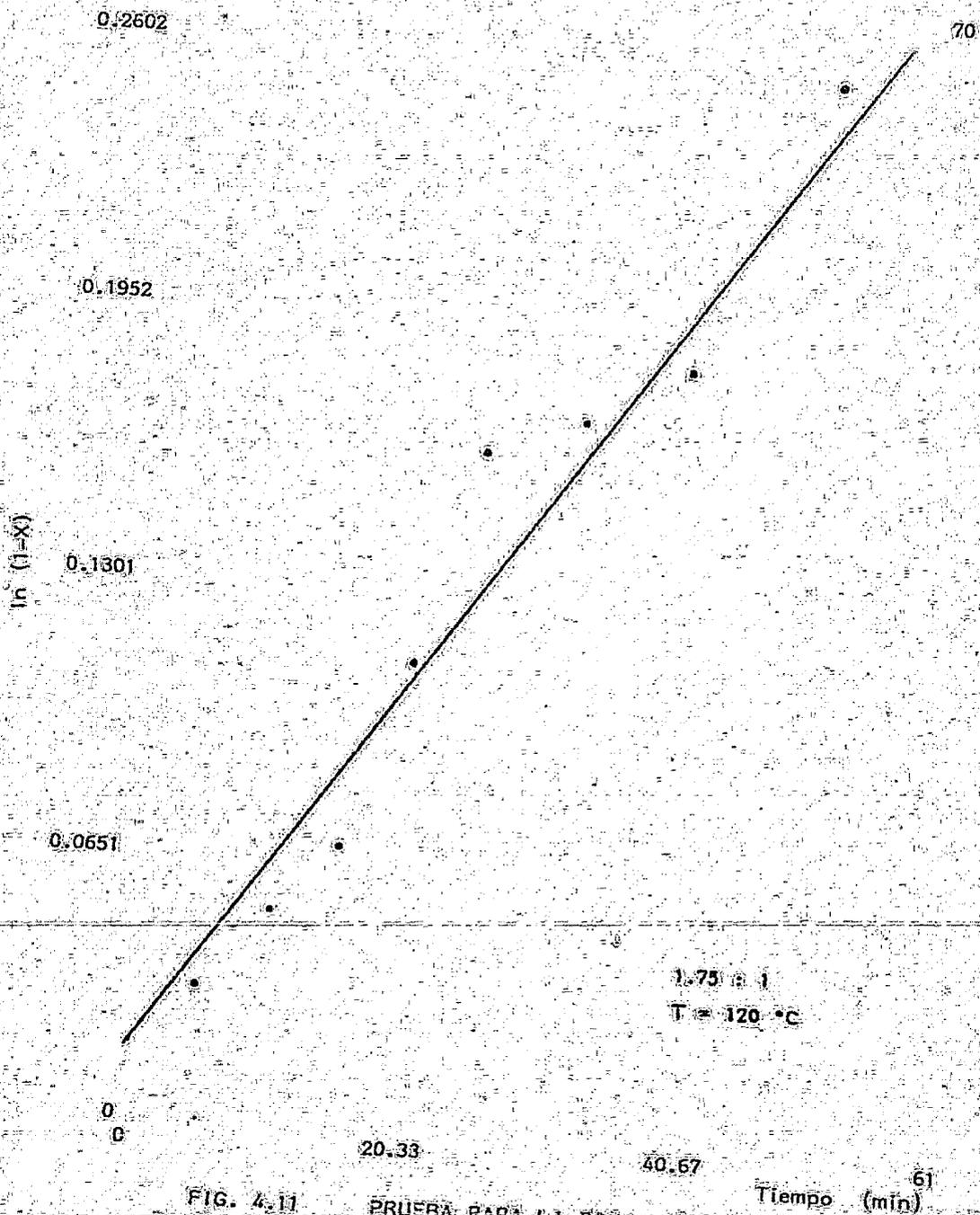


FIG. 4.11

PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 1º ORDEN

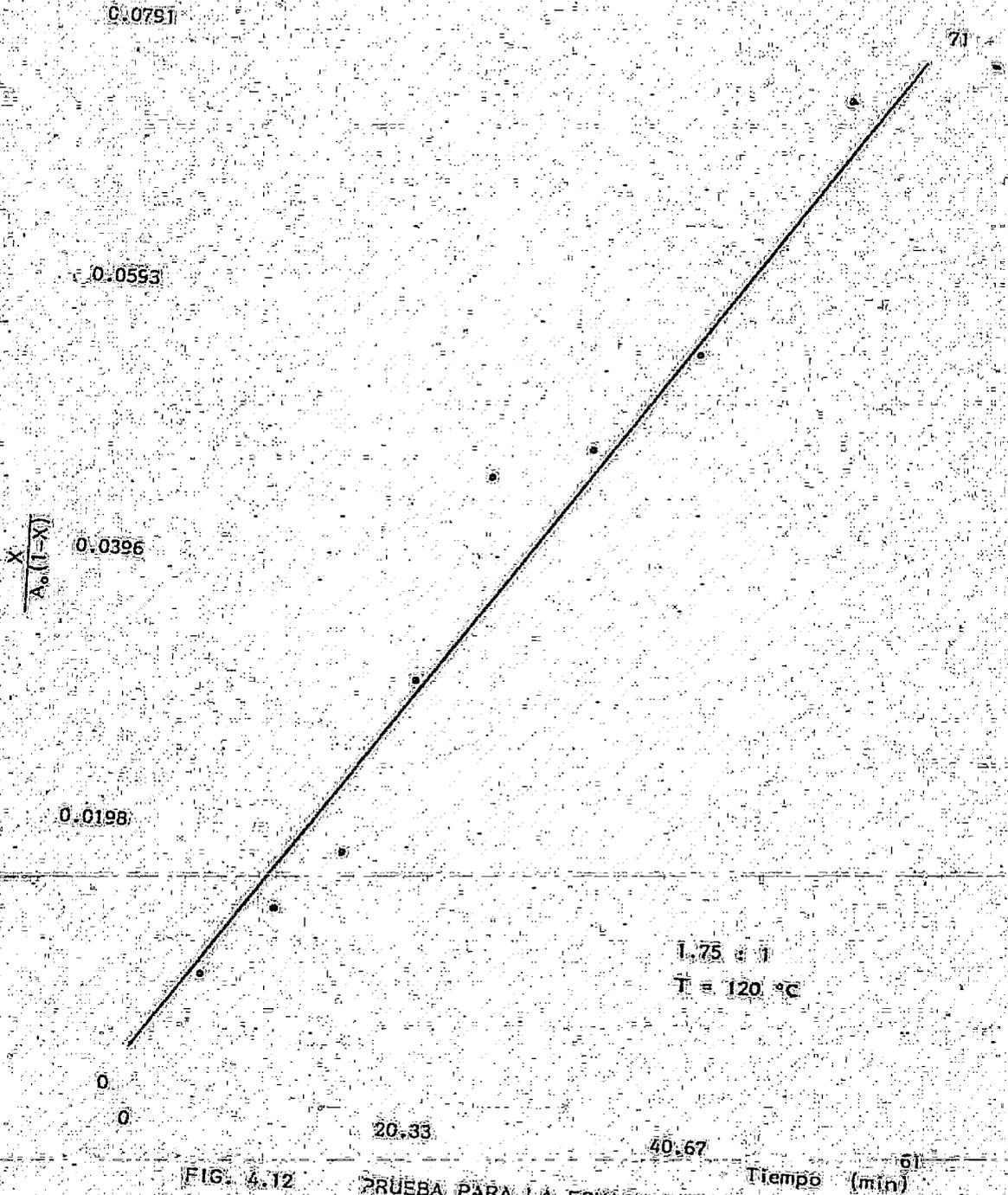


FIG. 4.12 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

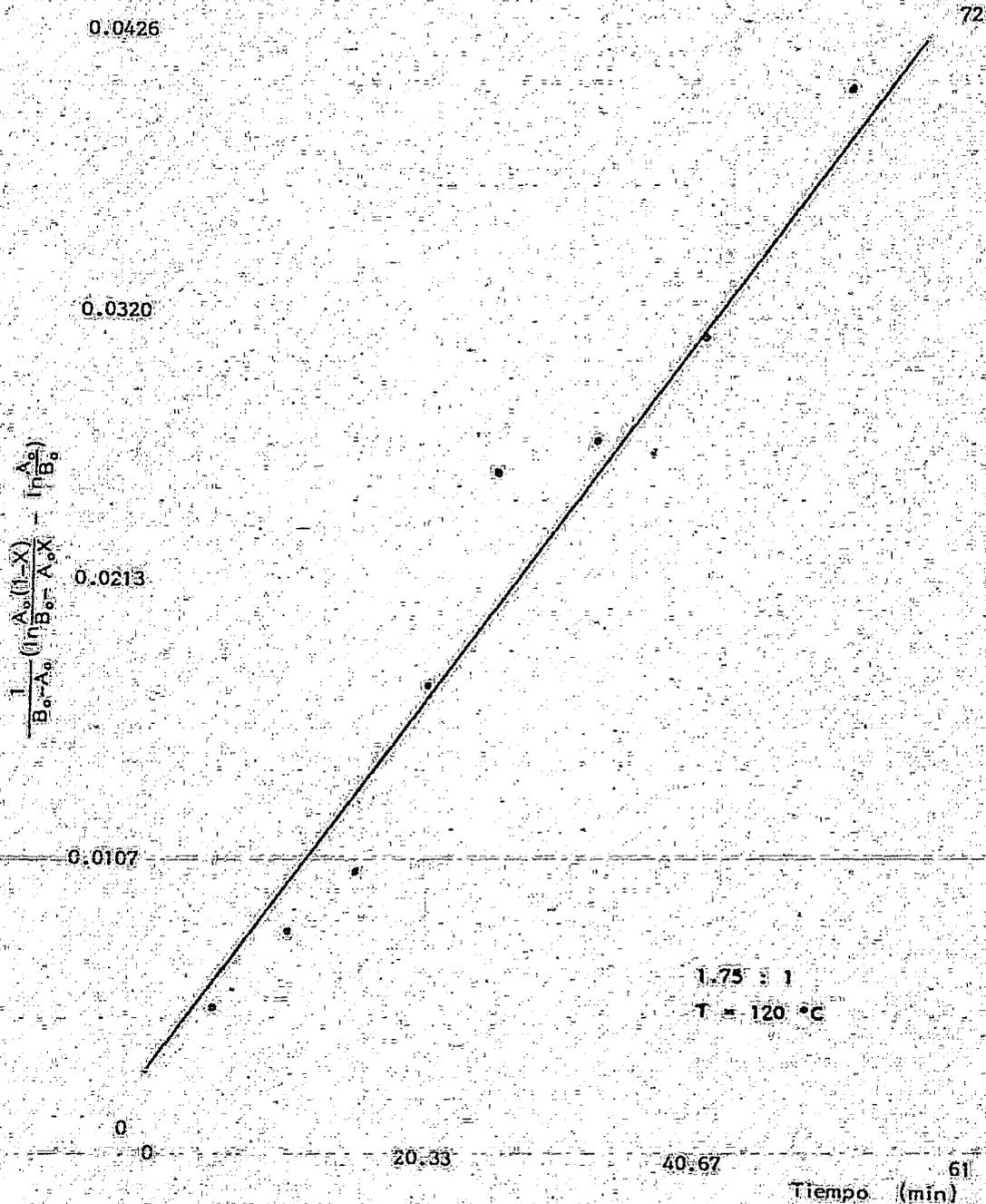


FIG. 4.13

PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD
DE 2^a ORDEN

Si observamos los valores de las constantes cinéticas calculados para cada tiempo y las gráficas de (4.7), (4.8) y (4.9) contra el tiempo, no podemos determinar fácilmente el orden de la reacción, ya que en el caso de las constantes cinéticas, para cualquiera de los casos podemos observar que los valores de las k calculados son del mismo orden para cada caso, y en cuanto a las gráficas, observamos que tienen un mismo comportamiento por lo que se hicieron regresiones lineales ya que las ecuaciones (4.4), (4.5) y (4.6) pueden representarse con una ecuación de la forma:

$$Y = mX + b$$

donde:

$Y =$ (4.7), (4.8) o (4.9)

$m =$ Constante Cinética (k_1, k_2, k_2')

$X =$ Tiempo (t)

$b =$ Ordenada al origen

A continuación se presentan los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales con los modelos antes señalados. El coeficiente de correlación r da cuenta de la medida de este ajuste. También se presentan los valores promedio de las constantes cinéticas (\bar{k}).

CORRIDA

	\bar{k}_1	k_1	b	r
1	$4.2091 * 10^{-3}$	$3.7203 * 10^{-3}$	$1.0061 * 10^{-2}$	0.98872
2	$5.0545 * 10^{-3}$	$3.1638 * 10^{-3}$	$3.7318 * 10^{-2}$	0.97968
3	$5.3417 * 10^{-3}$	$4.4913 * 10^{-3}$	$1.9734 * 10^{-2}$	0.98447
4	$7.7106 * 10^{-3}$	$4.8496 * 10^{-3}$	$8.3469 * 10^{-2}$	0.98147
5	$5.2556 * 10^{-3}$	$4.3706 * 10^{-3}$	$1.8620 * 10^{-2}$	0.97658

CORRIDA

	\bar{k}_2	k_2	b	r
1	$1.0727 * 10^{-3}$	$1.0245 * 10^{-3}$	$1.3521 * 10^{-3}$	0.99039
2	$1.2000 * 10^{-3}$	$7.9558 * 10^{-3}$	$7.6162 * 10^{-3}$	0.98358
3	$1.4250 * 10^{-3}$	$1.3102 * 10^{-3}$	$3.0017 * 10^{-3}$	0.98734
4	$2.3500 * 10^{-3}$	$1.6999 * 10^{-3}$	$1.8753 * 10^{-2}$	0.98421
5	$1.5111 * 10^{-3}$	$1.3550 * 10^{-3}$	$3.3235 * 10^{-3}$	0.98043

CORRIDA

	\bar{k}_2	k_2	b	r
1	$1.0727 * 10^{-3}$	$1.0245 * 10^{-3}$		
2	$1.2000 * 10^{-3}$	$7.9558 * 10^{-4}$		
3	$1.1250 * 10^{-3}$	$1.0102 * 10^{-3}$	$2.7684 * 10^{-3}$	0.96681
4	$1.2700 * 10^{-3}$	$8.5733 * 10^{-4}$	$1.1845 * 10^{-2}$	0.96317
5	$8.3333 * 10^{-4}$	$7.2292 * 10^{-4}$	$2.3540 * 10^{-3}$	0.97912

Los valores de las k coinciden con los calculados anteriormente. Si comparamos los coeficientes de correlación, podemos observar que aún cuando todos pueden considerarse buenos, los mejores los tenemos para segundo orden; sin embargo, si comparamos los valores de las k calculados para cada corrida para cada caso, podemos observar que en los dos primeros casos, para las corridas 1 y 2, estos valores difieren de los de las otras corridas, y que en el tercer caso, también difieren pero no tanto, ya que si sacamos un promedio de los valores de las k de las corridas 1 y 2 (que son a las mismas condiciones), tanto en el primer como en el segundo caso, el valor será menor que los demás, mientras que en el tercer caso es del mismo orden. Por otra parte, si observamos las constantes cinéticas promedio (\bar{k}) podemos ver que para los dos primeros casos, en las corridas 4 y 5 (que son a las mismas condiciones), los valores de las constantes van en aumento, siendo el más alto el de la corrida 4, y que en el tercer caso, aún cuando el valor de la constante en la corrida 4 también es el más alto, el valor de la corrida 5 es el más pequeño, y si sacamos un promedio, el valor obtenido queda dentro del mismo orden.

Por estas razones consideramos que la ecuación es del tipo:

$$\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

CORRIDA 6

1.75:1

TEMPERATURA = 110 °C

MUESTRA

TIEMPO

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0 - A_0 X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right)$$

 k_2'

MUESTRA	TIEMPO	$\frac{1}{B_0 - A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0 - A_0 X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right)$	k_2'
1	0		
2	6	-0.0070	0.0012
3	13	-0.0100	0.0008
4	18	-0.0172	0.0010
5	23	-0.0190	0.0008
6	30	-0.0217	0.0007
7	34	-0.0293	0.0009
8	45	-0.0320	0.0007
9	53	-0.0340	0.0006
10	63	-0.0450	0.0007
11	78	-0.0471	0.0006

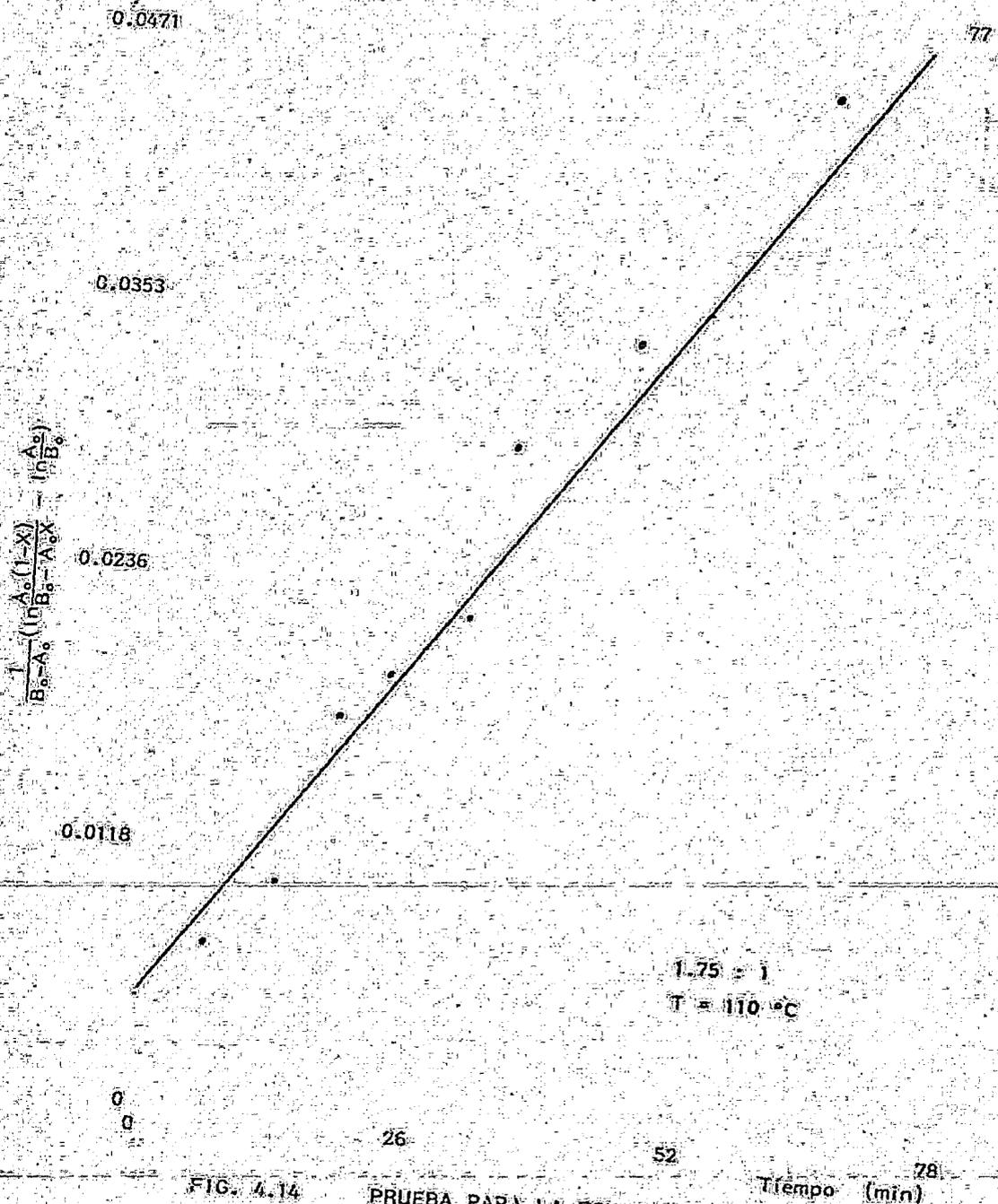


FIG. 4.14

PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

CORRIDA 7

1.75:1

TEMPERATURA = 90 °C

MUESTRA	TIEMPO	$\frac{-1}{B_0 - A_0} \left(\ln \frac{A_0(1-X)}{B_0 - A_0 X} - \ln \frac{A_0}{B_0} \right)$	k_2'
1	0		
2	13	-0.0081	0.0006
3	18	-0.0117	0.0007
4	23	-0.0129	0.0006
5	28	-0.0141	0.0005
6	33	-0.0148	0.0004
7	38	-0.0154	0.0004
8	48	-0.0166	0.0003
9	58	-0.0216	0.0004
10	68	-0.0238	0.0003
11	83	-0.0294	0.0004

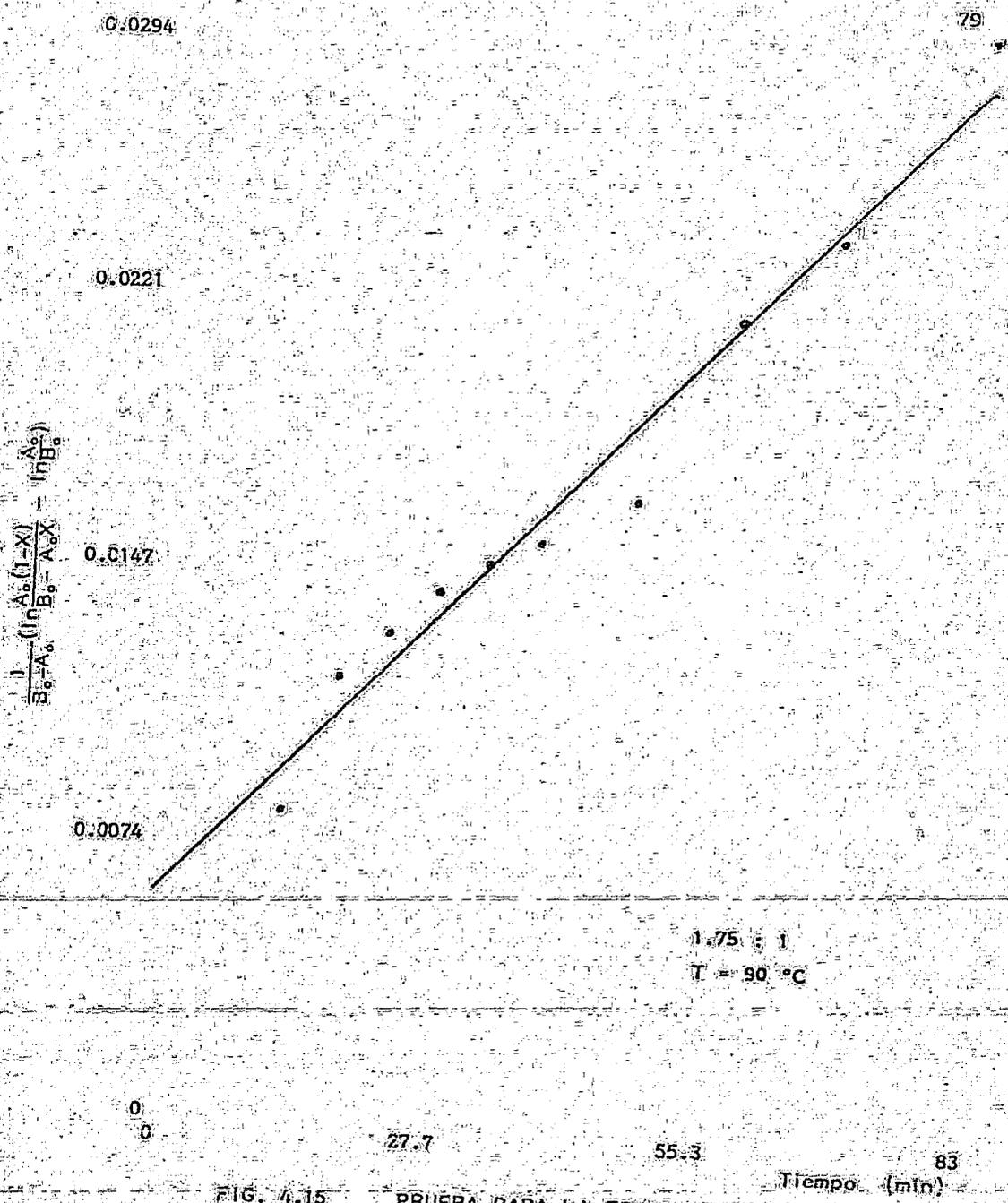


FIG. 4.15 PRUEBA PARA LA ECUACION DE VELOCIDAD DE 2º ORDEN

Por medio de la ecuación de Arrhenius podemos calcular

la energía de activación:

$$k = A e^{-E/RgT}$$

donde:

k = constante cinética

A = factor de frecuencia o preexponencial

E = energía de activación

Rg = constante de los gases

T = temperatura en °K

Si escribimos la ecuación en forma logarítmica,

tenemos:

$$\ln k = \ln A - E/RgT$$

Esta ecuación también tiene la forma: $Y = mX + b$

por lo que por medio de una regresión lineal obtendremos:

$$\ln A = 5.8096$$

$$E/Rg = 5086$$

$$r = 0.9996$$

es decir:

$$A = 333 \frac{\text{gmol}}{\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}$$

$$E = 10172 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

CONCLUSIONES

El reactor experimental empleado permite obtener datos reproducibles, a partir de los cuales se logró establecer la cinética de la reacción irreversible. Esta reacción es de 2º orden y tiene la siguiente expresión de rapidez de reacción:

$$r = k C_A C_B$$

Trabajando con el mismo reactor experimental durante períodos más largos, es posible llegar al equilibrio y de esta manera, establecer la expresión de la rapidez de reacción, para la reacción reversible.

No se observó la formación de subproductos.

A partir de los datos obtenidos, se puede pasar al diseño del reactor industrial y el establecimiento de las condiciones apropiadas de operación.

El proceso industrial de Johnson y Wright (68) es un proceso continuo. El reactor opera a 90 psia, con temperaturas promedio a lo largo de la columna de 133 °C en la parte superior, 148 °C en la parte medio y 195 °C en la base. El tiempo de residencia en el reactor es de 3 horas con una conversión de éter etílico del etilenglicol a acetato del éter etílico del etilenglicol, de 82 % mol. El catalizador empleado es etóxido de aluminio.

En el proceso intermitente empleado para este estudio, en el mismo tiempo de operación se alcanzó una conversión de

la mitad de la del proceso industrial; es decir, 40 % mol, la cual puede mejorar haciendo el estudio en un proceso continuo, desplazando el equilibrio, y mediante el empleo de resinas, las cuales proporcionan las ventajas mencionadas en el estudio realizado con anterioridad (70), entre las cuales encontramos principalmente:

El empleo de la resina sólida no requiere de equipo adicional para efectuar una separación de la mezcla de reactivos y productos con respecto al catalizador, además de que no se presentan problemas de corrosión.

Por otra parte, se sugiere hacer trabajos con un reactor continuo, ya que esto evita que para bajas conversiones, las ecuaciones de primer y segundo orden tengan un comportamiento similar, lo que permitirá confirmar el orden de reacción establecido.

BIBLIOGRAFIA

- 1) AMBERLYST 15
Synthetic Resin Catalyst
Technical Bulletin
Fluid Process Chemicals
RHOM & HAAS Co., 1978
- 2) CA: 92:6054s
- 3) CA: 92:7780n
- 4) CA: 92:93914p
- 5) CA: 92:58427k
- 6) CA: 92:41362n
- 7) CA: 92:22138c
- 8) CA: 92:76133r
- 9) CA: 92:75877z
- 10) CA: 92:24146c
- 11) CA: 92:110552p
- 12) CA: 92:58248c
- 13) CA: 92:58249d
- 14) CA: 92:147116a
- 15) CA: 92:147322q
- 16) CA: 92:197488u
- 17) CA: 92:182036w
- 18) CA: 92:110623n
- 19) CA: 92:128738p
- 20) CA: 92:199062z

- 21) CA: 92:208188z
- 22) CA: 93:133104d
- 23) CA: 93:132726w
- 24) CA: 93:114075d
- 25) CA: 93:7530b
- 26) CA: 93:15135z
- 27) CA: 93:185355f
- 28) CA: 93:239927q
- 29) CA: 93:95881v
- 30) CA: 93:72619b
- 31) CA: 93:72584m
- 32) CA: 93:204051x
- 33) CA: 93:48695c
- 34) CA: 94:46377x
- 35) CA: 94:3730q
- 36) CA: 94:65459s
- 37) CA: 94:66414k
- 38) CA: 94:66693a
- 39) CA: 94:30518h
- 40) CA: 94:85141k
- 41) CA: 94:122539u
- 42) CA: 94:1775649m
- 43) CA: 94:47988j
- 44) CA: 94:16327p
- 45) CA: 94:16120r

- 46) CA: 95:6499c
- 47) CA: 95:24464s
- 48) CA: 95:42628c
- 49) CA: 95:42685u
- 50) CA: 95:42688x
- 51) CA: 95:6574y
- 52) CA: 95:61522e
- 53) CA: 95:62821p
- 54) CA: 95:80191n
- 55) CA: 95:81763n
- 56) CA: 95:133589g
- 57) CA: 95:133688p
- 58) CA: 95:151437k
- 59) CA: 95:169841x
- 60) CA: 95:170302d
- 61) CA: 95:186266f
- 62) CA: 96:7260a
- 63) CA: 96:7276k
- 64) CA: 96:34046s
- 65) CA: 96:35890z
- 66) CA: 96:52726t
- 67) CASTELLAN, Gilbert W.
Fisicoquímica
2ª Edición, 1975
Fondo Educativo Interamericano, S.A.

- 69) DEAN, John A.
Lange's Handbook of Chemistry
12^o Ed., 1979
McGraw-Hill, Inc.
- 70) LEVARIO, Miguel Angel
TESIS: Preparación del acetato del éter etílico del
etilenglicol mediante el empleo de un catalizador sólido
U.N.A.M. Facultad de Química, 1980
- 71) MORRISON & BOYD
Organic Chemistry
3^o Edición, 5^o Impresión
Allyn & Bacon, Inc.
Boston, 1974.
- 72) PITOCELLI, A.R.
Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects
Fluid Process Chemicals
RHOM & HAAS
Philadelphia, Pa.
- 73) SMITH, J.M.
Ingeniería de la Cinética Química
2^o Edición, 2^o Impresión, 1979.
Compañía Editorial Continental, S.A.
- 74) SOLOMONS, T.W. Graham
Organic Chemistry
John Wiley & Sons, Inc.
New York-London-Sydney-Toronto

FE DE ERRATA

- 68) JOHNSON, Sam H. Jr., & WRIGHT, Howard N. Jr.
Process for the manufacture of glycol ether
acetates.