



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO Y
ACETATO DE ISOAMILO EN UN REACTOR
ESCALA LABORATORIO Y SU POSIBLE
ESCALAMIENTO A NIVEL PLANTA PILOTO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

GONZÁLEZ NAVARRETE WILLIAMS



DIRECTOR DE TESIS: Mtro. en I. FRANCISCO JAVIER ALMAZÁN RUIZ

CIUDAD DE MÉXICO

AGOSTO DE 2018



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.

DEDICATORIAS

A Dios, por permitirme cumplir una más de mis metas, por darme la salud y la dicha de seguir vivo, por nunca dejarme solo en los momentos más difíciles y encontrar en él la paz y la tranquilidad.

A mi padre Cecilio González y a mi madre Juanita Navarrete, por todo el amor, apoyo y comprensión, todos estos años, por educarme con valores y principios, por enseñarme a que todo lo que realice lo termine y lo haga con calidad, por todas las preocupaciones y años de cuidado, porque siempre fuimos su prioridad, este logro no es solo mío sino de ustedes también.

A mi hermana Jessica González, por tu apoyo y consejos, a pesar de que a veces discutimos, sabes que te quiero hermanita y que siempre te apoyare y estaré para ti.

A mi hermano Kevin Rubén González porque desde que eras pequeño siempre luchaste, por todo el apoyo, comprensión y consejos a pesar que eres el menor de los tres tienes una gran capacidad de análisis y madurez, porque eres bueno en lo que realizas y eso me llena de orgullo, recuerda nunca dejes de luchar a pesar de tener todo en contra porque al llegar a la meta veras y te darás cuenta de todo lo que lograste y el sacrificio que dejaste por llegar hasta donde estas.

A mis primos, por todas las aventuras, juegos, pláticas, cariño y apoyo.

A mis abuelos, por todas sus anécdotas, consejos y cariño.

A mis amigos, por todas las aventuras, desastres y bromas que pasamos y que faltan por vivir, por el apoyo y consejos que siempre me han brindado, son una parte de mi familia.

A mi novia Sharon, por todo el amor, cariño, consejos y apoyo durante todo este tiempo, por las aventuras y lugares que hemos recorrido, por tu colaboración en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo el apoyo, educación y programas que recibí es y será la mejor Universidad de México.

Al M. En IQ. Francisco J. Almazán por darme la oportunidad de asesorarme en este trabajo y guiarme en el mismo.

A la M. En C. Yennifer P. Arauz por apoyarme con el material y los reactivos necesarios para realizar la parte experimental además de la revisión y emisión de comentarios de este trabajo.

A la M. En C. Ana Lilia Maldonado, el Ing. Químico Aldo F. Varela y al Dr. Francisco V. Caballero, por dedicarme un poco de su tiempo en la revisión y comentarios de este trabajo.

Al M. En C. Cesar S. Velasco por su apoyo y consejos durante el trámite de titulación.

A la M. En I. Maricruz López del Instituto de Química por apoyarme con el análisis de las muestras mediante cromatografía.

Al Ing. Químico Rafael Coello por darme la oportunidad de realizar mi servicio social y prácticas profesionales, por el conocimiento adquirido bajo su dirección.

Al M. En C. Francisco Nava, por todo su apoyo, amistad, consejos y conocimientos durante mis prácticas profesionales, usted es un ejemplo de que el intelecto va de la mano con la sencillez y humildad.

Al cuerpo académico de mi Facultad, por la formación profesional que recibí.

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
Figura 1. Encuesta a empresas nacionales y extranjeras que trabajan en México 2014.	1
Figura 2. Molécula de éster formado.	6
Figura 3. Distribución de las cargas en el enlace carbonilo.	6
Figura 4. Clasificación de las reacciones químicas.	25
Figura 5. Dependencia de la temperatura de una reacción de acuerdo con la Ley de Arrhenius.	28
Figura 6. Trayectoria del fluido dentro de un reactor mediante una propela de tipo hélice.	42
Figura 7. Sistema de reacción.	43
Figura 8. Sistema para el estudio de la cinética de reacción.	45
Figura 9. Sistema de destilación del producto de síntesis.	46
Figura 10. Cromatograma obtenido de la reacción de síntesis del acetato de n-butilo.	48
Figura 11. Espectro de masas ácido acético.	49
Figura 12. Espectro de masas alcohol n-butílico.	49
Figura 13. Espectro de masas acetato de n-butilo.	50
Figura 14. Espectro de masas agua.	51
Figura 15. Cromatograma obtenido de la reacción de síntesis del acetato de isoamilo.	51
Figura 16. Espectro de masas ácido acético.	52
Figura 17. Espectro de masas alcohol isoamílico.	52
Figura 18. Espectro de masas acetato de isoamilo.	53
Figura 19. Espectro de masas agua.	53
Figura 20. Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de n-Butilo.	73
Figura 21. Efecto de un exceso de reactivo (alcohol n-butílico) en la formación de Acetato de n-Butilo.	74
Figura 22. Efecto de un aumento de catalizador (H_2SO_4) en la formación de Acetato de n-Butio.	74
Figura 23. Diagrama del proceso de obtención del acetato de n-butilo.	75
Figura 24. Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de Isoamilo.	76

Figura 25. Efecto de un exceso de reactivo (alcohol isoamílico) en la formación de Acetato de Isoamilo.	76
Figura 26. Efecto de un aumento de catalizador (H_2SO_4) en la formación de Acetato de Isoamilo.	77
Figura 27. Diagrama del Proceso de Obtención del Acetato de Isoamilo.	77

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Página

Esquema 1. Mecanismo de reacción de un éster.	6
Esquema 2. Reacción a partir de cloruros de acilo.	8
Esquema 3. Reacción a partir de aldehídos de ácidos orgánicos.	8
Esquema 4. Reacción a partir de sales de ácidos y haluros de alquilo.	9
Esquema 5. Reacción a partir de ácidos carboxílicos.	9
Esquema 6. Orden decreciente de reactividad para los alcoholes.	9
Esquema 7. Orden decreciente de reactividad para los ácidos carboxílicos.	9
Esquema 8. Mecanismo de esterificación de Fisher.	11
Esquema 9. Reacción de Oxidación.	12
Esquema 10. Reacción de esterificación entre el ácido acético y el alcohol n-butílico.	40
Esquema 11. Reacción de esterificación entre el ácido acético y el alcohol isoamílico.	40

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Página

Gráfica 1. Determinación de los parámetros de Arrhenius para el acetato de n-butilo.	66
Gráfica 2. Determinación de los parámetros de Arrhenius para el acetato de isoamilo.	72
Gráfica 3. Arrhenius acetato de n-butilo e isoamilo.	79
Gráfica 4. Orden de reacción parcial con respecto al ácido acético en la reacción del acetato de n-butilo.	81
Gráfica 5. Orden de reacción parcial con respecto al ácido acético en la reacción del acetato de isoamilo.	81

SIMBOLOGÍA

[OH]	Grupo Hidroxilo
[-R]	Grupo Alquilo o arilo
[R-CO-Cl]	Grupo Cloruro de acilo
[R-OH]	Alcohol
[R-CO-O-CO-R]	Anhídrido ácido
[RCOO ⁻]	Anión carboxilato
[R-Q]	Grupo Haluro de Alquilo
[-COOR]	Grupo Éster
[GC]	Cromatografía de Gases
[CSTR]	Reactor de tanque de agitación continua
[V]	Volumen de la mezcla de reacción
[n _i]	Número de moles de la especie <i>i</i>
[C _i]	Concentración de la especie <i>i</i>
[E _a]	Energía de activación
[A]	Factor de frecuencia
[K _{eq}]	Constante de equilibrio
[R _e]	Reynolds
[Pr]	Prandtl
[Sc]	Schmidt
[Nu]	Nusselt
[Sh]	Sherwood
[rpm]	Revoluciones por minuto
[r _i]	Velocidad de reacción de la especie <i>i</i>
[k]	Constante de velocidad de reacción
[D _r]	Diámetro del reactor
[D _{imp}]	Diámetro del impulsor
[ρ]	Densidad
[μ]	Viscosidad
[C _p]	Capacidad Térmica
[h]	Coefficiente de Transporte de Calor
[D _{AB}]	Coefficiente de Difusión en estado líquido

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	2
1.2 ALCANCE DEL PROYECTO	3
1.3 OBJETIVO	3
1.3.1 OBJETIVOS PARTICULARES	3
1.4 HIPÓTESIS	3
1.5 LA IMPORTANCIA DE LA PRÁCTICA COMO UNA ESTRATEGIA PARA LA ASIMILACIÓN DEL CONOCIMIENTO TEÓRICO DENTRO DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 ÉSTER	5
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ÉSTERES	7
2.2.1 REACCIONES DE SOLVOLISIS	7
2.2.2 OTROS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ESTERES	12
2.3 ESTRATEGIAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÉSTER	14
2.3.1 MÉTODOS CLÁSICOS	14
2.3.2 MÉTODOS INSTRUMENTALES	16
2.4 APLICACIÓN DEL ACETATO DE N-BUTILO E ISOAMILO	18
2.5 CONDICIONES PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO Y ACETATO DE ISOAMILO	19
2.5.1 SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO	19
2.5.2 SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO	22
2.6 CINÉTICA QUÍMICA	25
2.6.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN	26
2.6.2 FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	27
2.6.2.1 <i>Influencia de la Temperatura</i>	27
2.6.3 ORDEN DE REACCIÓN	29
2.6.4 REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN EN EQUILIBRIO QUÍMICO	29
2.7 ESCALAMIENTO DE PROCESO	32
2.7.1 PRINCIPIO DE SIMILITUD	32
2.7.2 SIMILITUD GEOMÉTRICA	33
2.7.3 SIMILITUD CINEMÁTICA	33
2.7.4 SIMILITUD DINÁMICA	34
2.7.5 SIMILITUD TÉRMICA	34
2.7.6 SIMILITUD QUÍMICA	34
2.8 ANÁLISIS DIMENSIONAL PARA DETERMINAR EL COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE CALOR	36
CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL	40

3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LLEVAR A CABO LA SÍNTESIS DE AMBOS ÉSTERES CON EL SIMULADOR	41
3.2 METODOLOGÍA PARA LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE LOS ÉSTERES	43
3.3 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN	44
3.4 METODOLOGÍA DE SEPARACIÓN DEL PRODUCTOS ÉSTER	46
3.5 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO PRESENTE EN LA REACCIÓN	46
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	47
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACETATO DE N-BUTILO	48
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACETATO DE ISOAMILO	51
4.3 RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL ÁCIDO ACÉTICO EN EL SISTEMA DE SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO	55
4.4 RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL ÁCIDO ACÉTICO EN EL SISTEMA DE SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO	55
4.5 RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO E ISOAMILO	56
4.5.1 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA EL ACETATO DE N-BUTILO	63
4.5.2 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE FORMACIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO	65
4.5.3 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA EL ACETATO DE ISOAMILO	69
4.5.4 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE FORMACIÓN DE ACETATO DE ISOAMILO	71
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	72
5.1 DE LA SIMULACIÓN	72
5.1.1 <i>CONDICIONES FAVORABLES EN LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO</i>	73
5.1.2 <i>CONDICIONES FAVORABLES EN LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO</i>	75
5.2 DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN	79
5.3 DEL ESCALAMIENTO DE PROCESO	82
CONCLUSIONES	87
RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFIA	89
ANEXO I: TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN	92
ANEXO II: SIMULACIÓN EN ASPEN-HYSYS® PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO Y ACETATO DE ISOAMILO A ESCALA LABORATORIO	102

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los grandes retos que tiene nuestro país, para el desarrollo de la industria se requiere de la formación de recursos humanos adecuadamente capacitados, en donde es fundamental el papel de los profesionistas de diversas disciplinas de la ingeniería.

En función de ello, las empresas consideran que entre los mejores programas académicos, deben desarrollar capacidades, habilidades y destrezas de las nuevas generaciones de ingenieros, entre estos programas están:

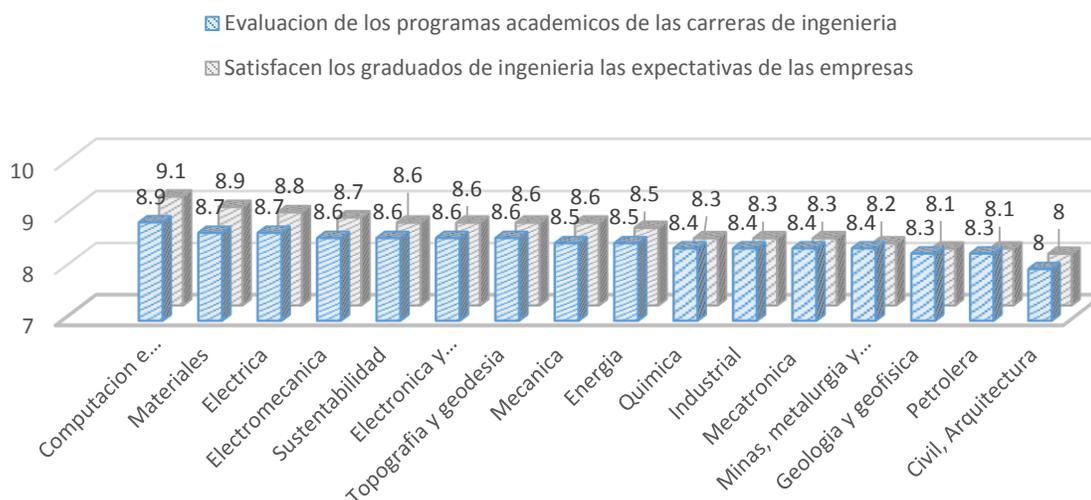


Figura 1. Encuesta a Empresas Nacionales y Extranjeras que trabajan en México 2014 ^[1]

Como se muestra en la Figura 1, la carrera de Ingeniería Química se encuentra en una posición por debajo de las necesidades de las empresas como se representa con las columnas traseras; en la cual hace comparación de la satisfacción de los recién egresados de las diferentes ingenierías que se imparten en México con respecto a la evaluación de del programa académico que se imparte. Una posible causa es el programa educativo que no alcanza a satisfacer las expectativas de las empresas nacionales y extranjeras.

Lo anterior implica una demanda creciente de ingenieros químicos suficientemente preparados para responder a las condiciones cambiantes de la industria química del país. Por lo tanto, el papel de las universidades es asumir la responsabilidad que implica la formación de ingenieros químicos con un alto nivel de preparación acorde con los retos o problemas que se presentan en nuestro país.

Una barrera por la cual se tiene una baja complacencia con las expectativas de las empresas, es posiblemente a que se adquieren conocimientos sin vinculación entre



sí, lo que rompe la asimilación consciente de los conocimientos y habilidades. Krúpskaya en 1986, señaló “si queremos transmitir a los educandos la esencia de la concepción científica del mundo, no debemos enseñar conocimientos incoherentes sino con su correspondiente y determinada relación entre sí, solamente en este sentido concebimos un carácter más integral a este”.

Lograr una adecuada relación entre las diferentes asignaturas de un plan de estudios, influye en el consecuente incremento de la efectividad de la enseñanza tanto en términos cuantitativos como cualitativos, lo que significa una mejor formación de los estudiantes, que conlleva a una mayor preparación del docente.

Dentro de la modalidad de enseñanza el Plan de Estudios de la Licenciatura en Ingeniería Química de la FES Zaragoza resultó vanguardista y sirvió de ejemplo a otras instituciones de educación superior debido, entre otras cosas, a su enfoque multidisciplinario, amplio e integrador, a la incorporación de las nuevas tendencias de la profesión, a que favorece el desarrollo de las capacidades del alumno para enfrentar nuevos problemas, su principal fortaleza, a la enseñanza de las operaciones unitarias en forma modular y a que privilegia la enseñanza activa. Este plan de estudios rápidamente se distinguió de otros planes de ingeniería química por su enfoque hacia el área de proyectos al considerar, a partir del cuarto semestre, seis Laboratorios y Talleres de Proyectos (LTP) –teórico-prácticos–hacia los que convergen cada una de las asignaturas del módulo correspondiente (González, 2011).

Por lo antes descrito, en el presente proyecto la finalidad detrás de este es la consideración para desarrollar un protocolo de práctica de laboratorio, para el desarrollo profesional de los estudiantes de la carrera de Ingeniería Química (FES Zaragoza), aplicando los conocimientos y habilidades para que puedan comprender y poner en práctica las bases teóricas de la materia Ingeniería de Reactores de octavo semestre, así como diversos aspectos que permitan la vinculación teórica-práctica de las diferentes materias cursadas en la carrera, a fin de aumentar el análisis y panorama de la Ingeniería de Reactores vista en el módulo de Diseño de Procesos.

1.1 JUSTIFICACIÓN

Actualmente, el módulo de diseño de procesos no cuenta con prácticas a nivel laboratorio, en particular para la materia de Ingeniería de Reactores de octavo semestre que se cursa dentro de la carrera de Ingeniería Química impartida en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, esta falta de aplicación del conocimiento obtenido dentro de la formación académica, no permite la adecuada integración del conocimiento teórico-práctico.

El desarrollo de un experimento a nivel laboratorio permite al alumno una correcta aplicación de los conocimientos adquiridos en las asignaturas, por esta razón, la elaboración de una propuesta teórica-práctica, ayudará a la mejor interpretación de los conocimientos y aplicación de las asignaturas en un campo de trabajo.



1.2 ALCANCE DEL PROYECTO

El alcance de este proyecto es proponer una metodología de experimentación a nivel laboratorio tomando en cuenta los recursos con los que cuenta en su mayoría la Facultad de Estudios Zaragoza para la síntesis del acetato de n-butilo y acetato de isoamilo, investigando referencias bibliográficas y técnicas para establecer las condiciones favorables de reacción así como también una propuesta de escalamiento considerando la similitud térmica, geométrica y dinámica de las condiciones de proceso para la síntesis de ambos ésteres, con el fin de poder replicar el experimento a nivel planta piloto y como una posible implementación práctica para la materia Laboratorio y Taller de Proyectos de octavo semestre de la carrera de Ingeniería Química impartida en la FES ZARAGOZA.

1.3 OBJETIVO

“Conocer la cinética de reacción para sintetizar el acetato de n-butilo y acetato de isoamilo a partir de la esterificación del ácido acético en un reactor escala laboratorio bajo las condiciones obtenidas mediante la simulación en *Aspen Hysys®*.”

1.3.1 OBJETIVOS PARTICULARES

- Identificar las condiciones favorables para la síntesis del acetato de n-butanol y Acetato de Isoamilo a nivel laboratorio.
- Determinar la constante de velocidad de reacción y el efecto de la temperatura para la obtención de ambos ésteres.
- Escalar las condiciones de proceso para la obtención de estos dos ésteres a nivel planta piloto.
- Conocer la importancia de la práctica experimental como parte fundamental en la Educación Superior con el fin de proporcionar una mayor interacción entre el conocimiento teórico-práctico, y a la vez acrecentar la formación profesional.

1.4 HIPÓTESIS

Utilizando el programa de simulación *Aspen Hysys®* se desea evaluar los efectos de las variables: temperatura, composición y cantidad de catalizador, sobre el % de conversión de ácido acético; se espera alcanzar el mismo % de conversión de ácido acético en las dos reacciones propuestas de esterificación: acetato de n-butilo e isoamilo mediante el uso de los parámetros obtenidos y las condiciones de síntesis en un reactor escala laboratorio.



1.5 LA IMPORTANCIA DE LA PRÁCTICA COMO UNA ESTRATEGIA PARA LA ASIMILACIÓN DEL CONOCIMIENTO TÉORICO DENTRO DE LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

En la mayoría de las Instituciones de Educación Superior en México, la formación de ingenieros químicos se ha orientado a atender las necesidades del área de procesos y proyectos de la industria química mexicana. El tipo de enseñanza que ha predominado es la tradicional, es decir, centrada en el profesor, pasiva desde el punto de vista del alumno, por asignaturas, con una gran proporción de asignaturas teóricas complementadas con unas cuantas prácticas de laboratorio.

La infraestructura con que cuentan las universidades evidencia la situación de una educación tradicional: más aulas que laboratorios, talleres o escenarios de trabajos reales; mas profesores por horas y de medio tiempo, que tiempos completos e investigadores; mas esquemas de trabajo basados en la repetición que en la solución de problemas; más énfasis en la administración que en la innovación ^[2].

Estudios realizados en el campo de la psicología educativa señalan que para que el aprendizaje adquiera un significado, es necesario que se relacione el tema estudiado con los conocimientos que se han adquirido a través de la experiencia diaria ^[3]. La información teórica articula el tema a estudiar con las prácticas ya realizadas, esto mejora la comprensión y permite que el alumno aplique el conocimiento adquirido. Se utilizan imágenes como representación microscópica de los procesos estudiados y se incorporan las que muestran su vista macroscópica, facilitando la comprensión y la asociación entre ellas. ^[4]

La mejor forma de transmitir el aprendizaje al estudiante es por medio de establecer una o varias estrategias de aprendizaje para esto, las estrategias de aprendizaje son procedimientos o secuencias de acciones conscientes, voluntarias, controladas y flexibles, que se convierten en hábitos para quien se instruye, cuyo propósito es el aprendizaje y la solución de problemas tanto en el ámbito académico como fuera de él. Esta forma de aprender concierne a la toma de decisiones y facilita el llamado aprendizaje significativo; éste tiene relación con la vida práctica y laboral, es decir, un significado que incide en el estudiante –y futuro profesional–, pues no sólo asimila cómo utilizar determinados procedimientos, sino también sabe cuándo y por qué los utiliza, y además le favorece en el proceso de resolución de un problema o tarea a ejecutar.

Como se describe anteriormente la práctica como estrategia de aprendizaje y dentro de la formación profesional es un pilar para el desarrollo integral del alumno, entre los objetivos de la práctica; destaca la comprensión de los conceptos como una de las metas más importantes que se pretende conseguir, en forma particular y como justificación de esta investigación, es la posible consideración de este trabajo, como parte de la elaboración de un protocolo para el desarrollo de una práctica a nivel laboratorio cuya aplicación seria en la materia de Ingeniería de Reactores de octavo



semestre que está contemplada en el plan de estudios de la carrera de Ingeniería Química impartida en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, para esto se debe conocer el objetivo general y objetivos específicos de la materia establecidos en el plan de estudios del 13 de agosto del 2013.

Objetivo General de la asignatura Ingeniería de Reactores

El alumno será capaz de analizar las leyes fisicoquímicas de la cinética de las reacciones catalizadas y no catalizadas para diseñar los reactores homogéneos y heterogéneos para operaciones continuas e intermitentes.

Objetivos Específicos de la asignatura Ingeniería de Reactores

- Explicar los modos de operación de un reactor que se emplean en la industria de la transformación química.
- Estimar parámetros de modelos cinéticos de reacciones químicas típicas de la industria química.
- Seleccionar el reactor adecuado, en base al nivel de producción, modo de operación y régimen térmico, requerido para una determinada conversión o rendimiento deseado.

Una tarea muy importante que tienen actualmente las Instituciones de Educación Superior en la formación de ingenieros químicos profesionales con estándares de calidad internacional que dentro del contexto de la globalización, cuenten con las bases técnicas para contribuir con el desarrollo del país, que desempeñen con seguridad y confianza las diversas actividades profesionales a ellos encomendadas, con pleno conocimiento de su interrelación con otras profesiones y con capacidad para analizar en cada caso la repercusión de su actividad profesional en la sociedad en que vive.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 ÉSTER

El éster es uno de los muchos tipos derivativos de los ácidos carboxílicos; son compuestos en los cuales un grupo acilo está unido a un átomo o a un sustituyente electronegativo que puede actuar como un grupo saliente en una reacción de sustitución nucleofílica.

Un éster se define normalmente como un compuesto formado sustituyendo un radical orgánico por un hidrógeno ionizable de un ácido.

El desarrollo de la esterificación directa de un ácido, tal como acético, por un alcohol, se explica al momento de romperse el enlace carbonilo-oxígeno o el enlace alquilo-oxígeno como ejemplo véase la Figura 2.

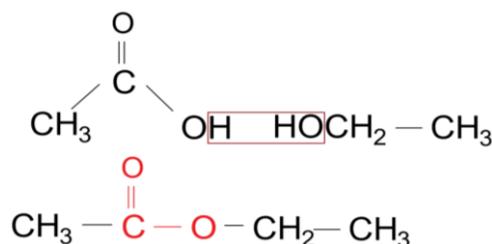


Figura 2. Molécula del Ester formado.

Dado que el oxígeno es más electronegativo que el carbono, el carbono del carbonilo es más positivo que el oxígeno del carbonilo. Esto puede ser representado como se ve en la Figura 3:

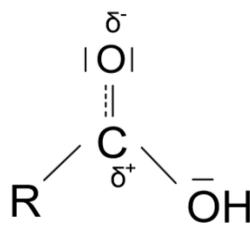
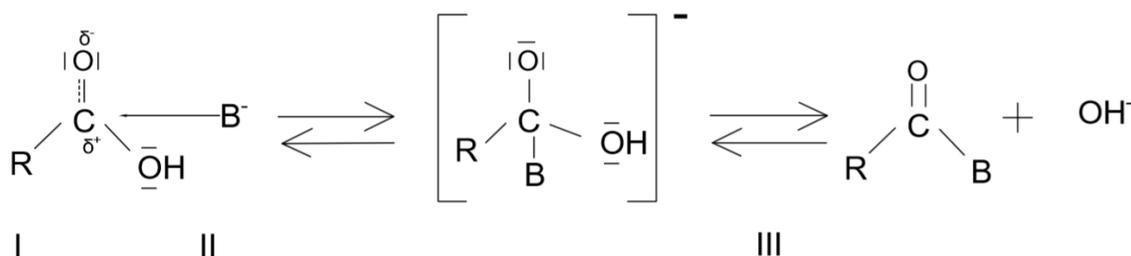


Figura 3. Distribución de las cargas en el enlace carbonilo.

Cualquier compuesto (*B*) que contenga un par libre de electrones, ya sea por ionización o no, puede atacar este centro positivo. Como se ve a continuación en el Esquema 1:



Esquema 1. Mecanismo de reacción de un éster.

El estado de transición puede perder la carga negativa por la pérdida de un ion hidroxilo o de las especies que atacaron originalmente al centro positivo. Se establecerá un equilibrio entre los materiales de partida y los productos finales puesto que el ion hidroxilo producido puede atacar III para formar el mismo estado de transición que el de I y II ^[5].

Los ésteres se nombran primero identificando el ácido carboxílico y reemplazando la terminación -ico por -ato y suprimiendo la palabra ácido y después el nombre del grupo alquilo unido al oxígeno ^[6].

El grupo éster es un grupo funcional importante que se puede sintetizar de diversas maneras. Los ésteres de bajo peso molecular tienen olores muy agradables, y de hecho comprenden los principales componentes de sabor y olor de una serie de



frutos como se muestra en la Tabla 1. Aunque un sabor natural puede contener alrededor de 100 compuestos diferentes, los ésteres individuales se aproximan a los olores naturales y se usan a menudo en la industria alimentaria para sabores artificiales y fragancias [7].

Tabla.1 Puntos de ebullición y fragancias de ésteres.

Ester	Estructura	Puntos de Ebullición (°C)	Fragancia
2 - Metil propil formiato	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & \\ \text{HC} - \text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	98.4	Frambuesa
1- Propil acetato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	101.7	Pera
Butirato de metilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} - \text{OCH}_3 \end{array}$	102.3	Manzana
Butirato de etilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	121	Piña
Propionato de 2-metilpropilo	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} - \text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	136.8	Ron
3 - Metil butil acetato	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{CH}_3 \\ \parallel & \\ \text{CH}_3\text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	142	Banana

Williamson, L., and Master, Katherine. (2011). Macroscale and Microscale Organic Experiments.

Los ésteres no se caracterizan por la estabilidad. Con el tiempo la reacción de esterificación tiende a ser reversible volviendo a formar los ácidos y alcoholes que les dieron origen.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ÉSTERES

La síntesis de ésteres a partir de ácidos carboxílicos se puede realizar mediante los siguientes procedimientos, aquellos que emplean reacciones de solvolisis y aquellas que utilizan otro tipo de reacciones (oxidación, reducción).

De todos ellos solo unos cuantos tienen interés ya que permiten la obtención de compuestos especiales. A continuación se describirán solo aquellos métodos que tienen interés desde el punto de vista industrial.

2.2.1 REACCIONES DE SOLVOLISIS

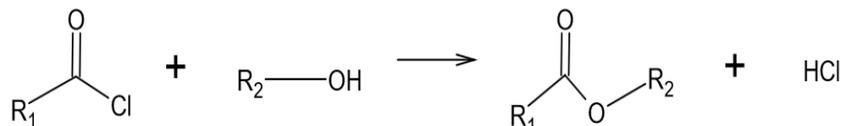
Las reacciones de solvolisis, son las más utilizadas en la síntesis de ésteres debido a la gran variedad de productos. De forma muy general son aquellas en que los reactivos se disocian en el medio de reacción en dos radicales uno positivo y otro negativo para dar lugar por reorganización, vía sustitución nucleofila, de los mismos

a los productos de reacción. Las reacciones de solvolisis más importantes se detallan a continuación:

Reacciones a partir de cloruros de acilo

Los ésteres se pueden sintetizar por la reacción de los cloruros de acilo con los alcoholes, puesto que los cloruros de acilo son mucho más reactivos ante la sustitución nucleófila que los ácidos carboxílicos, la reacción de un cloruro de acilo y alcohol se muestran en la Esquema 2 ^[8].

En esta reacción además del alcohol, es necesario un catalizador de carácter básico tal como la dimetilaminina o piridina que además de catalizar cumple la función de neutralizar el ácido clorhídrico formado en el transcurso de la reacción, esta forma de obtención de ésteres está limitada ya que existe un problema debido al efecto estérico que presentan sus moléculas ^[9].

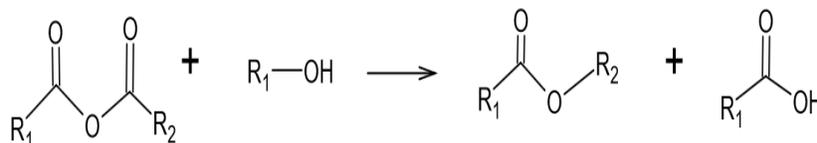


Esquema 2. Reacción a partir de cloruros de ácido.

Reacciones a partir de anhídridos de ácidos carboxílicos

Los anhídridos ácidos también reaccionan con los alcoholes para formar ésteres en ausencia de un catalizador ácido, como se muestra en el Esquema 3 ^[11].

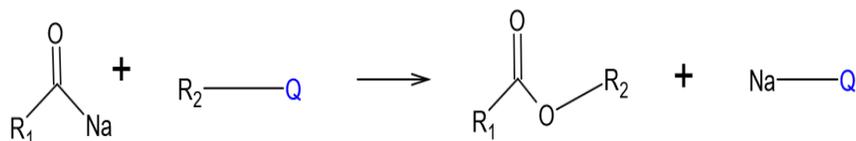
Un uso muy importante de la reacción de un anhídrido con un alcohol es en la formación de ésteres, especialmente acetatos, ya que el anhídrido acético es fácil de conseguir y poco costoso ^[10].



Esquema 3. Reacción a partir de anhídridos de ácidos orgánicos.

Reacciones a partir de sales de ácidos y haluro de alquilo

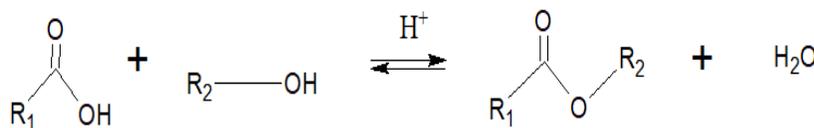
Otro método útil para preparar los ésteres es la reacción que hay entre el anión carboxilato, (RCOO⁻) y un haluro de alquilo. Esta Sustitución Nucleofílica 2 se limita a los haluros de alquilo metilo, primarios, y secundarios, ya que el anión carboxilato presenta algunas propiedades básicas y promueve la eliminación en haluros terciarios. En esta reacción, que se muestra a continuación, se alcanzan rendimientos muy elevados, empleándose normalmente trietilamina como catalizador ^[10].



Esquema 4. Reacción a partir de sales de ácidos y haluro de alquilo.

Reacciones a partir de ácidos carboxílicos con un alcohol. Esterificación

Un éster de un ácido carboxílico es un compuesto que tiene el grupo $-\text{COO R}$, en donde R puede ser un alquilo o arilo. Un éster se puede formar directamente por reacción de un ácido carboxílico con un alcohol como se ve en el Esquema 5, esta reacción es llamada reacción de esterificación.



Esquema 5. Reacción a partir de ácidos carboxílicos.

La esterificación se lleva a cabo a elevada temperatura y en presencia de un sistema catalítico. La velocidad de formación del éster depende en gran medida del ácido carboxílico y del alcohol empleado. Así mismo los alcoholes primarios reaccionan con mayor prontitud que los secundarios y estos más rápidamente que el terciario y dentro de cada serie reaccionan antes los más ligeros que los más pesados. Aquellos de estructura lineal reaccionan antes que los ramificados, siendo la velocidad de esterificación especialmente más lenta ^[11].

La rapidez a la que se esterifica un ácido carboxílico depende principalmente del impedimento estérico en el alcohol y en el ácido carboxílico. La fuerza ácida del ácido carboxílico solamente desempeña un papel secundario en la rapidez con la que se forma el éster ^[8].

El orden de reactividad de los alcoholes se observa en el Esquema 6.



Esquema 6. Orden decreciente de reactividad para los alcoholes.

Y así mismo la reactividad de los ácidos carboxílicos se indica en el Esquema 7.



Esquema 7. Orden decreciente de reactividad para los ácidos carboxílicos.

A continuación, en la Tabla 2 se ejemplifica el efecto que genera el tipo de alcohol en la esterificación:

**Tabla 2.**Tasa y límites de esterificación, ácido acético a 155°C con varios alcoholes.

	Alcohol	Porciento de Conversión	
		1 Hora	Limite
1	Metílico	55.59	69.59
2	Etílico	46.95	66.57
3	Propílico	46.92	66.85
4	Butílico	46.85	67.3
5	Alílico	35.72	59.41
6	Bencílico	38.64	60.75

Solomons, Graham T.W. (2004), Química Organica.

Se observará que, de todos los alcoholes estudiados, el metilo muestra la tasa inicial de esterificación más alta y el límite más alto. Los alcoholes primarios, etilo, propilo y butilo, tienen aproximadamente los mismos índices y límites iniciales pero son inferiores al alcohol metílico en ambos aspectos. El alcohol alílico es mucho más lento que el propilo.

Así mismo en el caso del tipo de ácido y su efecto en la esterificación se observa en la Tabla 3:

Tabla 3.Tasa y límites de esterificación del alcohol isobutílico con varios ácidos a 155 °C.

	Ácido	Porciento de Conversión	
		1 Hora	Limite
1	Fórmico	61.69	64.23
2	Acético	44.36	67.38
3	Propio Níco	41.18	68.7
4	Butílico	33.25	69.52
5	Isobutílico	29.03	69.51
6	Metiletilacético	21.5	73.73

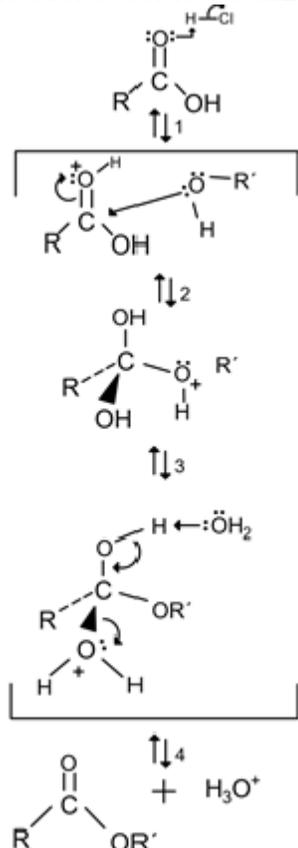
Solomons, Graham T.W. (2004), Química Organica.

Examinando los datos de la conversión porcentual durante la primera hora, puede observarse la similitud de las extensiones de conversión con las observadas en la Tabla 2. El ácido fórmico reacciona mucho más rápidamente que los otros ácidos de cadena lineal, y los ácidos de cadena ramificada son particularmente lentos.

La elección del tipo de alcohol y ácido conlleva un efecto en la reacción de esterificación mediante un ácido carboxílico y un alcohol para la formación de un éster.

Mecanismo de Fischer Y Spiner

El mecanismo consiste en una reacción de sustitución nucleofílica en el grupo acilo catalizada por ácido de un ácido carboxílico con un alcohol. Fisher y Spier descubrieron en 1895 que se producen ésteres con solo calentar un ácido carboxílico en una solución alcohólica que contenga una pequeña cantidad de un ácido fuerte como catalizador, el mecanismo se puede observar en el Esquema 8.



1- Se comienza con la protonación del oxígeno del grupo carbonilo activa al ácido carboxílico.

2- Frente a un ataque nucleofílico por el alcohol, produciendo un intermediario tetraédrico.

3- La transferencia de un protón de un átomo de oxígeno a otro produce un segundo intermediario tetraédrico y convierte al grupo $-OH$ en un buen grupo saliente.

4- La pérdida de un protón y la expulsión de H_2O generaran el catalizador ácido y da un éster como producto.

Esquema 8. Mecanismo de la Esterificación de Fischer.

El efecto neto de la esterificación de Fischer es la sustitución de un grupo $-OH$ por $-OR'$. Todos los pasos son reversibles, y la reacción puede conducirse en cualquier dirección por la elección de las condiciones de reacción [6].

La reacción de esterificación de Fischer alcanza el equilibrio después de horas de reflujo. La posición del equilibrio puede desplazarse añadiendo más ácido o alcohol, dependiendo del coste o de la disponibilidad.

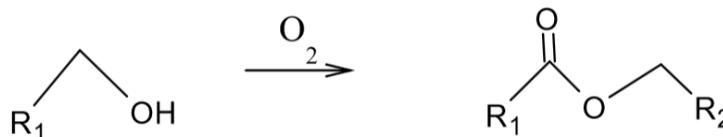
Es evidente que la velocidad de la reacción se determinará por la facilidad con la que el nucleófilo (alcohol sobre la esterificación y el agua en la hidrólisis) se aproxima al grupo carbonilo. Se ha demostrado que los factores estéticos y electrónicos tienen grandes efectos sobre la velocidad de esterificación [12].

2.2.2 OTROS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ESTERES

Además de las reacciones solvolíticas, antes reseñadas, también existen otras para la obtención de ésteres a nivel industrial, las más importantes son las de oxidación y las de reducción.

Reacciones de oxidación

Las reacciones de oxidación sólo sirven para obtener ésteres simétricos. Como sustrato de partida se utiliza el alcohol correspondiente y una solución de dicromato potásico en ácido sulfúrico ^[13]:



Esquema 9. Reacción de oxidación.

Reacciones de reducción

Las reacciones de reducción para obtener ésteres requieren generalmente reactores a presión. Estos dos últimos tipos de reacciones no son aconsejables, puesto que el primero no se puede utilizar cuando el sustrato de partida tenga alguna insaturación, del segundo, por problemas de manejo del hidrógeno a presión.

Por tanto, las reacciones de solvolisis son las más adecuadas para obtener ésteres de cualquier naturaleza y, dentro de ellas, las de esterificación son las más rentables, puesto que se eliminan las operaciones adicionales de obtención y purificación de los productos de partida ^[13].

Los mejores rendimientos en la obtención de ésteres por esterificación se consiguen utilizando catalizadores ácidos. Según la naturaleza de estos, los procesos de síntesis pueden clasificarse en tres grupos diferentes ^[11]:

a) Catálisis clásica

Dentro de los procesos clásicos de esterificación las reacciones pueden ser de dos tipos:

- Reacciones catalíticas homogéneas en fase líquida.
- Reacciones catalíticas heterogéneas en fase líquida y gas.

Los catalizadores más utilizadas son los ácidos minerales fuertes, sales ácidos de Lewis, organotitanios, gel de sílice y resinas intercambiadoras de iones. En las preparaciones de laboratorio, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico se han empleado clásicamente como catalizadores en la esterificación ^[14].

Las principales características de los diferentes tipos de catalizadores clásicos se resumen a continuación:



- **Los ácidos sulfónicos**

Tales como el ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluensulfónico o el metasulfónico se utilizan en plantas de operación a causa de su naturaleza poco corrosiva ^[14].

- **La utilización de ácido fosfórico**

Da lugar a reacciones mucho más lentas, mientras que las sales metálicas minimizan las reacciones colaterales o paralelas, pero normalmente requieren temperaturas más altas que los ácidos fuertes ^[14].

- **El empleo de resinas ácidas de intercambio catiónico**

Ofrece distintas ventajas frente a los métodos convencionales, como puede ser la posibilidad de utilizarlos en operaciones de lecho fluidizado trabajando en continuo. Sin embargo, presentan el inconveniente de tener un coste elevado y favorecer las reacciones de polimerización secundarias ^[15].

- **Los cloruros de ácidos**

También se utilizan en la esterificación, pero su uso está limitado a causa de su elevado coste comparado con el de otros ácidos ^[14].

b) Catálisis por ácidos de Lewis. Cloruros metálicos

La utilización de cloruros metálicos en las reacciones de esterificación de ácidos y alcoholes de elevado peso molecular conduce a rendimientos muy elevados.

Los ácidos de Lewis más frecuentemente empleados son el cloruro de aluminio y bromo, además de otros de menor importancia como el cloruro de berilio, cloruro de zinc, fluoruro de boro, bromuro de boro, cloruro de galio (III), etc.

El empleo de cloruros metálicos en las reacciones de esterificación presenta muchas ventajas sobre otro tipo de catalizadores convencionales, tales como el ácido sulfúrico y otros ácidos minerales, y a que permiten trabajar en fase homogénea, no reaccionan con los dobles enlaces de las moléculas, y permiten suprimirlas etapas de tratamiento con NaHCO_3 y H_2O para eliminar el ácido en exceso y purificar el éster formado.

El inconveniente que pueden presentar estos catalizadores es que colore el éster formado, haciendo necesaria una posterior etapa de decoloración y purificación, con el consiguiente coste económico ^[16].

c) Catálisis enzimática

Los procesos enzimáticos son una de las ramas más importantes dentro de este campo por sus numerosas aplicaciones a nivel industrial.



Las lipasas (triacilglicerol hidrolasas) se han venido empleando con éxito como biocatalizadores en reacciones de esterificación. Presentan como ventajas más importantes frente a los catalizadores convencionales:

- Son altamente específicas y selectivas hacia el producto buscado, con lo que se simplifican los procesos de concentración y purificación posteriores a la reacción.
- Producen altos rendimientos.
- Operan en condiciones de temperatura más suaves que los catalizadores convencionales, por lo que los productos de reacción obtenidos presentan mejores características, menor olor y color, y menores riesgos de degradación en el medio de reacción.

Las limitaciones que se aprecian en su utilización a nivel industrial se fijan en la inestabilidad relativa de las enzimas en disolución acuosa, que origina una pérdida de actividad catalítica. Así mismo, los costes de aislamiento y purificación junto con las dificultades en la recuperación de la enzima, son otros de los inconvenientes que presentan los sistemas enzimáticos ^[17].

2.3 ESTRATEGIAS PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÉSTER

Es importante la identificación de un método para la determinación de la composición química de la materia. Un método cualitativo informa sobre la identidad de las especies atómicas o moleculares de la muestra, o de los grupos funcionales que hay en ella; por otra parte, un método cuantitativo aporta información numérica de la cantidad relativa que hay en uno o varios de estos componentes ^[18].

Clasificación de los Métodos Analíticos

2.3.1 Métodos Clásicos

La mayor parte del análisis se realiza separando los componentes de interés de una muestra (analitos) mediante un proceso de precipitación, extracción o destilación. En los análisis cualitativos, los componentes separados se tratan seguidamente con reactivos originándose nuevos productos que se pueden identificar por su color, punto de ebullición o de fusión, su solubilidad en una serie de disolventes, su olor, su actividad óptica, o su índice de refracción.

En los análisis cuantitativos, la cantidad de analito se determina mediante medidas gravimétricas o volumétricas. En la primera se determina la masa del analito o la de algún compuesto generado a partir del mismo. En los procedimientos volumétricos se determina el volumen o el peso de un reactivo patrón que reacciona completamente con el analito ^[18].



2.3.1.1 Análisis Volumétrico

Esté análisis consiste en determinar la cantidad de sustancia desconocida de forma indirecta, midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita que reaccione con el constituyente que se analiza.

El proceso de análisis volumétrico conlleva varios pasos como es: la disolución patrón; que es la disolución de concentración conocida y que puede prepararse de forma directa mediante la reacción con un patrón primario, la valoración es la adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado una vez adicionado la disolución de concentración conocida a la cantidad de sustancia desconocida el punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador; este cambio presenta el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de sustancia buscada.

Los requisitos para poder emplear esta técnica cuantitativa son:

1. La reacción entre el constituyente buscado debe ser sencilla; la reacción sirve de base a los cálculos.
2. La reacción debe ser estequiometría; los cálculos a efectuar con los datos exigen una reacción definida.
3. La reacción debe de ser rápida, con objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo.
4. La reacción debe de ser completa en el momento en el que se han añadido las cantidades equivalentes (estequiometrías) de las sustancias reaccionantes lo cual permite realizar cálculos.
5. Debe disponerse de una disolución patrón como reactivo valorante.
6. Debe existir un indicador que señale el punto final de la valoración.
7. Deben utilizarse aparatos de medida exactos (buretas, pipetas, balanza, etc.).

Tipos de reacciones en volumetría:

1. **Reacciones de Neutralización:** La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización. Un ácido se considera un donador de protones y una base un receptor de protones. La acidimetría comprende todas las volumetrías de neutralización en que se determina la cantidad de base de una muestra por valoración con un ácido patrón; la alcalimetría es la medida de cantidad de ácido de una muestra por valoración con álcali patrón.
2. **Formación de precipitados, ionógenos débiles o iones complejos:** Estas reacciones llegan a ser completas debido a que los iones son eliminados de la disolución.
3. **Reacciones de Oxido-Reducción o Redox:** Estas reacciones implican la transferencia de uno o más electrones desde el agente reductor (que se oxida) al oxidante (que se reduce). La fuerza (potencial) que representa la



tendencia de las sustancias a perder o a ganar electrones determina si la reacción es o no posible, y en el primer caso, en que extensión.

La concentración de una disolución se indica estableciendo la cantidad de soluto presente en una cantidad determinada de disolvente o disolución. La forma más racional de expresar la concentración de las disoluciones en análisis volumétrico es mediante normalidad. Una disolución uno normal contiene un peso equivalente gramo de soluto por litro de disolución para un determinado tipo de reacción. La ventaja de expresar las concentraciones basándose en el equivalente químico es la relación sencilla 1:1.

El peso equivalente de una sustancia en volumetría de neutralización es el peso de la sustancia que puede suministrar, reaccionar con, o ser químicamente equivalente a un átomo gramo de protones (H^+) en la reacción que tiene lugar.

Los diferentes ácidos y bases varían considerablemente en la extensión de su ionización o energía con que un protón puede ser cedido y aceptado por la base; es decir, varían estos cuerpos en su fuerza ácida o básica y, por tanto, en la extensión de su interacción. ^[19]

2.3.2 Métodos Instrumentales

Para el análisis cuantitativo de gran variedad de analitos inorgánicos, orgánicos y bioquímicos se empiezan a utilizar las medidas de sus propiedades físicas tales como la conductividad, el potencial del electrodo, la absorción o emisión de la luz, la relación masa/carga y la fluorescencia. Además, de la separación de mezclas complejas, técnicas cromatográficas y electroforéticas muy eficaces empezaron a remplazar a la destilación, extracción y precipitación como etapa previa a su determinación cualitativa o cuantitativa.

A continuación me presenta la Tabla 4 con algunas de las técnicas de análisis instrumental. ^[20]



Método	Aplicaciones principales	Fenómeno molecular	Ventajas en el análisis cualitativo	Ventajas en el análisis cuantitativo	Muestra promedio deseable para el análisis cualitativo	Limitaciones del método	Limitaciones para la muestra
Espectroscopia de infrarrojo	Determinación de la estructura y la identidad de compuestos orgánicos e inorgánicos; análisis cualitativo general.	Excitación de las vibraciones moleculares por absorción de luz.	Identificación de grupos funcionales; disponibilidad del archivo más grande de espectros de referencia; prácticamente no hay limitación por la muestra; detección de impurezas.	Ampliamente aplicable	10 µg a 10 mg	Sensibilidad medida, no da información directa acerca del tamaño de la molécula.	Si es posible evite las soluciones acuosas
Espectroscopia de masas	Determinación de la estructura e identidad de compuestos orgánicos; análisis de trazas de volatiles en no volátiles.	Ionización y rompimiento de la molécula en fragmentos de iones.	Peso molecular preciso (ion molecular), masas de partes integrantes de la molécula (fragmento de iones), muy alta sensibilidad, detección, detección de impurezas.	Alta sensibilidad	< 1 mg	No siempre puede diferenciar entre estructuras isómeras.	Dificultad para analizar muestras no volátiles.
Resonancia Magnética Nuclear	Determinación de la estructura e identidad de compuestos orgánicos, conformación molecular.	Reorientación del núcleo magnético en un campo magnético.	Determina el equipo químico y el número de átomos (¹ H, ¹⁹ F, ¹³ C, ³¹ P, etc.), configuración y conformación molecular, detecta impurezas, utiliza la muestra directa, incluyendo soluciones acuosas.	No requiere estándares, ni alteración química o física de la muestra original.	10 mg	Sensibilidad media, la información más útil a partir de un número limitado de elementos (H, C, F, P, Si, Sn, N).	Se prefieren los líquidos o sólidos solubles (amplia variedad para la selección del disolvente).
Cromatografía de gases	Análisis cuantitativo general de mezclas multicomponentes de orgánicos volátiles, técnica de separación muy eficiente	Reparto entre una fase de vapor y el substrato.	Separa materiales para su examen por medio de otras técnicas.	Aplicación amplia a los materiales volátiles, análisis de multicomponentes; alta sensibilidad en casos especiales.	1 mg	Identifica los materiales sólo en casos especiales.	Presión de Vapor > 1 torr L temperatura de entrada de la muestra.
Métodos por reacciones químicas	Aplicaciones variadas de análisis cuantitativos especializados.	Estequiometría de las reacciones químicas.	Aplicaciones especiales.	Alta precisión para análisis de ensayo, calibración absoluta.	1000 mg	Tardado, las interferencias con frecuencia son un problema.	Ninguna

Willard F. B. (1964). Análisis Químico Cuantitativo.



2.4 APLICACIÓN DEL ACETATO DE N-BUTILO E ISOAMILO

2.4.1 Aplicaciones del Acetato de N-Butilo

El acetato de n-butilo (n-BuAc) es un representante típico de la clase de ésteres de ácidos orgánicos y alcoholes pequeños y un producto químico de importancia industrial. Se utiliza en grandes cantidades como [21-23]:

- Disolvente en la industria de la laca y en la fabricación de recubrimientos donde su poder disolvente y su baja volatilidad relativa lo hacen útil para el ajuste de la velocidad de evaporación y la viscosidad.
- Es capaz de reemplazar el acetato de etoxi etílico tóxico y teratogénico que se usa a menudo también como disolvente.
- N-Butilo acetato uno de los solventes más comunes, usados en grandes cantidades en la fabricación de pinturas y recubrimientos.
- Al ser menos dañino para el medio ambiente, el acetato de butilo se utiliza frecuentemente como sustitución de los compuestos aromáticos en muchas composiciones de revestimiento y laca.
- Es particularmente útil como disolvente para polímeros acrílicos, resinas de vinilo, etc.
- Se utiliza como medio de reacción para adhesivos, como disolvente para apósitos de cuero, y como disolvente de proceso en diversas aplicaciones y en formulaciones cosméticas.
- Tiene aplicación como componente en sabores sintéticos de las frutas.

2.4.2 Aplicaciones del Acetato de Isoamilo

El éster de acetato de isoamilo, encuentra amplias aplicaciones industriales como pueden ser las siguientes [24-26]:

- Se utiliza en grandes cantidades como aromatizante artificial (conservante en gaseosas, refrescos, artículos alimenticios con sabor a plátano, artificialmente con sabor a pera Alimentos), como aditivo en los cigarrillos.
- Como disolvente para Taninos, nitrocelulosa, lacas, celuloide y alcanfor.
- Es también se utiliza para la fabricación de celulosa cementos.
- Barnices a prueba de agua
- Seda artificial
- Cuero o perlas.
- Películas fotográficas
- Líquidos bronceadores
- Pinturas metálicas
- Esmalte de perfume y teñido y acabado de textiles.
- Extracción de penicilina.



2.5 CONDICIONES PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO Y ACETATO DE ISOAMILO

2.5.1 Síntesis del Acetato de N-Butilo

El acetato de n-butilo tiene las siguientes propiedades físicas [27]:

Formula: $C_6H_{12}O_2$

Peso Molecular: 116.16

Descripción: El acetato de N-butilo se presenta como un líquido incoloro.

Olor: Fuede a frutas

Solubilidad: Miscible en alcohol, éter, propilen glicol; 1mL en 145 mL agua.

Punto de Ebullición a 760 mmHg: 126°C

Función: Agente Saborizante

Índice de Refracción a 20°C: 1.393-1.396

Gravedad Específica a 25°C: 0.876-0.880

Rango de destilación: 120°-128°C

En la Tabla 5, se presenta un resumen que procede de fuentes de información como son: artículos científicos, libros y la patente, que describen los métodos y condiciones, para la síntesis del acetato de n-butilo.

Tabla 5. Resumen de las fuentes de consulta para la síntesis del acetato de n-butilo

Artículos, Libros y Patente	Resumen
<p>Esterificación-destilación de butanol y ácido acético [28].</p>	<p>Se añadieron ácido acético y butanol al recipiente de reacción a velocidades de flujo constantes, se retiró acetato de butilo de alta pureza del fondo y se recogió el destilado en el decantador.</p> <p>En el decantador, el destilado se separó en dos fases: la fase superior era orgánica y contenía principalmente butanol, acetato de butilo y agua, mientras que la fase inferior era principalmente agua.</p> <p>La fase inferior se retiró del decantador y la fase superior se recicló al recipiente de reacción.</p> <p>Utilizamos dos etapas de una columna de 38 mm de diámetro, con un recipiente de reacción en el medio.</p> <p>El recipiente de reacción fue un recipiente agitado de 500 ml.</p>
<p>Experimentos Orgánicos de Microescala y Macroescala [7].</p>	<p>En un matraz de fondo redondo de 5 ml de cuello corto, colocar 0,2 g de resina de intercambio iónico Dowex 50X2-1001, 0,60 g de ácido acético, 0,74 g de 1-butanol y una barra de agitación. La producción del acetato de n-butilo por medio de una destilación de una mezcla de n-butanol y ácido acético, se calienta</p>



	<p>a 90.7°C y el vapor contiene alcohol 8%, el Ester del 63% y el agua del 29%. El vapor es homogéneo, pero cuando se condensa, se separa en dos fases. La capa superior es integrada por el alcohol del 11%, el Ester 86%, y el agua un 3%, pero la capa más baja consiste en el agua del 97% con solamente los rastros del alcohol y del Ester.</p>
<p>Acetato de butilo mediante destilación-modelado reactivo y experimento [29]:</p>	<p>Los componentes de partida, es decir, ácido acético y butanol, junto con catalizador ácido, se introducen en un rehervidor de columna de destilación en estos procesos. Una mezcla de ácido acético y butanol que contenía un ligero exceso de butanol se precalentó y se alimentó a la zona catalítica de la columna (primer conjunto de experimentos) o al reactor primario (segundo conjunto de experimentos). La temperatura en el reactor se mantuvo a 75 °C mediante un sistema de calentamiento / enfriamiento por circulación de agua. El rehervidor sirve así como un reactor al mismo tiempo el azeótropo ternario se destila el acetato de butilo de cabeza y el agua de reacción se separa así de la mezcla de reacción. El azeótropo ternario es heterogéneo por debajo de 80°C, por lo que el agua y las fases orgánicas pueden separarse después de enfriarse a una temperatura suficientemente baja. El acetato de butilo se retira del fondo de la columna de destilación catalítica en lugar de destilarse en la cabeza en forma de azeótropo ternario.</p>
<p>Experimentos de laboratorio elementales orgánicos [30]:</p>	<p>En un matraz de fondo redondo de 200 cc provisto de un condensador de reflujo enfriado con agua, se añaden 18,5 g (23cc) de alcohol n butílico (butano-1), 19 g (18cc) de ácido acético glacial y 3-4 g (2 cc) de ácido sulfúrico concentrado. Reflujo de la mezcla sobre una gasa de alambre centrado en amianto durante dos horas. Enfriar el contenido del matraz, retirar ligeramente el condensador, colocarlo hacia abajo para destilación y conectarlo con el matraz por medio de un tubo de vidrio doblado (de aproximadamente 8 mm de diámetro). Destilar la mezcla de reacción hasta que el residuo en el matraz de destilación ascienda a sólo unos pocos cc. El destilado consiste en acetato de butilo, junto con impurezas de alcohol de n-butanol, ácido acético, ácido sulfuroso y agua.</p>



	<p>Colocar el destilado en un matraz de 500 cc, enfriar bien por inmersión en agua fría o en un baño de hielo, y añadir en pequeñas porciones una solución saturada de carbonato de sodio, hasta que el ensayo con papel de tornasol azul indique que el ácido presente se neutraliza completamente.</p> <p>Transferir a un embudo de separación, retirar la capa inferior lo más completamente posible y lavar la capa de acetato de n-butilo con aproximadamente 15 cc de agua. Se separa el agua y se seca el acetato de n-butilo con 6-8 g de sulfato de magnesio anhidro (o 10-15 g de Drierite).</p>
<p>Estudio de las condiciones de equilibrio químico en la síntesis de acetato de butilo [31].</p>	<p>Se sintetiza acetato de n-butilo, a partir de ácido acético y n-butanol, se utilizó un reactor de vidrio con chaqueta, de 500 ml, al que se adaptó un sistema de agitación, un condensador para operación a reflujo total, un termómetro y una toma de muestras. Las condiciones de operación para evaluar el efecto de las variables de reacción son:</p> <p>Relación molar inicial de reactivos ácido/alcohol 1:1 y 2:1; temperatura de relación 73, 80 y 87°C, carga de catalizador correspondiente en equivalentes ácidos, a concentraciones en peso de H₂SO₄ de 0.5%, 1% y 2%; velocidad de agitación 800 rpm.</p>
<p>Process for preparing esters of carboxylic acids [32].</p>	<p>La patente se refiere a un procedimiento para preparar ésteres a partir de alcohol y ácido carboxílico usando un catalizador y separando el éster en una columna de rectificación con elementos internos. Para la obtención de acetato de butilo mediante una esterificación catalítica de ácido acético con butanol en la fase líquida. En este caso, los materiales de partida se hacen reaccionar al equilibrio en un reactor. El equilibrio químico se cambia por el agua que se evapora de modo que se produce una conversión adicional en acetato de butilo en el número pequeño de placas de reacción proporcionadas.</p> <p>Para un sistema de acetato de butilo donde se lleva a cabo la esterificación del n-butanol y ácido acético (1:1) y cuando el límite de exposición térmica, es por ejemplo 150°C, el rango de presiones posibles va de 300 a 2000 bar con temperaturas de 50-60°C dentro de la columna. La esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación (Lewatit 2631 Bayer).</p>

Elaboración propia



2.5.2 Síntesis del Acetato de Isoamilo

A continuación se muestra las propiedades físicas del acetato de Isoamilo [27]:

Formula: $C_7H_{14}O_2$

Peso Molecular: 130.19

Descripción: El acetato de Isoamilo se presenta como un líquido incoloro.

Olor: A Frutas, Pera, plátano.

Solubilidad: Ligera solubilidad en agua, miscible en alcohol, éter, acetato de etilo, en la mayoría de aceites; insoluble o prácticamente insoluble en glicerina, propilenglicol.

Punto de Ebullición a 760 mmHg: 145°C

Función: Agente Saborizante

Índice de Refracción a 20°C: 1.400-1.404

En la siguiente tabla se observa los artículos y patentes que describen los métodos para la síntesis del Acetato de Isoamilo, así mismo de estos se tomaran los rangos de las condiciones de reacción para el diseño experimental.

Tabla 6. Resumen de las fuentes de consulta para la síntesis del acetato de isoamilo.

Artículo, libro y Patente	Resumen:
<p>Esterificación Catalizada Heterogénea de Ácido Acético con Alcohol Isoamílico: Estudios Cinéticos [33]:</p>	<p>El ácido acético reacciona con alcohol isoamílico en presencia de catalizador de resina de intercambio catiónico para dar el éster, acetato de isoamilo. Se propone que la esterificación catalizada (heterogénea) sigue también las mismas etapas mecánicas de la reacción catalizada por un ácido homogéneo. Se encontró que la conversión de equilibrio del ácido acético aumentaba ligeramente con un aumento de temperatura de 333 a 363 K y también aumentó apreciablemente con un exceso de alcohol isoamílico en la reacción sistema.</p> <p>Se sabe que las conversiones para las reacciones de esterificación están limitadas por una velocidad de reacción lenta y por la existencia de reacciones reversibles.</p> <p>La relación molar inicial de alcohol isoamílico a ácido acético varió de 2: 1 a 5: 1 a 10: 1 a una temperatura de 343,15 K, carga catalizadora al 2.5 - 5% (p / p) y velocidad del agitador de 500 rpm.</p> <p>La conversión de equilibrio del ácido acético aumentó de aproximadamente 80% a una relación molar de alimentación (alcohol a ácido) de 2: 1 a 95% a una relación molar de alimentación (alcohol a ácido) de 10: 1.</p>



Reacción y Equilibrio de fase de esterificación de Alcohol Isoamílico a 760 mm Hg [34]:	<p>Por lo general, la reacción siempre se produce cuando el alcohol y el ácido acético se mezclan entre sí. La velocidad de reacción depende de la temperatura y de la existencia de catalizador. El aparato experimental para esta reacción de esterificación es una célula de vidrio de 10 ml con una envoltura exterior que circula con aceite de silicio para mantener la temperatura de la célula a 100°C, la temperatura aproximada de Equilibrio Líquido-Vapor, de la presente mezcla.</p> <p>Se alcanza primero el equilibrio de la reacción después el equilibrio líquido-vapor.</p> <p>Con el fin de acelerar la velocidad de reacción, se añadió el catalizador de tipo NaY. Se tomaron aproximadamente 1 ml de muestra con una jeringa cada hora para el análisis de GC, y se encontró que el equilibrio de la reacción se alcanzó después de 7 h.</p>
Laboratorio de investigación en Química Orgánica [35]:	<p>La reacción es reversible y requiere un catalizador, usualmente concentrado de ácido sulfúrico (H₂SO₄).</p> <p>Isopentanol (0.1 mol) y Acido Acético (0.3 mol), En un matraz de fondo redondo de 100 ml, mezclar bien las cantidades calculadas de alcohol y ácido carboxílico.</p> <p>Agregar cuidadosamente 4 ml de ácido sulfúrico concentrado, revolver suavemente y agregar varias virutas hirviendo. Conectar un condensador de reflujo colocando un condensador enfriado por agua verticalmente en el matraz. Esto le permitirá hervir la mezcla sin perder ninguno de los componentes a través de la vaporización. Dejar reposar la mezcla a reflujo durante 2 a 3 horas, recolectando cualquier destilado a más de 90°C.</p>
Técnicas y Experimentos para Orgánica [36]:	<p>El Acetato de Isoamilo puede prepararse calentando conjuntamente ácido acético y alcohol isoamílico en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Se colocan en un matraz de ebullición de fondo redondo de 100 ml 10 ml de alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol, 8,8 g, 0,1 mol), 23 ml de ácido acético glacial (24 g, 0,4 mol) y 3 ml de concentrado ácido sulfúrico (5,5 g, 0,0054 moles).</p> <p>Añadir unas cuantas pastillas hirviendo, colocar el frasco con un condensador y hervir la mezcla suavemente, usando una llama, durante 1 ó 2 horas.</p> <p>El punto de ebullición del acetato de isoamilo fue de 142°C a 756 torr.</p> <p>Rendimiento: 8 a 9 gramos (60 a 70%)</p>
Reacción de esterificación por el Método de Reacción Catalítica [37]:	<p>El sistema corresponde a la mezcla para la esterificación de n-pentanol (alcohol con punto de ebullición medio) y ácido acético, para la producción de acetato de n pentilo (acetato de</p>



	<p>amilo) y agua. Relación molar ácido/alcohol (1:1).</p> <p>En la industria química la producción de acetatos, alcoholes de punto de ebullición medio, se realiza generalmente en operación por lotes y semicontinuos.</p> <p>En reacciones químicas donde la conversión a los productos es de interés está limitada por el alcance del equilibrio químico, la remoción selectiva de los productos, es una manera de aumentar la eficiencia de producción de acuerdo con el principio de Le Chatelier; lo cual puede lograrse con base en la propiedad que tienen las sustancias para distribuirse de manera diferente en las fases líquido-vapor, presentes dentro de las operaciones de destilación.</p> <p>El tipo de reactor el más común es el CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor); y las más comunes unidades de separación son las columnas de destilación.</p>
Membrana Híbrida y Comparación de Procesos convencionales para la Producción de Acetato de Isoamilo [38]:	<p>Se logra una alta conversión utilizando reactivo en exceso y mediante la recuperación selectiva de uno de los productos de reacción. El proceso de producción convencional, para la síntesis de ésteres, consiste en una etapa de reacción, seguridad de varias etapas de separación y purificación. Se incluye el uso de Tamices Moleculares para retener agua. La esterificación está limitada por el equilibrio. La constante de Equilibrio es aproximadamente de 5. Temperatura de Reacción de 90°C.</p>
Process for the preparation of aroma esters by an enzyme catalytic reaction [39]:	<p>Se introducen 24,0 g (0,4 moles) de ácido acético, 105,8 g (1,2 moles) de alcohol de isoamilo y 1800 ml de n-hexano en un matraz de 5 litros de capacidad, equipado con un agitador y con un condensador de reflujo. El contenido en agua de la mezcla de reacción se ajusta a 0,4% en peso introduciendo 5,0 g de agua destilada y la mezcla de reacción se calienta a 40°C con agitación.</p> <p>A continuación se añaden 60 g de Lipozyme IM 60 a la mezcla, después de lo cual se establece la esterificación.</p> <p>Junto con la introducción de la enzima, se inicia la introducción continua de ácido acético y alcohol isoamílico para complementar los reactivos consumidos.</p> <p>Se introducen 216,2 g (3,6 moles) de ácido acético y 317,3 g (3,6 moles) de alcohol isoamílico en un tiempo de reacción total de 24 horas.</p>

Elaboración propia

2.6 CINÉTICA QUÍMICA

La cinética química, también denominada cinética de las reacciones, estudia las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. La velocidad es la masa, en moles, de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales cuyo resultado global produce la reacción observada, considerando todo proceso individual de colisionales o elementales en los que intervienen las moléculas o átomos o iones que se verifican simultánea o consecutivamente, produciendo la velocidad total observada. [40]

Los objetivos de estudiar la cinética química, son la determinación experimental de la rapidez de las reacciones y su dependencia con algunos parámetros tales como concentración, temperatura y catalizadores, así como la comprensión del mecanismo de las reacciones, es decir, el número de etapas involucradas y la naturaleza de los intermediarios que se forman.

Las aplicaciones de la cinética de las reacciones son numerosas por ejemplo en la síntesis de sustancias, las velocidades de reacción son tan importantes como las constantes de equilibrio. A partir de los principios de la termodinámica, y de ciertos datos termodinámicos, puede calcularse el límite máximo al cual puede llegar la reacción química, a una temperatura y presión dadas, a partir de uno o varios reactivos. [40]

Una forma de clasificar las reacciones químicas es de acuerdo al número y tipo de fases implicadas: Sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Una reacción es homogénea si se realiza en una sola fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de al menos dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace. Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesiten, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace. [41]

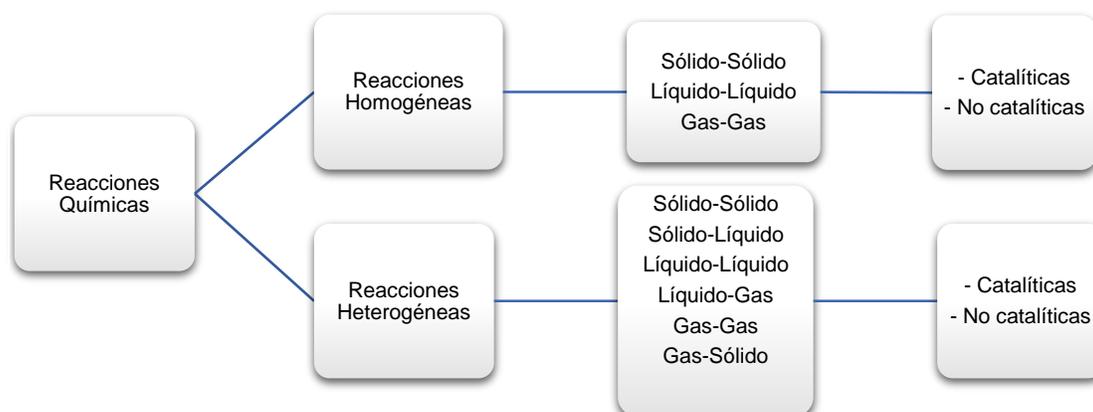


Figura 4. Clasificación de las Reacciones Químicas



2.6.1 Velocidad de reacción

La velocidad de una reacción homogénea se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante. La velocidad de producción de una especie i puede expresarse como:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad 2.2$$

Donde n_i y C_i son el número de moles y la concentración de la especie química i . Si i es un producto, r_i será positiva; para un reactante, r_i es negativa. Además, para una misma reacción, el valor numérico de la velocidad varía dependiendo de qué producto o reactante se use (a menos que los coeficientes estequiométricos sean todos iguales).^[40]

Considerando la reacción homogénea:



Donde $a, b, \dots, e, f \dots$ son los coeficientes estequiométricos y $A, B, \dots, E, F \dots$ las especies químicas. La velocidad a la que cualquier reactivo se consume es proporcional a su coeficiente estequiométrico; por tanto.

$$\frac{dn_A/dt}{dn_B/dt} = \frac{a}{b} \quad \text{y} \quad \frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt}$$

Donde t es el tiempo y n_A es el número de moles de A. La velocidad de conversión r_i para la reacción anterior se define como.

$$r_i = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt} = \dots$$

La ecuación de velocidad de reacción puede expresarse de diferentes maneras empleando magnitudes intensivas en vez de extensivas. Si la velocidad de cambio en el número de moles debido a la reacción es dN_i/dt , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define de los modos siguientes:

Basa en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{volumen de fluido})(\text{tiempo})} \quad 2.4$$

Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente de la velocidad basada en la unidad de volumen de fluido:

$$r_i = \frac{1}{V_r} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{Volumen de reactor})(\text{tiempo})} \quad 2.5$$

En los sistemas homogéneos el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen del reactor.



2.6.2 Factores que Afectan la Velocidad de Reacción

En el caso de sistemas Homogéneos, la temperatura, concentración y la presión son las variables más perceptibles que pueden perturbar la constante de velocidad de reacción. En los sistemas heterogéneos hay más de una fase, por lo que el problema se complica. Es posible que el material tenga que moverse de una fase a otra durante la reacción; por lo tanto, la velocidad de transferencia de masa y de calor pueden ser mecanismos importantes para determinar la velocidad de reacciones heterogéneas. ^[41]

2.6.2.1 Influencia de la Temperatura

La velocidad de reacción depende, necesariamente, de los choques entre moléculas de los cuerpos reaccionantes, por lo cual, puede creerse que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de transformación es debido al aumento en el número de choques moleculares producido por el incremento en la velocidad de translación de las moléculas al elevar la temperatura pero, en realidad, este efecto es muy pequeño ya que la velocidad molecular crece tan sólo con la raíz cuadrada de la temperatura absoluta.

La elevación de la temperatura aumenta la velocidad de reacción. De una manera aproximada puede aceptarse que un aumento en la temperatura de 10°C duplica o triplica la velocidad de reacción entre las moléculas.

Para que una transformación tenga lugar es preciso, no sólo que las moléculas se encuentren, sino que los enlaces atómicos se hallen suficientemente debilitados para que puedan romperse formando nuevos enlaces. Se comprende que no todos los choques moleculares podrán originar nuevas sustancias sino tan sólo los choques entre moléculas de alta energía (superior un cierto valor mínimo característico del proceso).

El exceso de energía que deben poseer las moléculas para poder reaccionar se denomina *energía de activación*. El paso de las sustancias reaccionantes a los productos de la reacción se verifica a través de un estado molecular intermedio de alta energía que se conoce como *complejo activado*. ^[40]

Ecuación de Arrhenius

Arrhenius sugirió que las moléculas deben poseer una determinada cantidad mínima de energía cinética para reaccionar. La energía cinética es necesaria para “impulsar” los reactivos a productos. Las moléculas pueden requerir una cierta cantidad mínima de energía para formar un nuevo enlace durante una reacción química.

A la barrera de energía entre la molécula y la energía más elevada a lo largo de la trayectoria de la reacción fue llamada por Arrhenius *energía de activación*, E_a , y al

arreglo especial de los átomos que tienen la máxima energía, *complejo activado*. Arrhenius observó que muchas reacciones obedecían a la ecuación 2.6.

$$\ln k = A' - \frac{B}{T} \quad 2.6$$

Al expresar la ecuación 2.6 en forma exponencial, se obtiene:

$$k = Ae^{-B/T} \quad 2.7$$

Es evidente que la constante de velocidad específica aumenta exponencialmente al elevarse la temperatura, puesto que B es una cantidad positiva. Arrhenius interpretó la ecuación anterior como:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 2.8$$

En donde E_A es la energía de activación para la reacción, A , se denomina factor de frecuencia o Arrhenius (o pre exponencial), R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. La ecuación anterior se conoce como de Arrhenius. Se puede observar que, a una temperatura dada, cuando sea el valor de energía de activación, tanto menor será la constante de rapidez y más lenta la reacción. Por consiguiente, las reacciones rápidas tienen valores bajos de E_A , y las reacciones lentas, valores elevados de E_A . [41]

La variación de la constante de velocidad con la temperatura se observa mediante una relación tipo Arrhenius, está determinada graficando $\ln k$ contra $1/T$ como se muestra en la Figura 5.

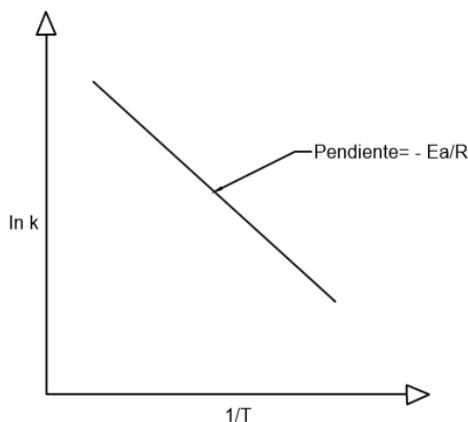


Figura 5. Dependencia de la temperatura de una reacción de acuerdo con la ley de Arrhenius.

Los valores de las constantes E_a y A' se obtienen al graficar el $\ln k$ contra $1/T$ donde E_a/R es el valor de la pendiente de la recta y A' ($\ln A'$) es el valor de la ordenada al origen.



2.6.3 Orden de Reacción

La relación de rapidez de reacción de una reacción química y las concentraciones de los reactivos es tan complicada que debe determinarse de forma experimental. Para muchas reacciones (pero no todas), la forma de r determina experimentalmente es:

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots [L]^\lambda \quad 2.9$$

Donde los exponentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ son, generalmente enteros o semienteros ($1/2, 3/2, \dots$). La constante de proporcionalidad, depende de la temperatura y de la presión. Sin embargo la dependencia de la constante de velocidad de reacción, k , con la presión en reacciones de fase líquida es despreciable y generalmente no se tiene en cuenta. Al expresar la rapidez de reacción como se muestra en la ecuación 2.9 es posible definir el orden de reacción. Se dice que la reacción es de orden α con respecto a A y de orden β con respecto a B . Los exponentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ se denominan órdenes parciales y la suma de los órdenes parciales es el orden total (o simplemente orden) de la reacción. Es importante entender que, por lo general, no existe ninguna relación entre el orden de un reactivo en la expresión de la rapidez y su coeficiente estequiométrico de la ecuación química balanceada.

El orden de reacción especifica la dependencia empírica de la rapidez con las concentraciones. Se puede usar la ley de rapidez para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el transcurso de la reacción. Para hacerlo, es necesario integrar la expresión de la ley de rapidez. [42]

2.6.4 Reacción de Segundo Orden en Equilibrio Químico

Las leyes de velocidad para reacciones reversibles deben reducirse a la relación termodinámica que relaciona las concentraciones de las especies en el equilibrio. En el equilibrio, la velocidad de reacción es idénticamente cero para todas las especies.

Las dos formas más comunes de representar la estequiometría de segundo orden son $aA + bB \xrightleftharpoons{H^+} cC + dD$ y $aA^2 \xrightleftharpoons{H^+} cC + dD$ donde A y B son dos reactivos diferentes pero con concentraciones iniciales iguales $C_A = C_B$.

Para una reacción reversible de segundo orden global, donde la estequiometría es:





La variación de la concentración del compuesto A con respecto al tiempo, en función de las cuatro concentraciones A, B, C y D, se puede expresar de la siguiente manera:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad 2.11$$

Realizando el balance de materia:

$$C_C = C_{C_0} + C_{A_0} - C_A$$

$$C_C = C_{C_0} + C_{B_0} - C_B$$

$$C_D = C_C$$

Ordenando las concentraciones de A y B del sistema anterior en función de la concentración del compuesto C:

$$C_A = C_{A_0} - C_C$$

$$C_B = C_{B_0} - C_C$$

$$C_D = C_C$$

Se sustituyen los términos anteriores en la ecuación 2.11:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 [C_{A_0} - C_C][C_{B_0} - C_C] - k_2 C^2_C \quad 2.12$$

La constante de equilibrio se expresa de la siguiente manera:

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad 2.13$$

Despejando k_2 de la ecuación original de k_{eq} :

$$k_2 = \frac{k_1}{k_{eq}}$$

Sustituyendo el término de k_2 en la ecuación 2.12 y factorizando k_1 :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left[(C_{A_0} - C_C)(C_{B_0} - C_C) - \frac{1}{k_{eq}} C^2_C \right] \quad 2.14$$

Realizando el producto de binomios:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left[(C_{A_0} C_{B_0} - C_{A_0} C_C - C_{B_0} C_C + C^2_C) - \frac{1}{k_{eq}} C^2_C \right]$$

Factorizando:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left[(C_{A_0} C_{B_0} - C_C (C_{A_0} + C_{B_0})) + C^2_C \left(1 - \frac{1}{k_{eq}} \right) \right] \quad 2.15$$

La ecuación 2.15 se representa como un trinomio cuadrado. Realizando cambios de variable.



Donde:

$$\alpha = C_{A_0} C_{B_0}; \beta = -(C_{A_0} + C_{B_0}); Y = 1 - \frac{1}{k_{eq}}$$

Sustituyendo las variables α , β y γ en la ecuación 2.15 se obtiene:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1[\gamma C^2_C + \beta C_C + \alpha]$$

Al despejar el tiempo y ordenando de la siguiente manera, se obtiene la ecuación.

$$\int_0^{C_C} \frac{dC}{[\gamma C^2_C + \beta C_C + \alpha]} = k_1 \int_0^t dt \tag{2.16}$$

Integrando de ambos lados y considerando que a $t=0$ no se ha formado la especie C ($C=0$). Se utilizó la siguiente formula:

$$\int \frac{1}{ax^2 + bx + c} = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \ln \frac{(2ax + b - \sqrt{b^2 - 4ac})}{(2ax + b + \sqrt{b^2 - 4ac})} + C'$$

La integración de manera definida proporciona la siguiente expresión:

$$\int_0^{C_C} \frac{dC_C}{[\gamma C^2_C + \beta C_C + \alpha]} = \frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_C + \beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma C_C + \beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right)}{\left(\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right)} \right] \tag{2.17}$$

Integrando la ecuación 2.16 Integrada en ambos lados se convierte en:

$$\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_C + \beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma C_C + \beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right)}{\left(\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right)} \right] = kt \tag{2.18}$$

Despejando t de la constante de velocidad de reacción k_1 :

$$k_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) \left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_C}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_C}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1} \right] \left(\frac{1}{t} \right) \tag{2.19}$$



2.7 ESCALAMIENTO DE PROCESO

El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medida significativas para llevar de un tamaño dado a otro mayor.

Una técnica para escalar es mediante un modelo de similitud, el cual es obtenido a partir de un análisis de dimensional con respecto a analogías físicas de tipo térmico, mecánico, geométrico, químico, etc.

El tipo de modelo de escalamiento depende tanto del proceso en cuestión como de la geometría de los equipos involucrados.

2.7.1 PRINCIPIO DE SIMILITUD

El principio de similitud es un principio general de la naturaleza: el análisis dimensional es solo una de las técnicas mediante las cuales el principio puede aplicarse a casos específicos, y la otra técnica es partir de las ecuaciones de movimiento generalizadas del sistema.

Los objetos materiales y los sistemas físicos en general se caracterizan por tres cualidades: tamaño, forma y composición. El principio de similitud se refiere más particularmente al concepto general de forma aplicado a sistemas complejos y a las implicaciones del hecho de que la forma es independiente del tamaño y la composición. Este principio establece que la configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinada por razones de magnitudes dentro del sistema mismo y no depende del tamaño o la naturaleza de las unidades en que se miden estas magnitudes.

El concepto de forma aplicado a estos sistemas implica no solo las proporciones geométricas de sus miembros y superficies sólidas, sino también factores tales como patrones de flujo de fluido, gradientes de temperatura, perfiles de concentración, etc. La similitud se puede definir de dos maneras, especificando las proporciones de diferentes medidas en el mismo cuerpo o de mediciones correspondientes en cuerpos diferentes. En los cuerpos geoméricamente similares, todas estas relaciones (o factores de forma) son constantes. ^[43]

La similitud, se expresa mediante ecuaciones de la forma:

$$A = \emptyset (B, C, \dots) \quad 2.20$$

Donde un grupo adimensional A es una función de otros grupos adimensionales B , C etc. Cada grupo adimensional representa una regla para escalar y los grupos reales involucrados dependen del carácter del régimen. Un grupo adimensional es una forma muy conveniente de correlacionar datos científicos y de ingeniería.



En muchos casos, no es posible lograr la similitud dinámica entre el piloto y la unidad de producción, y, en este caso, los datos obtenidos en el primero deben extrapolarse a condiciones dinámicamente diferentes a gran escala. Para lograr este, se usa el principio extendido de similitud, que emplea ecuaciones de la forma.

$$A = \emptyset (B)^\xi (C)^\eta \quad 2.21$$

Donde \emptyset es una constante dependiente sobre la forma geométrica del sistema y que generalmente se le asigna un valor determinado experimentalmente.

Al aplicar estos principios de escala, hay dos tipos de condiciones importantes que se requieren para una escalabilidad confiable:

- I. El régimen debe ser relativamente puro y la ampliación de la similitud dinámica debe depender principalmente de un grupo adimensional.
- II. El régimen no debe cambiar al pasar de la escala pequeña a la gran escala.

Por lo tanto, es importante que, en el diseño del equipo a escala piloto, los efectos de ciertos grupos sin dimensiones se minimicen a favor de un grupo en particular.
[44]

2.7.2 SIMILITUD GEOMÉTRICA

Se define con mayor precisión en términos de correspondencia. Considerando dos cuerpos sólidos, cada uno provisto de tres ejes imaginarios en el espacio que los intersectan a fin de ser descritos de igual forma en todos sus puntos en el mismo sistema de coordenadas. Un punto en el primer cuerpo está dado por las coordenadas x, y, z , mientras en el segundo cuerpo un punto correspondiente está dado por las coordenadas X, Y, Z . Ambos grupos de coordenadas están relacionados por la ecuación:

$$\frac{x}{X} = \frac{y}{Y} = \frac{z}{Z} = L \quad 2.22$$

Donde la relación de escalamiento lineal L es constante. Estos puntos y todos los demás pares de coordenadas espaciales que están relacionados en términos de L son conocidos como puntos correspondientes. Con esto se define que: Dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para todo punto en el primer cuerpo existe un punto en el segundo.

2.7.3 SIMILITUD CINEMÁTICA

Esta concepción tiene la aplicación para sólidos o fluidos en movimiento. Como en la similitud geométrica, se implican las tres coordenadas espaciales pero, además, se introduce en este caso la dimensión tiempo. Los sistemas en movimiento con similitud geométrica están en similitud cinemática cuando partículas correspondientes trazan trayectorias geométricas correspondientes en intervalos de



tiempo también correspondientes. Si dos fluidos son geoméricamente similares son también cinemáticamente similares entonces los patrones de flujo son geoméricamente similares y las velocidades de transferencia de calor y masa entre dos sistemas se encuentran en una relación simple.

2.7.4 SIMILITUD DINÁMICA

La similitud dinámica está relacionada con las fuerzas que aceleran o retardan el movimiento de las masas dentro de sistemas dinámicos. Sistemas en movimiento con similitud geométrica son dinámicamente similares cuando las relaciones de todas las fuerzas correspondientes son iguales.

2.7.5 SIMILITUD TÉRMICA

Esta similitud involucra a los sistemas en los cuales se presenta flujo de calor por lo que se introduce la dimensión temperatura además de la longitud, la fuerza y tiempo. El calor puede fluir por convección, conducción y radiación y la diferencia de temperaturas a tiempos correspondientes entre un par de puntos de un sistema y entre el par de puntos de otro se definen como temperaturas correspondientes.

Los sistemas que presentan similitud geométrica son térmicamente similares cuando la diferencia de temperatura conserva una relación constante entre ellos y cuando los sistemas, si están en movimiento, son cinéticamente similares. [44]

2.7.6 SIMILITUD QUÍMICA

Esta similitud está relacionada con sistemas que presentan reacciones químicas donde la composición varía de un punto a otro, ya sea en procesos intermitentes o continuos. No es necesario que las composiciones químicas de ambos sistemas sean las mismas, sino solamente que exista una relación fija entre las concentraciones puntuales de algunos componentes de las cuales se realizó la comparación. Cuando un sistema tiene un componente *A* y otro *B* y se desea establecer la similitud entre *A* y *B*, estas sustancias serán constituyentes correspondientes.

Los sistemas con similitud geométrica y térmica están en similitud química cuando las diferencias correspondientes mantienen una relación constante entre uno y otro, y si están en movimiento, son cinéticamente similares. [43]

Para esta similitud *Damköhler II* ha derivado la relación 2.23 para un reactor químico continuo que involucra una fase líquida homogénea a una temperatura donde los efectos de la radiación pueden ser descuidados:

$$\frac{rD}{C_A V_X} = \phi \left[\left(\frac{\rho V_X D}{\mu} \right)^\alpha \left(\frac{C_p \mu}{\mu} \right)^\beta \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^\gamma \left(\frac{q C_A M_w}{\rho C_p T} \right)^\delta \right] \quad 2.23$$



Donde r es la velocidad de reacción, C_A , es la concentración de A a la distancia l , V_x , es la velocidad media del fluido a lo largo del reactor, q , es el calor de la reacción, D_{AB} , es el coeficiente de difusión de A , D , es el diámetro interior del reactor, T , es la temperatura media de los reactivos, M_w , ρ , μ , k , y C_p , son el peso molecular, la densidad, la viscosidad, la conductividad térmica y la capacidad de calorífica de la mezcla.

A fin obtener los mismos resultados conseguidos en la unidad a nivel laboratorio y reproducirlos a nivel planta piloto, se pretende que alcanzar los mismos coeficientes de transferencia de masa y calor.

Existen tres métodos para obtener los coeficientes de transferencia de masa y calor:

El primero es la *predicción teórica* del coeficiente a partir de la teoría de la capa límite. Este método se encuentra limitado por el tipo de problemas que se han podido resolver, pero con una alta relevancia conceptual.

El segundo método consiste en recurrir a *datos experimentales*, para calcular los coeficientes de transferencia de calor o masa mediante correlaciones de dichos datos. Los datos experimentales de una situación física particular que se han obtenido para diferentes tipos de solutos, fluidos, velocidades y geometrías, pueden correlacionarse en términos de números adimensionales.

El tercer método de obtención del coeficiente de transferencia de masa o calor consiste en utilizar las *analogías* entre las transferencias de *momentum*, *calor* y *masa*. El fundamento de este método está en que las ecuaciones generales que describen los transportes de masa, momentum y energía son análogas ya que, en ciertas condiciones, estos tres transportes ocurren por mecanismos similares en el fluido y en la vecindad de la interfase. Así, es posible utilizar una correlación obtenida para un problema de transferencia de calor que elaborar otra correlación para obtener el coeficiente de transferencia de masa para un problema análogo de transferencia de calor.



2.8 ANÁLISIS DIMENSIONAL PARA DETERMINAR EL COEFICIENTE DE TRANSPORTE DE CALOR

El teorema de π Buckingham, es la base del análisis dimensional y permite determinar los grupos adimensionales relevantes para la descripción empírica de determinados procesos. Este teorema establece que:

“La relación funcional entre n variables cuyas dimensiones puedan escribirse en términos de m dimensiones fundamentales, puede expresarse como función de $(n-m)$ grupos adimensionales compuestos de combinaciones de las variables”.

Este teorema señala el número de grupos adimensionales, no informa la funcionalidad de éstos. El método de los índices de Rayleigh supera esta dificultad.

El método de los índices de Rayleigh supone que en un sistema descrito por las variables $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$, se puede sospechar que el comportamiento del sistema podrá ser descrito por alguna relación de la forma:

$$x_0 = \emptyset(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad 2.24$$

Rayleigh creó que la funcionalidad \emptyset podría ser expresada por una serie de potencias infinita de las variables independientes de la forma:

$$x_0 = \sum_{i=-\infty}^{i=\infty} A_i x_1^{y_{1i}} x_2^{y_{2i}} \dots x_n^{y_{ni}} \quad 2.25$$

Donde las A_i son coeficientes numéricos y y_{ki} son índices numéricos. Esta expresión implica la continuidad de x_0 y sus derivadas parciales con respecto a las otras variables, condición que general mente se cumple. La ecuación 2.25 representa cantidades físicas que tienen dimensiones. Entonces, todos los términos de la serie deben tener las mismas dimensiones (ecuación dimensionalmente homogénea). Esto impone restricciones sobre los valores que pueden tener los índices y_{1i}, \dots, y_{ni} en la serie infinita. Para encontrar estas restricciones, sólo se necesita considerar un término típico de la serie. ^[45]

De acuerdo con el método de *Rayleigh* se necesita un término de la serie para determinar los exponentes. A fin de simplificar la notación usaremos para éstos $a, b, c, \text{ etc.}$ Por lo que la ecuación 2.25 será:

$$h = A v_x^a \rho^b \mu^c k^d D^e C_p^f \quad 2.26$$

Seleccionando las dimensiones fundamentales en que se expresarán las variables. Las dimensiones de cada una de las variables de la ecuación 2.26 son:



Tabla 7. Dimensiones de la ecuación 2.26

Variable	Símbolo	Dimensión
Diámetro	D	L
Velocidad del fluido	V_x	L / t
Densidad	ρ	M / L ³
Viscosidad	μ	M / L t
Conductividad térmica	k	Q / t L T
Coef. de transferencia de masa	H	Q / t L ² T
Capacidad calorífica	C_p	Q / M T
	A	adimensional

Elaboración propia

Analizando las variables anteriores se puede concluir que las dimensiones relevantes en este caso son la masa (M), la longitud (L), el tiempo (t), la energía (Q) y la temperatura (T).

Usando el teorema π los grupos adimensionales.

El número de variables n , de acuerdo con la ecuación 2.26, es siete; el número de dimensiones fundamentales presentes en ellas es $m=4$; por lo que el número de grupos adimensionales necesarios para describir el sistema es $n - m = 3$. Para encontrar cuáles son los grupos adimensionales, se construye una matriz dimensional (Tabla 8) donde se expresan las dimensiones de cada variable presente en la ecuación 2.26.

Tabla 8. Matriz dimensional para la ecuación 2.26

Dimensiones	Variable						
	h	v_x	ρ	μ	k	C_p	D
(M)	0	0	1	1	0	-1	0
(L)	-2	1	-3	-1	-1	0	1
(Θ)	-1	-1	0	-1	-1	0	0
(Q)	1	0	0	0	1	1	0
(T)	-1	0	0	0	-1	-1	0

Elaboración propia

$$\begin{aligned} \pi_1 &= D^a k^b \mu^c V_x^d \rho \\ \pi_2 &= D^e k^f \mu^g V_x^h C_p \\ \pi_3 &= D^i k^j \mu^k V_x^l h \end{aligned}$$



El sistema de ecuaciones anterior cada ecuación representa un número adicional.

Resolviendo para π_1 :

$$\pi_1 = D^a k^b \mu^c V_x^d \rho$$

$$1 = (L)^a \left(\frac{Q}{\theta LT}\right)^b \left(\frac{M}{L\theta}\right)^c \left(\frac{L}{\theta}\right)^d \left(\frac{M}{L^3}\right)$$

Igualando los exponentes de cada una de las dimensiones, se obtiene:

$$L: 0 = a - b - c + d - 3$$

$$Q: 0 = b$$

$$\Theta: 0 = -b - c - d$$

$$T: 0 = -b$$

$$M: 0 = c + 1$$

Resolviendo para π_2 :

$$\pi_2 = D^e k^f \mu^g V_x^h C_p$$

$$1 = (L)^e \left(\frac{Q}{\theta LT}\right)^f \left(\frac{M}{L\theta}\right)^g \left(\frac{L}{\theta}\right)^h \left(\frac{Q}{MT}\right)$$

Igualando los exponentes de cada una de las dimensiones, se obtiene:

$$L: 0 = e - f - g + h$$

$$Q: 0 = f + 1$$

$$\Theta: 0 = -f - g - h$$

$$T: 0 = -f - 1$$

$$M: 0 = g - 1$$

Resolviendo para

$$\pi_3 = D^i k^j \mu^k V_x^l h$$

$$1 = (L)^i \left(\frac{Q}{\theta LT}\right)^j \left(\frac{M}{L\theta}\right)^k \left(\frac{L}{\theta}\right)^l \left(\frac{Q}{\theta TL^2}\right)$$

Igualando los exponentes de cada una de las dimensiones, se obtiene:

$$L: 0 = i - j - k + l - 2$$

$$Q: 0 = j + 1$$

$$\Theta: 0 = -j - k - l - 1$$

$$T: 0 = -j - 1$$

$$M: 0 = k$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$b = 0$$

$$c = -1$$

$$d = 1$$

$$a = 1$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$e = 0$$

$$f = -1$$

$$g = 1$$

$$h = 0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones

$$k = 0$$

$$j = -1$$

$$l = 0$$

$$i = 1$$

$$\text{Por lo tanto } \pi_1 = \frac{D V_x \rho}{\mu}$$

$$\pi_1 = \frac{D \rho V_x}{\mu} = Re = Reynolds$$

$$\text{Por lo tanto } \pi_2 = \frac{\mu C_p}{k}$$

$$\pi_2 = \frac{\mu C_p}{k} = Pr = Prandtl$$

$$\text{Por lo tanto } \pi_3 = \frac{h D}{k}$$

$$\pi_3 = \frac{h D}{k} = Nu = Nusselt$$

Reordenando h en función de los números dimensionales Reynolds y el Prandtl:

$$\frac{hD}{k} = \emptyset \left(\frac{D\rho V_x}{\mu}\right)^\xi \left(\frac{\mu C_p}{k}\right)^\Omega \quad 2.27$$

O bien:

$$Nu = \emptyset(Re)^\xi (Pr)^\Omega \quad 2.28$$

El coeficiente \emptyset y los exponentes ξ y Ω se determinan a partir de datos experimentales o pueden ser buscados en literatura



La importancia de cada uno de los grupos obtenidos mediante el análisis dimensional, se muestra en la Tabla 9, cada uno de estos grupos adimensionales representa una regla para escalar que solo es factible si una relación particular es dominante.

Tabla 9. Grupos adimensionales relevantes para el diseño del reactor

Número	Grupo	Significado
-	$r\sqrt{C_{Au}}$	Material convertido / concentración de reactivo en un punto dado en el reactor.
Reynolds	$\rho u d_i / \mu$	Fuerzas aplicadas / fuerzas viscosas de resistencia.
Prandtl	$C_p \mu / k$	Transferencia de calor por transporte de carga / calor transferido por conducción.
Schmidt	$\mu / \rho D$	Material transferido por transporte de carga / material transferido por difusión molecular.
-	$q C_{AMW} / \rho C_p T$	Potencial de calor químico / Calor sensible contenido por unidad de volumen.
Nusselt	hD / k	Relación que existe entre el calor transferido por convección a través del fluido y el que se transferiría si sólo existiese conducción.

Elaboración propia

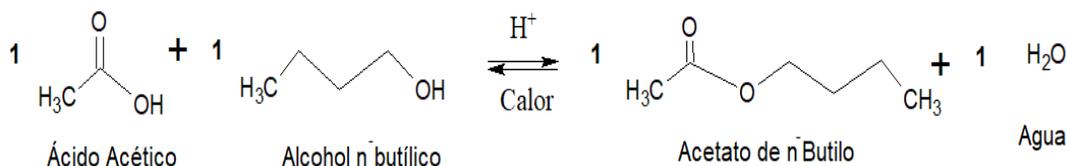
CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Con base en la investigación teórica y analizando los resultados de la misma, así como los datos obtenidos de la simulación en *Aspen Hysys*[®], se lleva a cabo la siguiente estrategia experimental a nivel laboratorio.

Las reacciones de esterificación para la síntesis de los productos, acetato de n-butilo y acetato de isoamilo se observan a continuación en los Esquemas 10 y 11. Dichas reacciones son objeto de estudio, para conocer la cinética de reacción que conlleva la formación de los productos deseados y cuyo trabajo tiene como fin.

Síntesis del Acetato de n-Butilo

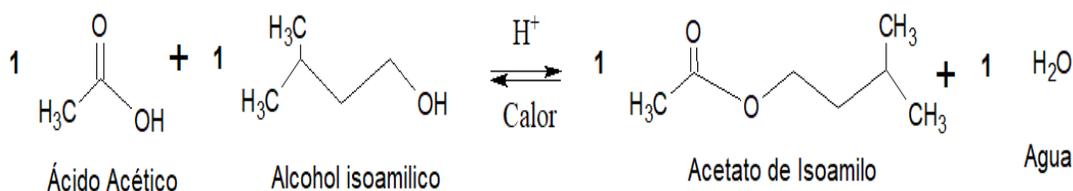
Se hace reaccionar ácido acético y alcohol n-butílico para producir acetato de n-butilo y agua, como se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Reacción de esterificación entre el ácido acético y alcohol n-butílico.

Síntesis del Acetato de Isoamilo

Al igual que la reacción de síntesis del acetato de n-butilo, se hace reaccionar ácido acético y alcohol isoamílico para producir acetato de isoamilo y agua, observe el Esquema 11.



Esquema 11. Reacción de esterificación entre el ácido acético y alcohol isoamílico.

Como se observa en los Esquemas 10 y 11, en ambas reacciones de esterificación, la estequiometría de reacción muestra, que por cada mol de reactivos (ácido acético y alcohol n-butílico o isoamílico) se obtiene un mol de cada producto (acetato de n-butilo o isoamilo y agua en ambas reacciones). Con base en el comportamiento estequiométrico, ambas reacciones en este estudio se plantearon bajo estas condiciones de reacción.

La metodología en este trabajo se divide en dos partes:



La primera parte consistió en corroborar las condiciones de reacción obtenidas del simulador *Aspen Hysys*® como son; la temperatura de reacción, composición de alcohol alimentado al reactor, porcentaje de catalizador agregado a la reacción y el tiempo en el que se llevara a cabo la síntesis, como las variables controlables para obtener una conversión del ácido acético aproximada al 100%.

La segunda parte consistió en el estudio cinético de la reacción de esterificación experimental, donde para poder delimitar el rango de temperaturas a las que se llevaría a cabo la serie de experimentos se tomaron en cuenta los puntos de ebullición de los reactivos a la presión de 585 mmHg, el ácido acético tiene el menor punto de ebullición (110-111°C), por lo que la temperatura más alta a la que se trabajó fue de 100°C para evitar pérdida de material por evaporación y la dimerización del ácido acético. A partir de éste punto de temperatura máxima de reacción se decidió trabajar con intervalos de 10°C entre las reacciones y se propuso que sólo fueran 4 puntos para poder observar la tendencia de la rapidez de reacción. Dando como resultado las temperatura de trabajo que son 70°C, 80°C, 90°C y 100°C.

3.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LLEVAR A CABO LA SÍNTESIS DE AMBOS ÉSTERES CON EL SIMULADOR

La elección de las condiciones tales como temperatura, presión, concentración de alimentación, cantidad de catalizador y tiempo en el que se llevará a cabo la reacción, son importantes para la síntesis de ambos ésteres, ya que cada una de estas y sus posibles interacción afectan el rendimiento de la reacción de esterificación para la formación de los acetatos. Cabe mencionar que estas condiciones fueron previamente analizadas para obtener un intervalo de operación y posteriormente se estudió sus efectos en la formación de los ésteres con la herramienta de simulación *Aspen Hysys*®. Analizando los datos de la simulación se procede a la experimentación y corroboración de estas condiciones para la formación de ambos acetatos.

- *Síntesis del Acetato de n-Butilo:*

De acuerdo con la información consultada en artículos, literatura, patentes y la simulación en *Aspen Hysys*®, las condiciones de estudio para la síntesis del acetato son: la relación molar entre ácido acético y alcohol n-butílico es de 1:1 (equimolar), el tiempo de reacción es de 2 horas, la temperatura es de 100 °C y la cantidad de catalizador es de 0.45 mL (1%^{v/v}).^[9, 33-37]

- *Síntesis del Acetato de Isoamilo:*

Las condiciones de estudio para la síntesis son: relación molar entre el ácido acético y alcohol isoamílico es de 1:1 (equimolar), el tiempo de reacción es de 2 horas, la temperatura es de 100 °C y la cantidad de catalizador es de 0.5 mL (1%^{v/v}).^[38-46]

- *Estudio de la cinética de reacción del Acetato de n-Butilo:*

Las condiciones de estudio para la cinética del acetato son: la relación molar entre ácido acético y alcohol n-butílico es de 1:1 (equimolar), el tiempo de reacción es de 2 horas, la temperatura es de (70°C, 80°C, 90°C y 100 °C), la cantidad de catalizador es de 0.45 mL (1% v/v).

- *Estudio de la cinética de reacción del Acetato de Isoamilo:*

Las condiciones de estudio para la cinética es: relación molar entre el ácido acético y alcohol isoamílico es de 1:1 (equimolar), el tiempo de reacción es de 2 horas, la temperatura es de (70°C, 80°C, 90°C y 100 °C), la cantidad de catalizador es de 0.5 mL (1% v/v).

La elección del tipo de agitador fue de propela tipo hélice marina de tres aspas, ya que este tipo de propela genera un mezclado de tipo axial lo que permite un mezclado más uniforme a lo largo de la altura del matraz suponiendo un comportamiento parecido con respecto al de la simulación, además de que la Facultad cuenta con este tipo de agitador. ^[46]

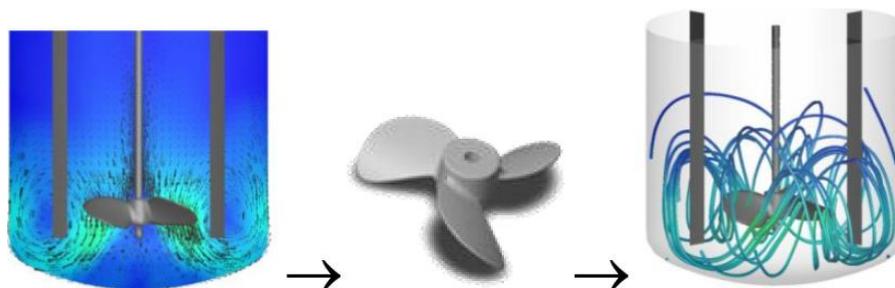


Figura 6. Trayectoria del fluido dentro de un reactor mediante una propela tipo hélice

Descripción del equipo de reacción para la síntesis de los ésteres

En la Figura 7, se representa el esquema experimental, donde se llevó a cabo la reacción. A continuación se describe el equipo con el cual se trabajó.

- I. Se colocó un matraz de tres bocas de 250 mL **(3)** sobre la canasta de calentamiento **(2)**, la cual se conecta a un reóstato para controlar la temperatura **(1)**.
- II. En la boquilla vertical del matraz de tres bocas **(3)**, conectar la trampa Dean-Stark simple **(4)**, y se verificó que la válvula de la trampa Dean-Stark estuviera cerrada.
- III. En una de las boquillas perpendiculares del matraz de tres bocas, se colocó un termómetro de -15 hasta 150 °C **(6)**, en la otra boquilla perpendicular se colocó un tapón de corcho o hule, para agregar los reactivos o para toma de muestras.

- IV. Se colocó el condensador **(5)** sobre la trampa Dean-Stark **(4)** de manera vertical, eso evitó que algún componente presente en la reacción salga del sistema. Se sujetó la unión entre la trampa Dean-Stark y el condensador con unas pinzas de tres dedos que están unidas a un soporte universal, de la misma manera se colocó otras pinzas de tres dedos por el centro del condensador y unir las al soporte universal.
- V. Las juntas esmeriladas se lubricaron para evitar cualquier fuga y de esa manera estar seguros que estén acopladas correctamente.
- VI. Mediante una bomba o un recirculador, se bombeó agua fría a contra flujo en el condensador **(5)**. Se colocó la entrada y salida de las mangueras como se ve en la Figura 7.
- VII. Se encendió el caframo **(8)** ajustando las rpm deseadas para comenzar el mezclado mediante una propela **(7)**.
- VIII. Se ajustó la perilla del reóstato para iniciar el calentamiento **(1)**

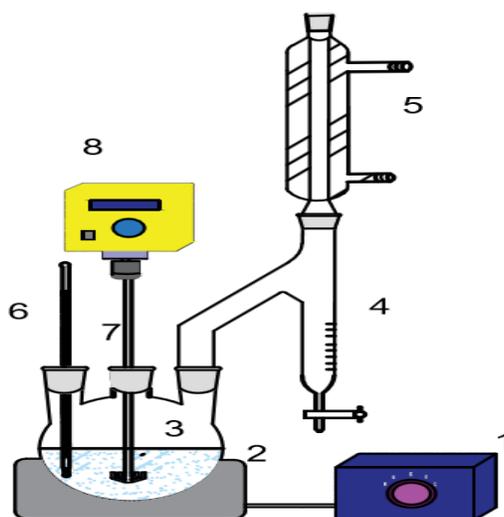


Figura 7. Sistema de Reacción

3.2 METODOLOGÍA PARA LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE LOS ÉSTERES

- I. Se lavó y seco perfectamente el matraz y el material de vidrio que se vio en el apartado de la descripción del equipo de reacción.
- II. Se midió y agregó al matraz de tres bocas 17 mL de ácido acético y 28 mL o 33 mL de alcohol dependiendo del tipo de éster a sintetizar a un vaso de precipitado.
- III. Se introdujo la propela de mezclado al matraz de tres bocas.
- IV. Se conectó la canasta de calentamiento y posicionó la perilla del reostato a un valor que permita mantener constante la temperatura de reacción que se llevara a cabo dentro del matraz.
- V. Iniciar la agitación mediante la perilla del caframo ajustando a 500 rpm.
- VI. Cuando el termómetro marcó la temperatura deseada de reacción y esta sea estable dentro del sistema (matraz de tres bocas) y en el vaso de



- precipitados, agregar el éster al matraz de tres bocas, esperar a que la temperatura se homogenice.
- VII. Se agregó la cantidad de catalizador calculada.
 - VIII. Al finalizar el tiempo de reacción, se apagó el calentamiento y desconecto la parrilla. Dejar que el sistema se enfríe.
 - IX. Una vez enfriado el sistema se procedió a su desmontaje.

3.3 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

Se sabe que la relación en la ecuación estequiométrica de ambas reacciones de esterificación es 1 a 1, se llevaron a cabo con, 0.3 moles, con el fin de ahorrar reactivos. La estequiometría de la reacción muestra que por cada mol de ácido acético se necesita un mol de alcohol n-butílico o isoamílico.

Por lo que para 0.3 moles de ácido acético (17 mL) son necesarios 0.3 moles de alcohol n-butílico o isoamílico que equivalen a 28 mL en el caso del alcohol n-butílico y 33 mL de alcohol isoamílico aproximadamente. La cantidad de catalizador como se mencionó anteriormente fue de 0.5 mL en ambas reacciones.

A continuación se detalla el proceso de reacción.

- I. Se lavó y seco perfectamente el matraz y el material de vidrio que se vio en el apartado de descripción del equipo de reacción.
- II. Se midió y agregar al matraz de tres bocas 17 mL de ácido acético y 28 mL o 33 mL de alcohol dependiendo del tipo de éster a sintetizar a un vaso de precipitado.
- III. Introducir la propela de mezclado **(6)** al matraz de tres bocas **(3)**.
- IV. Se conectó la canasta de calentamiento **(2)** y se posiciona la perilla de la parrilla a un valor que permita mantener constante la temperatura de reacción **(1)** que se llevara a cabo dentro del matraz **(3)**.
- V. Colocar el condensador **(4)** y encender los recirculadores de agua.
- VI. Se encendió la agitación mediante el caframo **(7)** ajustando a 500 rpm mediante la perilla.
- VII. Cuando el termómetro **(5)** marcó la temperatura deseada de reacción y esta sea estable dentro del sistema (matraz de tres bocas) y en el vaso de precipitados, agregar el éster al matraz de tres bocas, esperar a que la temperatura se homogenice y se tomó una muestra.
- VIII. Una vez que se tomó la muestra, se agregó la cantidad de catalizador establecida. Este es el punto donde se considera el tiempo 0 de reacción y se extrae la primera muestra.
- IX. La reacción continuó por 2 horas y se extrajeron 8 muestras en un intervalo de 15 minutos durante ese lapso de tiempo.
- X. Cada que se tomó una muestra está debe de ser enfriada para evitar que la reacción continúe.

- XI. Al finalizar el tiempo de reacción, se apagó el calentamiento. Dejar que el sistema se enfríe.
- XII. Una vez enfriado el sistema se procede a su desmontaje.

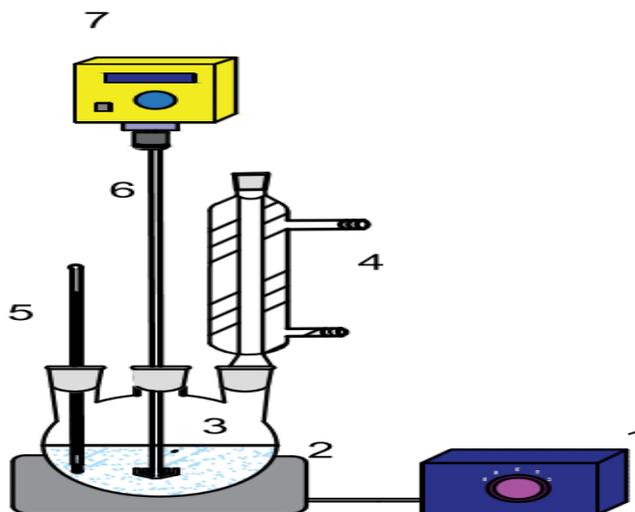


Figura 8. Sistema para el estudio de la cinética de reacción.

Descripción del sistema para la purificación de los ésteres

En la Figura 9, se esquematiza el diagrama del sistema de purificación del producto de la síntesis de ambos ésteres. A continuación se describe su montaje:

- I. Se colocó el matraz de tres bocas de 250 mL (3) sobre la canasta de calentamiento (2).
- II. En la boquilla vertical del matraz de tres bocas (3), se conectó la cabeza de destilación (6).
- III. En una de las boquillas perpendiculares del matraz de tres bocas, se colocó un termómetro de -15 hasta 150 °C (5), en la otra boquilla perpendicular colocar un tapón de corcho o hule, para agregar los reactivos o para toma de muestras.
- IV. Conectar el condensador (4) a la cabeza de destilación (6), se sujetó el condensador con unas pinzas de tres dedos que están unidas a un soporte universal.
- V. Se acoplo un colector de destilado (7) al condensador (4).
- VI. Recolectar el destilado con un vaso de precipitados (8).

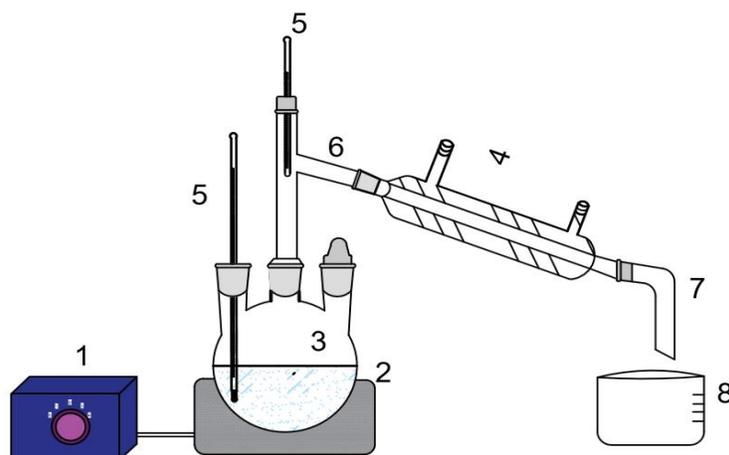


Figura 9. Sistema de destilación del producto de síntesis.

3.4 METODOLOGÍA DE SEPARACIÓN DEL PRODUCTOS ÉSTER

- I. El material debe estar limpio y seco, se aseguró que el material este correctamente conectado entre ellos para evitar posibles fugas.
- II. Una vez terminada la reacción, lo siguiente fue la purificación del producto (éster) para esto se utilizó el sistema descrito en la Figura 9.
- III. Se utiliza el matraz de tres bocas que contiene la mezcla obtenida del apartado 3.2.
- IV. Se acoplo el matraz en el sistema de la Figura 9.
- V. Se encendió el sistema de calentamiento.
- VI. Se mide el volumen que se obtuvo tanto en la parte del destilado así como la que se quedó dentro del matraz de tres bocas.
- VII. Con los volúmenes colectados se realizó la caracterización por medio de la cromatografía de gases acoplado a masa.

3.5 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO PRESENTE EN LA REACCIÓN

- I. Se pesó 3.2g de NaOH en una balanza analítica lo que corresponde a una concentración de 0.4 N.
- II. Se agregaron los 3.2g a un vaso de precipitados de 250 mL que contiene 50 mL de agua destilada.
- III. Se disuelve el NaOH con el agua mediante agitación.
- IV. Agregar la disolución acuosa de NaOH a un Matraz Aforado de 200 mL con ayuda de un embudo de tallo corto.
- V. Aforar el matraz con agua destilada.
- VI. Agitar el Matraz Aforado para uniformizar la disolución.
- VII. Se sujetó una bureta graduada de 10 mL con unas pinzas de tipo mariposa a un soporte universal.



- VIII. Se agregó la disolución a la bureta hasta cubrir su graduación, asegurarse que la bureta este correctamente preparada.
- IX. Tomar una porción de la muestra del apartado 3.2 y 3.3 con ayuda de una micro pipeta aproximadamente 0.5 mL.
- X. Agregar la porción de la muestra en un matraz Erlenmeyer, con un gotero se le adiciona dos gotas de fenolftaleína al matraz.
- XI. Se abre la válvula de la bureta en una posición que permita agregar la disolución de NaOH al matraz Erlenmeyer y apreciar el diminuto cambio de color a morado.
- XII. Medir y anotar el cambio de volumen registrado en la graduación de la bureta.
- XIII. Anotar el nuevo punto de partida que es el volumen registrado en la graduación de la bureta y repetir los pasos IX al XIII para el análisis de todas las muestras obtenidas del apartado 3.3.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

El equipo utilizado para hacer el análisis cuantitativo y cualitativo de las muestras fue un cromatógrafo de gases Agilent modelo G6890N que está conectado a un detector de masas Agilent modelo 5975C. El cromatógrafo de gases tiene integrada una columna Agilent 190911S-433 HP-5MS 5% Metil fenil siloxano, cuya capilaridad es 30.0 m x 250 μm x 0.25 μm nominal a temperatura ambiente. Este equipo utiliza helio como gas de arrastre.

Condiciones del método de análisis en el cromatógrafo:

Tiempo de equilibrio: 2 minutos

Temperatura Máxima: 200 °C

Temperatura inicial: 40 °C

Rampas de 20 °C/min hasta 200 °C.

Tiempo de corrida: 12 minutos

Entrada frontal:

Modo: Split

Presión: 10.5 psi

Flujo Inicial: 1.0 mL/min

Flujo posterior: 1.0 mL/min

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACETATO DE N-BUTILO

El cromatógrama obtenido de la muestra de reacción de síntesis entre ácido acético con alcohol n-butílico para la formación del acetato de n-butilo se muestra en la Figura 10, los picos representan a cada uno de las especies presentes en la reacción, por ejemplo, el pico 0.41 corresponde al agua obtenida como producto de la reacción con un tiempo de 0.4 minutos. Posteriormente aparece el pico 0.82 que pertenece al ácido acético con un tiempo de 0.75 minutos, el pico 0.88 que corresponde a alcohol n-butílico con un tiempo de 0.92 minutos, estos últimos son los reactivos que no reaccionaron. Finalmente el pico 2.97 corresponde al acetato de n-butilo formado con un tiempo de retención de 2.83 minutos.

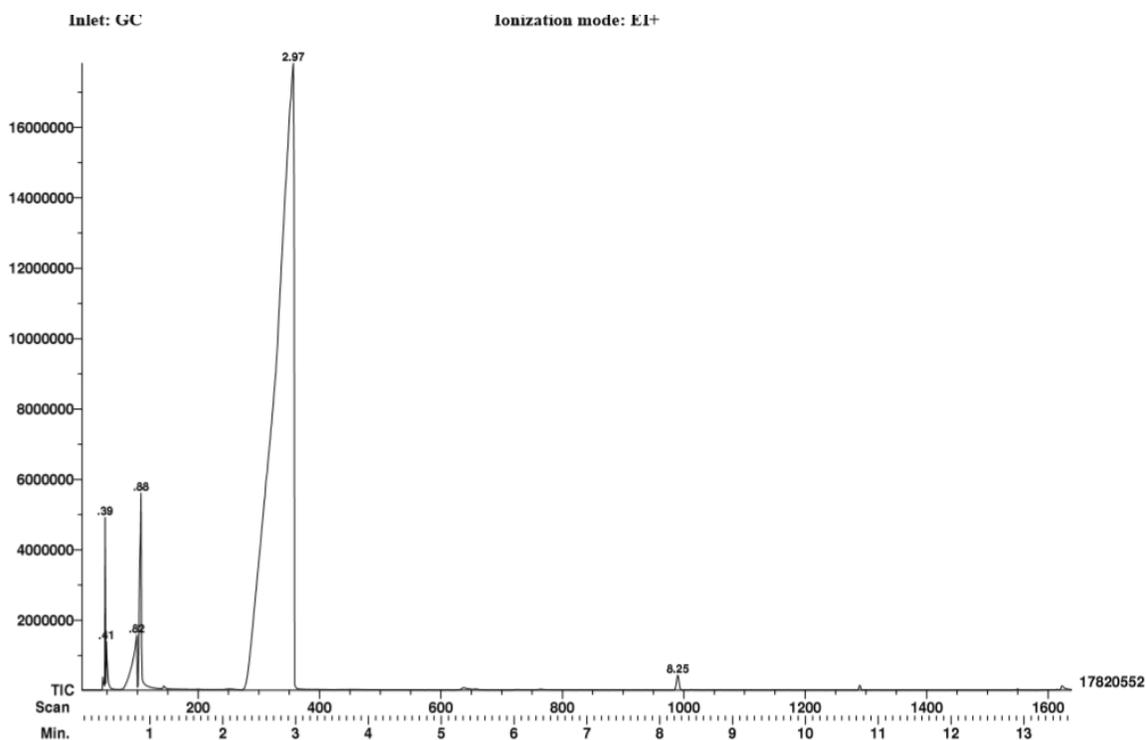


Figura 10. Cromatograma obtenido de la reacción de síntesis del acetato de n-butilo

La espectrometría de masas, es una técnica de análisis cualitativo, de amplia utilización para la determinación de estructuras orgánicas. La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez separados estos iones, se separan de acuerdo a su masa y su carga y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado.

A continuación se presentan las Figuras 11 - 14 donde se muestra el espectro de masa de cada especie presente en la muestra de reacción, así como su estructura molecular.



En la Figura 11 se puede apreciar el pico 15 que corresponde al radical metilo, para el pico 29 pertenece al radical etilo, así mismo para el pico 43 corresponde al radical propilo y para el pico 60 concierne al ácido acético.

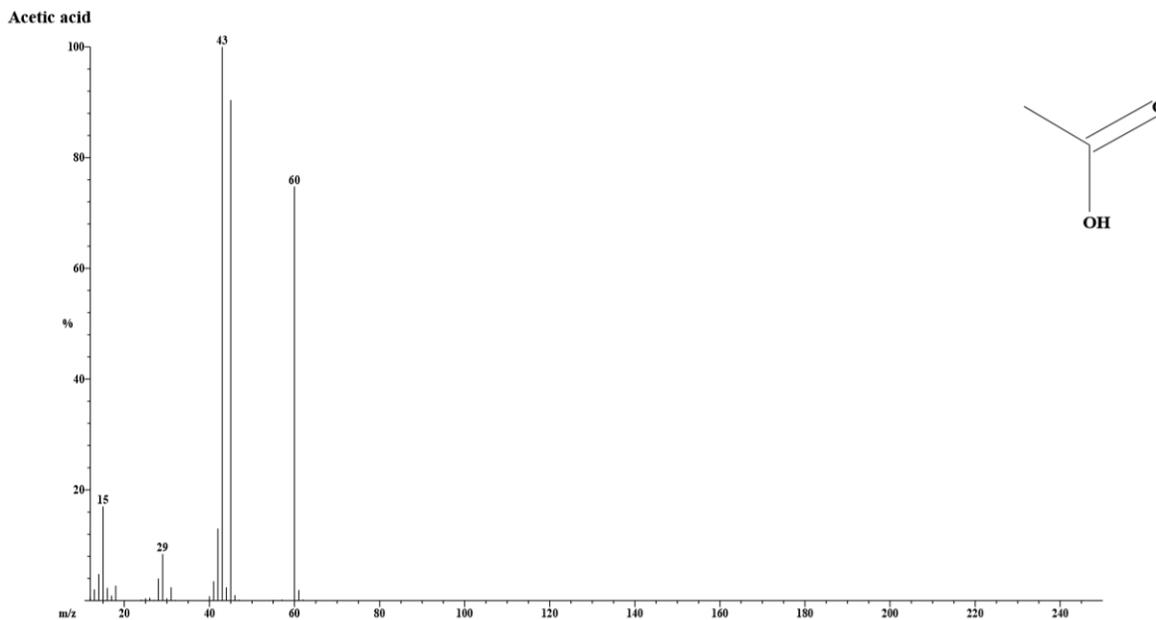


Figura 11. Espectro de masa ácido acético

Para la Figura 12 se observa que el pico 15 corresponde al radical metilo, para el pico 27 concierne al ion hidroxilo y el pico 56 pertenece al alcohol n-butílico.

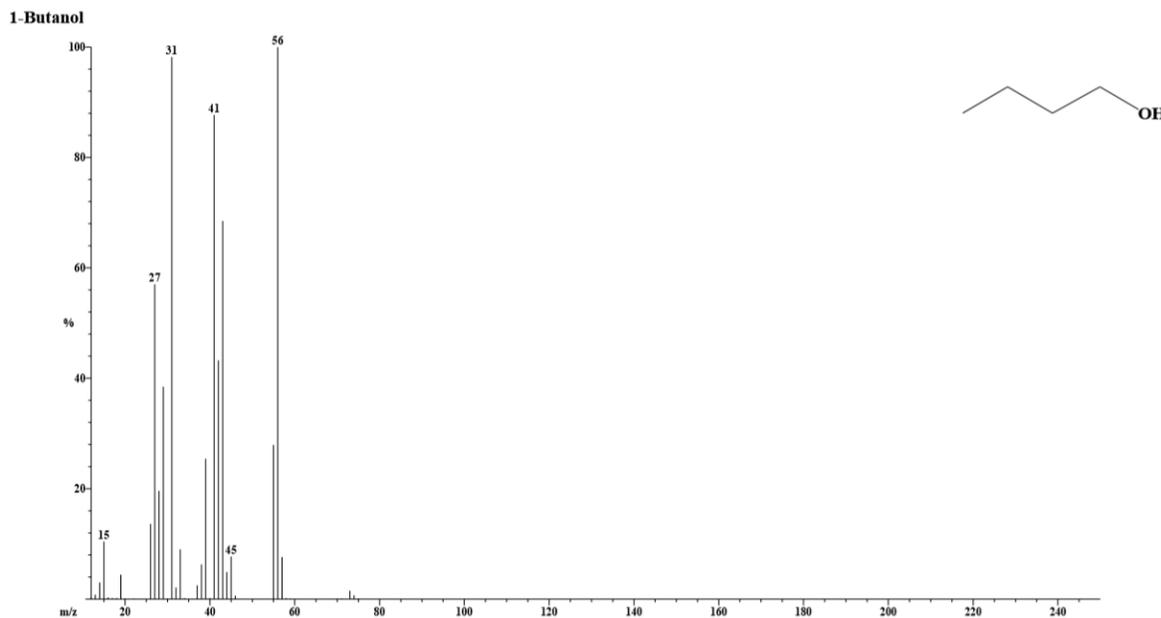
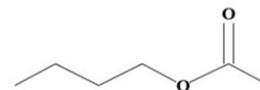
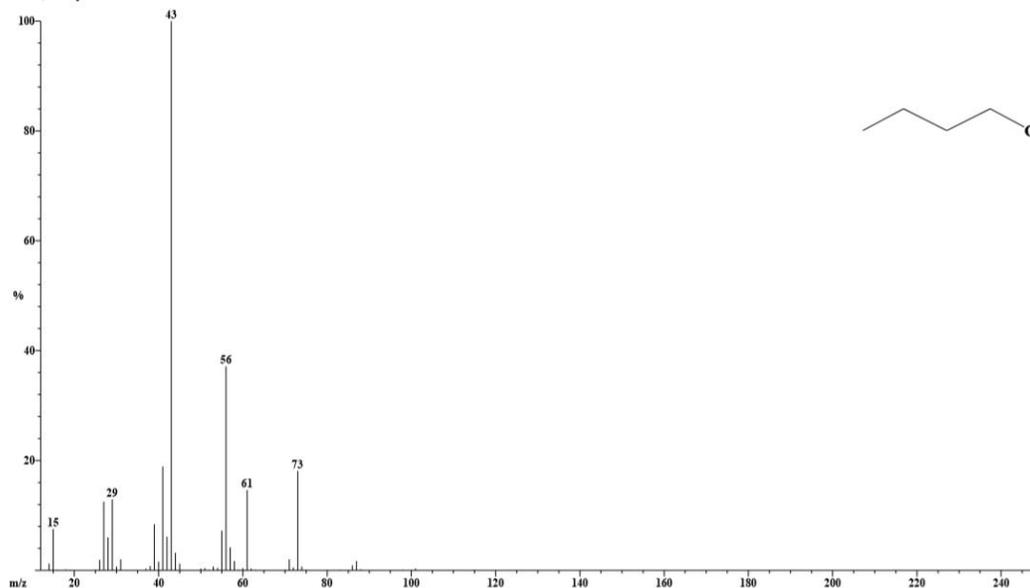


Figura 12. Espectro de masa del alcohol n-butílico



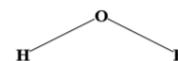
Respecto a la Figura 13 el pico 43 pertenece al radical propilo y el pico 73 corresponde a un éster carboxílico que es el acetato de n-butilo.

Acetic acid, butyl ester

**Figura 13.** Espectro de masa del acetato de n-butilo

En la Figura 14 el pico 18 corresponde a la molécula de agua.

Water

**Figura 14.** Espectro de masa del agua

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACETATO DE ISOAMILO

El cromatograma obtenido de la muestra de reacción de síntesis entre ácido acético con alcohol isoamilico para la formación del acetato de isoamilo se muestra en la Figura 15, los picos representan a cada uno de las especies presentes en la reacción, por ejemplo, el pico 0.41 corresponde al agua obtenida como producto de la reacción con un tiempo de 0.4 minutos. Posteriormente aparece el pico 0.78 que pertenece al ácido acético con un tiempo de 0.732 minutos, el pico 1.32 que corresponde a alcohol isoamilico con un tiempo de 1.351 minutos, estos últimos son los reactivos que no reaccionaron. Finalmente el pico 5.11 corresponde al acetato de isoamilo formado con un tiempo de 5.2 minutos.

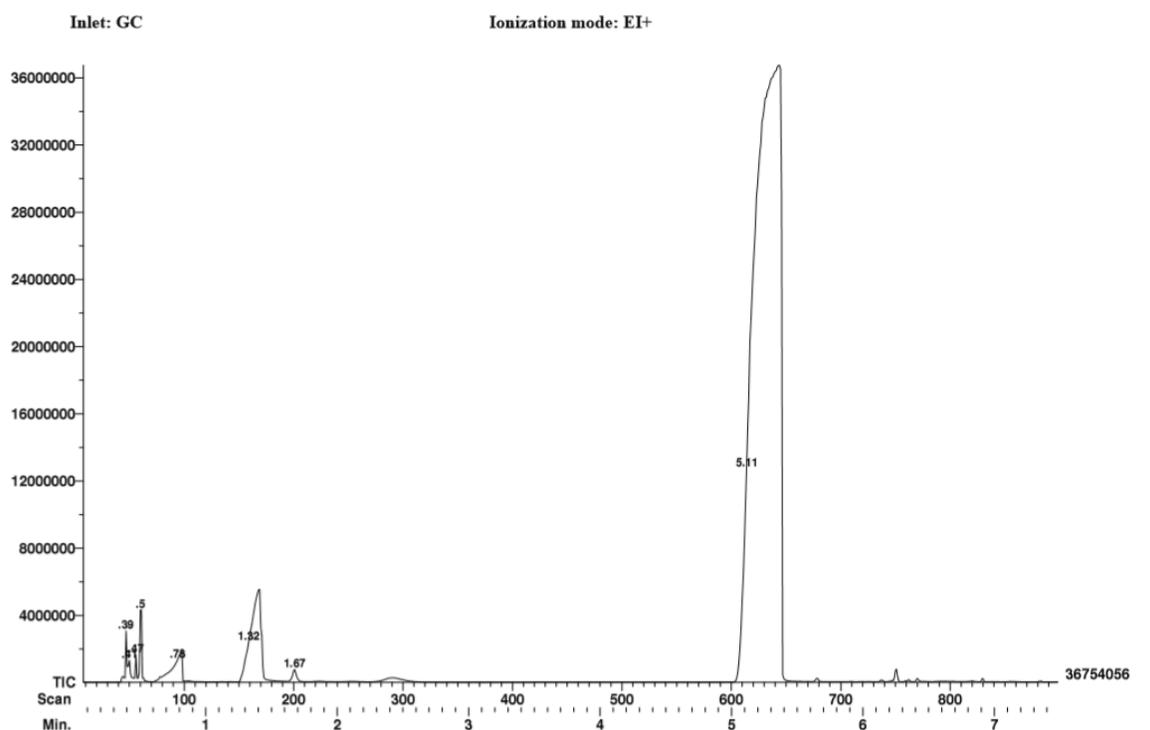


Figura 15. Cromatograma obtenido de la reacción de síntesis del acetato de isoamilo

A continuación se presentan las Figuras 16-18 donde se muestra el espectro de masa de cada especie presente en la muestra de reacción, así como su estructura molecular presente.



En la Figura 16 se puede apreciar el pico 15 que corresponde al radical metilo, para el pico 29 pertenece al radical etilo, así mismo para el pico 43 corresponde al radical propilo y para el pico 60 concierne al ácido acético.

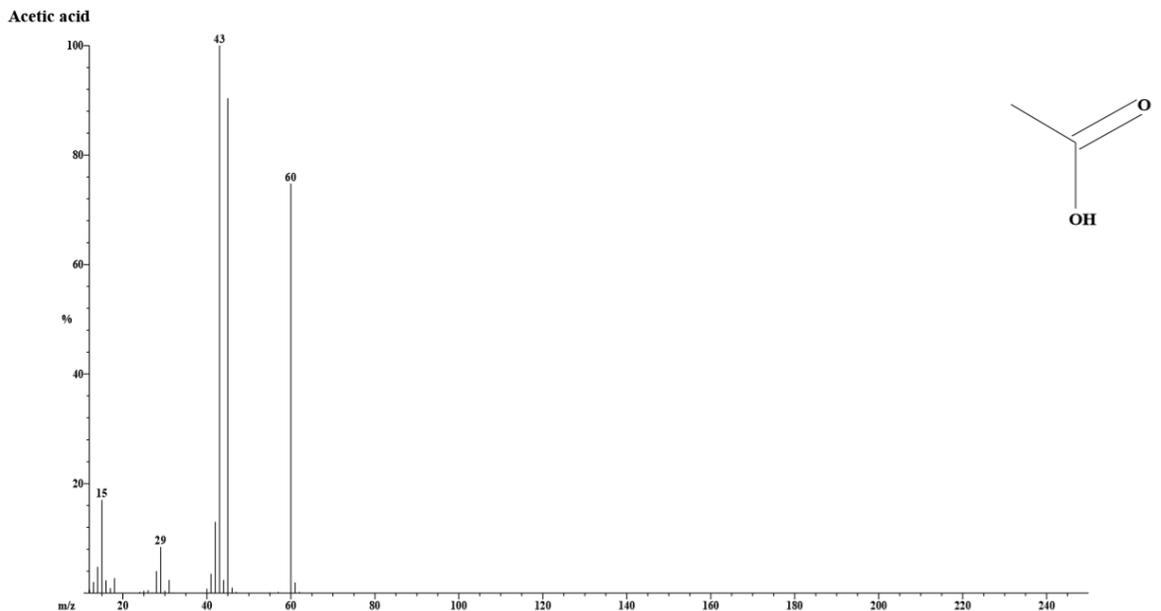


Figura 16. Espectro de masa del ácido acético

Para la Figura 17 se observa que el pico 15 corresponde al radical metilo, para el pico 45 concierne al acetato de etilo, el pico 55 pertenece al alcohol isoamílico y por último el pico 70 correspondiente a una cetona esta probablemente sea una impureza de la muestra.

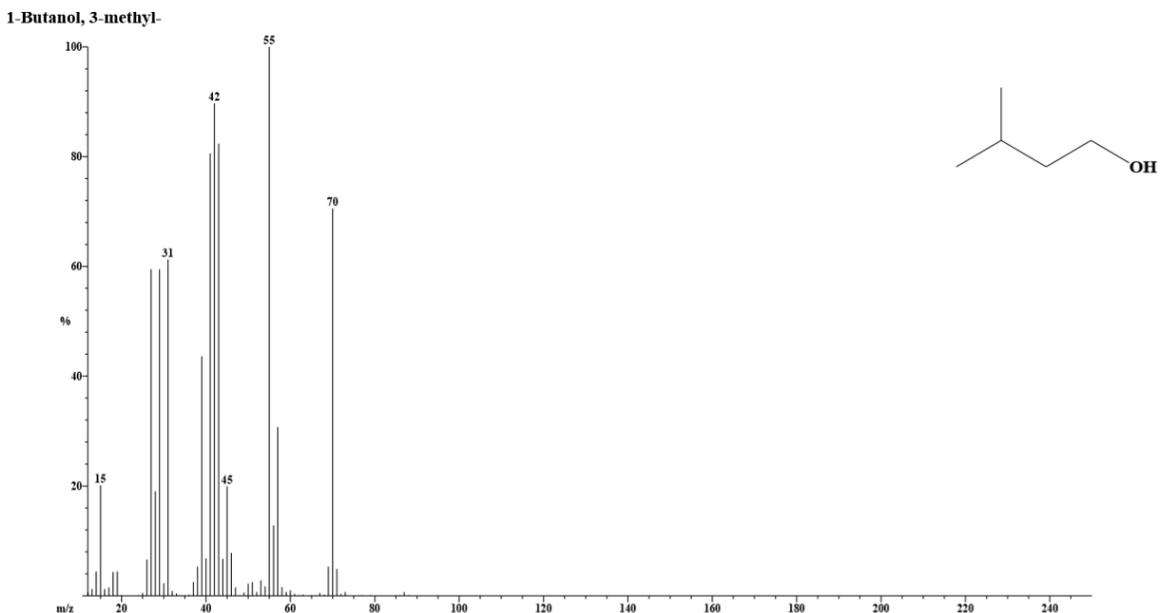
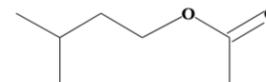
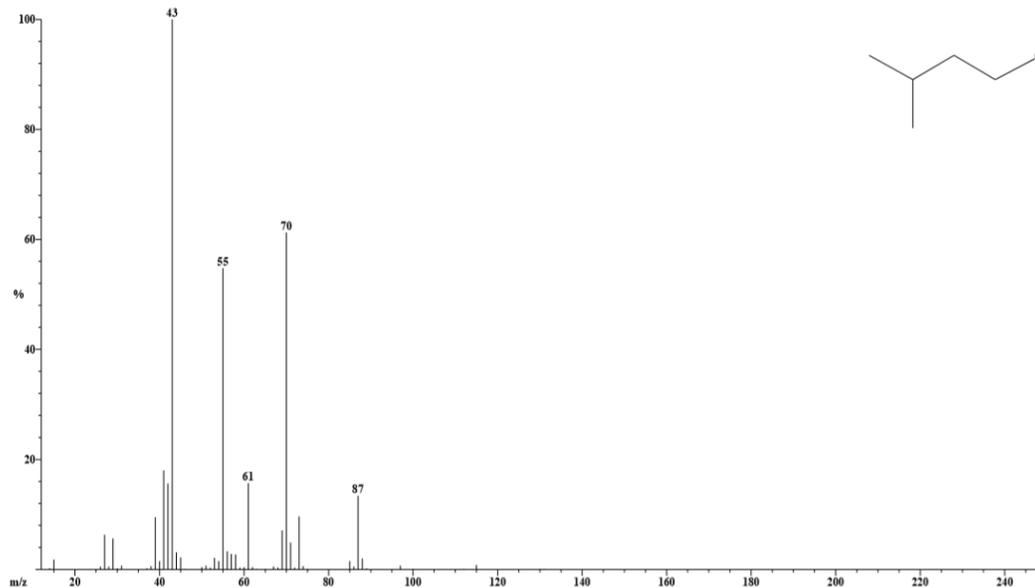


Figura 17. Espectro de masa del alcohol isoamílico



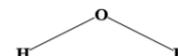
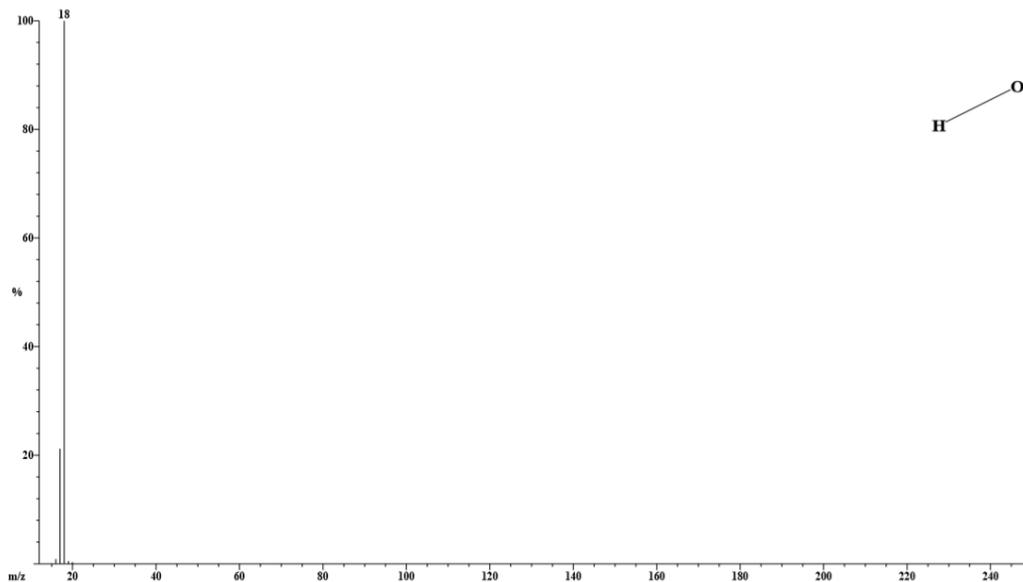
Respecto a la Figura 18 el pico 70 perteneciente a la cetona esta como una posible impureza de la muestra y el pico 87 corresponde a un éster carboxílico que es el acetato de isoamilo.

1-Butanol, 3-methyl-, acetate

**Figura 18.** Espectro de masa del acetato de isoamilo

En la Figura 19 el pico 18 corresponde a la molécula de agua.

Water

**Figura 19.** Espectro de masa del agua



Se utilizó una disolución de Hidróxido de Sodio valorado, para la estandarización del Hidróxido de Potasio se realizó una valoración ácido-base, con Biftalato de Potasio (*Patrón Primario*). La concentración promedio después de la valoración fue de 0.4296 N, con un coeficiente de variación de 0.1366.

Se prepararon cuatro soluciones del patrón primario (biftalato de potasio), para la valoración del hidróxido de sodio como se aprecia en la Tabla 10.

Tabla 10. Concentración de la disolución de hidróxido de sodio

Lote de disolución	Concentración del Biftalato de Potasio (Normalidad)	Volumen consumido de Biftalato de Potasio (mL)	Volumen de la muestra de Hidróxido de Sodio (mL)	Concentración de Hidróxido de Sodio (Normalidad)
1	0.40062	0.40	0.5	0.3204
1	0.40062	0.45	0.5	0.3606
2	0.3994	0.60	0.5	0.4792
2	0.3994	0.60	0.5	0.4792
3	0.3995	0.60	0.5	0.4794
3	0.3995	0.60	0.5	0.4794
4	0.3996	0.50	0.5	0.3996
4	0.3996	0.55	0.5	0.4395

Elaboración propia

Para conocer la concentración de ácido acético presente en el matraz a diferentes tiempos (apartado 3.2), se utilizó el método de análisis volumétrico, para esto es indispensable conocer la concentración expresada en Normalidad del ácido acético.

Normalidad (N):

$$Normalidad = \frac{g \text{ de soluto}}{\frac{Masa Molecular / N^{\circ} \text{ de Hidrogenos}}{Litros de Disolución}} \quad 3.1$$

Utilizando la ecuación de dilución:

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2 \quad 3.2$$

Donde:

N_1 es la normalidad de la muestra obtenida del reactor, V_1 es el volumen de la muestra que se agregó al matraz Erlenmeyer (apartado 3.1.4), N_2 es la normalidad de la disolución preparada de NaOH y V_2 es el volumen gastado de la disolución que está dentro de la bureta.

Despejando la $Normalidad_1$ de la ecuación 3.2.

$$N_1 = \frac{N_2 * V_2}{V_1} \quad 3.3$$



Las Tablas 11 y 12 muestran un estimado de la cantidad de ácido acético que se encuentra dentro del matraz bajo las condiciones de síntesis (apartado 3.1). La concentración del ácido acético se obtuvo mediante la ecuación 3.3.

4.3 RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL ÁCIDO ACÉTICO EN EL SISTEMA DE SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO

Tabla 11. Concentración final de ácido acético presente en la síntesis del acetato de n-butilo

Muestra	Concentración del NaOH (Normalidad)	Volumen consumido de NaOH (mL)	Volumen de la muestra tomada del matraz (mL)	Concentración del ácido acético (Normalidad)
1	0.4296	1.20	0.5	1.031
2	0.4296	1.25	0.5	1.074
3	0.4296	1.25	0.5	1.074
4	0.4296	1.25	0.5	1.074

Elaboración propia

Conversión del ácido acético:

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.045 = 6.66 N$ o 6.66 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = $1.0632 N$

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.66 - 1.0632}{6.66} * 100 = 84.036$$

4.4 RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL ÁCIDO ACÉTICO EN EL SISTEMA DE SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO

Tabla 12. Concentración final de ácido acético presente en la síntesis del acetato de isoamilo

Muestra	Concentración del NaOH (Normalidad)	Volumen consumido de NaOH (mL)	Volumen de la muestra de síntesis del éster (mL)	Concentración del ácido acético (Normalidad)
1	0.4296	1.35	0.5	1.1592
2	0.4296	1.35	0.5	1.1592
3	0.4296	1.35	0.5	1.1592
4	0.4296	1.35	0.5	1.1592

Elaboración propia

Conversión del ácido acético:

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.05 = 6.0 N$ o 6.0 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = $1.1592 N$



$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.0 - 1.1592}{6.0} * 100 = 80.68$$

Para fines didácticos a continuación se muestra una parte de los resultados obtenidos de la valoración para poder neutralizar la cantidad de ácido acético presente en las muestras obtenidas del matraz de tres bocas a diferentes tiempos y temperaturas, cada muestra fue analizada tres veces para evitar un error de sensibilidad a la hora de valorar la mezcla.

Este volumen utilizado o consumido de la disolución de NaOH permite estimar la concentración de ácido acético que se encuentra sin reaccionar con el alcohol (n-butílico o isoamílico) mediante la ecuación 3.3, para determinar la cantidad de ácido acético que se encuentra dentro del matraz asumiendo que el ácido está distribuido uniformemente dentro del reactor (*mezclado perfecto; criterio de un reactor tipo bach o reactor de tanque agitado continuo*).

4.5 RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO E ISOAMILO

Valoración del ácido acético presente en la reacción de acetato de n-butilo con hidróxido de sodio.

Tabla 13. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 70°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq./litro)	Gramos de ácido acético dentro del matraz
0	0.5	6.8	5.8426	5.8426	15.7880
	0.5	6.8	5.8426		
	0.5	6.8	5.8426		
1	0.5	4.05	3.4798	3.4654	9.3644
	0.5	4.05	3.4798		
	0.5	4	3.4368		
2	0.5	3.5	3.0072	3.0788	8.3196
	0.5	3.65	3.1361		
	0.5	3.6	3.0931		
3	0.5	2.9	2.4917	2.5203	6.8105
	0.5	3	2.5776		
	0.5	2.9	2.4917		
4	0.5	2.7	2.3198	2.3342	6.3074
	0.5	2.7	2.3198		
	0.5	2.75	2.3628		



5	0.5	2.55	2.1910	2.1623	5.8431
	0.5	2.5	2.1480		
	0.5	2.5	2.1480		
6	0.5	2.45	2.1050	2.0764	5.8431
	0.5	2.4	2.0621		
	0.5	2.4	2.0621		
7	0.5	2.35	2.0191	2.0478	5.5335
	0.5	2.4	2.0621		
	0.5	2.4	2.0621		
8	0.5	2.35	2.0191	2.0191	5.4561
	0.5	2.35	2.0191		
	0.5	2.35	2.0191		

Elaboración propia

Tabla 14. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 100°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al Matraz Erlenmeyer (mL).	Volumen gastado de la disolución NaOH (mL).	Normalidad ₁ de la muestra (N° de eq/Litro).	Normalidad ₁ promedio de la muestra (N° de eq/Litro).	Gramos de ácido acético dentro del matraz
0	0.5	5.75	5.8426	5.8426	15.7881
	0.5	5.75	5.8426		
	0.5	5.75	5.8426		
1	0.5	2.50	2.2339	2.1766	5.8818
	0.5	2.40	2.1480		
	0.5	2.50	2.1480		
2	0.5	2.25	2.0621	2.0334	5.4949
	0.5	2.25	1.9762		
	0.5	2.20	2.0621		
3	0.5	2.20	2.0191	2.0191	5.4562
	0.5	2.20	2.0191		
	0.5	2.20	2.0191		
4	0.5	2.15	1.9762	1.9762	5.3401
	0.5	2.15	1.9762		
	0.5	2.15	1.9762		
5	0.5	2.10	1.8043	1.8473	4.9918
	0.5	2.15	1.8473		
	0.5	2.15	1.8902		
6	0.5	2.10	1.7614	1.7757	4.7983
	0.5	2.05	1.7614		
	0.5	2.05	1.8043		
7	0.5	2.05	1.7184	1.7327	4.6822
	0.5	2.05	1.7184		
	0.5	2.05	1.7614		
8	0.5	2.0	1.6754	1.6754	4.5275
	0.5	2.0	1.6754		
	0.5	2.0	1.6754		

Elaboración propia



Al igual que en el caso del acetato de n-butilo se busca conocer la concentración del ácido acético sin reaccionar con el alcohol isoamilico mediante una neutralización con la disolución de NaOH.

Tabla 15. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para acetato de Isoamilo a 70°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq./litro)	Gramos de ácido acético dentro del matraz
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	14.8336
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	3.7	3.1790	3.1790	9.5451
	0.5	3.7	3.1790		
	0.5	3.7	3.1790		
2	0.5	2.9	2.4916	2.5346	7.6103
	0.5	2.95	2.5346		
	0.5	3	2.5776		
3	0.5	2.5	2.148	2.1909	6.5784
	0.5	2.55	2.1909		
	0.5	2.6	2.2339		
4	0.5	2.5	2.148	2.1336	6.4064
	0.5	2.45	2.1050		
	0.5	2.5	2.148		
5	0.5	2.5	2.148	2.1336	6.4064
	0.5	2.5	2.148		
	0.5	2.45	2.1050		
6	0.5	2.45	2.1050	2.1050	6.3204
	0.5	2.45	2.1050		
	0.5	2.45	2.1050		
7	0.5	2.45	2.1050	2.076	6.2344
	0.5	2.4	2.0620		
	0.5	2.4	2.0620		
8	0.5	2.4	2.0620	2.0477	6.1484
	0.5	2.35	2.0191		
	0.5	2.4	2.0620		

Elaboración propia



Tabla 16. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de Isoamilo a 100°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro)	Gramos de ácido acético dentro del matraz
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	14.8336
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	2.5	2.148	2.1193	6.3634
	0.5	2.4	2.0620		
	0.5	2.5	2.148		
2	0.5	2.25	1.9332	1.9188	5.7614
	0.5	2.25	1.9332		
	0.5	2.2	1.8902		
3	0.5	2.2	1.8902	1.8902	5.6754
	0.5	2.2	1.8902		
	0.5	2.2	1.8902		
4	0.5	2.15	1.8472	1.8472	5.5465
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
5	0.5	2.1	1.8043	1.8329	5.5035
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
6	0.5	2.1	1.8043	1.7756	5.3315
	0.5	2.05	1.7613		
	0.5	2.05	1.7613		
7	0.5	2.05	1.7613	1.7613	5.2885
	0.5	2.05	1.7613		
	0.5	2.05	1.7613		
8	0.5	2	1.7184	1.7184	5.1595
	0.5	2	1.7184		
	0.5	2	1.7184		

Elaboración propia

En el Anexo I se encuentran los resultados del análisis por el método volumétrico de las reacciones de síntesis del acetato de n-butilo e isoamilo.

Con base en los resultados de concentración de ácido acético que se exponen en las Tablas 35-38 y 42-45 lo siguiente es el cálculo de la concentración de ambos ésteres.



Para esto es importante saber que la normalidad del ácido acético se puede expresar de la misma manera en molaridad debido a que el ácido acético es un ácido monoprotico (N° de H⁺ es 1).

Cabe mencionar que los resultados obtenidos del seguimiento de la cinética de reacción a diferentes temperaturas muestran que a pesar de que se trató de controlar lo mejor posible la temperatura de reacción, los sistemas calentados a 70, 80, 90 y 100 °C, si presentan una variación de concentración al tomar la muestra 0 (muestra a los 0 minutos de avance de reacción), se observa que conforme aumenta la temperatura, la cantidad de ácido acético presente en el matraz disminuye independientemente de haber o no añadido el catalizador.

Cuando se toman la muestra 0 para las reacciones llevadas a la temperatura de 90 y 100 °C la cantidad de ácido acético presente en el matraz era mucho menor que a las temperaturas de 70 y 80 °C; por lo que su concentración inicial cuantificada por volumetría varía de un sistema a otro, lo que genera resultados muy por debajo de los resultados teóricos y obtenidos mediante la simulación.

Para esto se propone considerar la concentración inicial 0 del experimento de 70 °C como concentración base para el cálculo de las concentraciones de los demás experimentos, debido a que a esta temperatura el consumo del ácido acético es menor en comparación de los sistemas de 80, 90 y 100°C, y la concentración de la muestra 0 se aproxima a la composición real del sistema cuando aún no presenta algún tipo de avance de reacción o de consumo de ácido.

Cálculo de la composición presente en la mezcla de reacción en la síntesis del acetato de n-butilo

Para obtener la masa en mol solo se divide el peso en gramos del ácido acético entre el peso molar de ácido acético que es 60.05g/mol.

Los gramos de ácido acético se obtienen de las Tablas 13 y 14.

Ejemplo:

Los mol de ácido acético presentes en el matraz a los 0 minutos con temperatura aproximada a 70°C, se calcula a partir de la muestra 0. Se sabe que el peso de ácido en la muestra 0 es de 15.7880 g por lo tanto.

$$\text{Mol de Ac, acético} = \frac{15.7880 \text{ g}}{60.05 \text{ g/mol}} = 0.2629 \text{ mol}$$

En la Tabla 17 se muestra la concentración molar de ácido acético en el matraz, la cual se calcula dividiendo el número de moles de ácido acético presentes en el matraz entre el volumen total de la mezcla de reacción la cual para este caso es 0.045 litros.



Ejemplo:

La concentración de ácido acético en el matraz a los 30 minutos con una temperatura aproximada a 70°C, está dada por la muestra 2. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay 0.1385 mol de ácido acético y que el volumen de la reacción es 0.045 litros. Por lo tanto.

$$\text{Concentración de Ac. acético} = \frac{0.1385 \text{ mol}}{0.045 \text{ litros}} = 3.0787 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para calcular la concentración de alcohol n-butílico presente en el matraz, se debe recordar que la reacción se planteó bajo condiciones estequiométricas, para calcular esta concentración de acuerdo con el Esquema 10, se puede decir que por cada mol de ácido se requiere una mol de alcohol.

Ejemplo:

La concentración de ácido acético en el matraz a los 30 minutos con una temperatura aproximada a 70°C, está dada por la muestra 2. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay una concentración de 3.0787 mol/litro de ácido acético. Por lo tanto.

$$3.0787 \frac{\text{mol de ácido}}{\text{litro}} * \left(\frac{1 \text{ mol de nbutanol}}{1 \text{ mol de ácido}} \right) = 3.0787 \frac{\text{mol de nbutanol}}{\text{litro}}$$

Para estimar la concentración del éster o del agua formada dentro del matraz, se puede decir que es la diferencia de la concentración inicial de ácido añadida al reactor menos la concentración de ácido acético determinada por el método volumétrico al tiempo "t" de la muestra "M".

Ejemplo:

La concentración de acetato de n-butilo en el matraz a los 30 minutos con una temperatura aproximada a 70°C, está dada por la muestra 2. Para el tiempo 0 se sabe que en el matraz hay una concentración inicial de 5.8426 mol/litro de ácido acético, una vez transcurrido el tiempo de 30 minutos la composición de ácido dentro del matraz disminuyó a 3.0788 mol/litro. Por lo tanto.

$$\text{Concentración de acetato de nbutilo} = 5.8426 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 3.0788 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2.7638 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para todos los cálculos se consideró que el volumen de la mezcla de reacción es constante y no se consideraron el volumen del catalizador.



Se han mostrado los cálculos necesarios para obtener los datos reportados en las Tablas 17-20, se considera innecesario repetir el procedimiento para los reportes de las siguientes reacciones por lo tanto los cálculos se generalizaran.

Tabla 17. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de n-butilo a 70 °C

Tiempo (minutos)	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	5.8426	5.8426	0	0	70
15	3.4654	3.4654	2.3771	2.3771	72
30	3.0788	3.0788	2.7638	2.7638	69
45	2.5203	2.5203	3.3222	3.3222	67
60	2.3342	2.3342	3.5084	3.5084	67
75	2.1623	2.1623	3.6802	3.6802	69
90	2.1623	2.1623	3.6802	3.6802	69
105	2.0478	2.0478	3.7948	3.7948	70
120	2.0191	2.0191	3.8234	3.8234	70

Elaboración propia

Tabla 18. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de n-butilo a 80 °C

Muestra	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	5.8426	5.8426	0.0000	0.0000	86
15	2.6492	2.6492	3.1934	3.1934	82
30	2.3485	2.3485	3.4941	3.4941	80
45	2.2482	2.2482	3.5943	3.5943	81
60	2.2339	2.2339	3.6086	3.6086	81
75	2.1766	2.1766	3.6659	3.6659	81
90	2.1623	2.1623	3.6802	3.6802	81
105	2.0478	2.0478	3.7948	3.7948	81
120	1.9905	1.9905	3.8521	3.8521	81

Elaboración propia

Tabla 19. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de n-butilo a 90 °C

Muestra	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	5.8426	5.8426	0.0000	0.0000	87



15	2.5060	2.5060	3.3366	3.3366	90
30	2.2912	2.2912	3.5514	3.5514	90
45	2.1623	2.1623	3.6802	3.6802	90
60	2.0621	2.0621	3.7805	3.7805	92
75	1.9905	1.9905	3.8521	3.8521	92
90	1.9189	1.9189	3.9237	3.9237	92
105	1.8616	1.8616	3.9810	3.9810	92
120	1.8043	1.8043	4.0382	4.0382	92

Elaboración propia

Tabla 20. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de n-butilo a 100 °C

Tiempo (minutos)	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	5.8426	5.8426	0.	0	100
15	2.1766	2.1766	3.6659	3.6659	95
30	2.0334	2.0334	3.8091	3.8091	95
45	2.0191	2.0191	3.8234	3.8234	95
60	1.9762	1.9762	3.8664	3.8664	95
75	1.8473	1.8473	3.9953	3.9953	95
90	1.7757	1.7757	4.0669	4.0669	95
105	1.7327	1.7327	4.1098	4.1098	98
120	1.6754	1.6754	4.1671	4.1671	98

Elaboración propia

4.5.1 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA EL ACETATO DE N-BUTILO

Para calcular la constante directa de velocidad de reacción en la formación de acetato de n-butilo se utiliza la ecuación 2.19. Los términos (α , β , γ), corresponden (apartado 2.7.4) a:

$$\alpha = C_{A_0} C_{B_0}; \beta = -(C_{A_0} + C_{B_0}); \gamma = 1 - \frac{1}{k_{eq}}$$

Donde:

C_{A_0} = concentración inicial de ácido acético en el tiempo cero de la reacción.

C_{B_0} = concentración inicial de alcohol n-butílico en el tiempo cero de la reacción.

k_{eq} = constante de equilibrio de la reacción. Este valor fue obtenido mediante el método UNIQUAC reportado en [7 y 47].

C_c = concentración de acetato de n-butilo formado al tiempo "t" de la muestra "M".

$C_{A_0} = 6.66$ mol/litro



$$C_{Bo} = 6.66 \text{ mol/litro}$$

$$k_{eq} = 4.2$$

Ejemplo:

La constante de velocidad de reacción directa (k_1) para la formación de acetato de n-butilo a los 60 minutos con una temperatura aproximada a 100°C, está dada por la muestra 4. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay 3.8664 mol/litro de acetato de n-butilo (Tabla 20). Por lo tanto.

Aplicando la ecuación 2.19.

$$k_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) \left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_C}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_C}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1} \right] \left(\frac{1}{t} \right) \quad 2.19$$

Sustituyendo los valores:

$$k_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{(-13.333)^2 - 4(44.44 * 0.7619)}} \right) \left[\ln \frac{\left(\frac{2 * 0.7619 * 3.8664}{-13.33 - \sqrt{(-13.33)^2 - 4(44.44 * 0.7619)}} \right) + 1}{\left(\frac{2 * 0.7619 * 3.8664}{-13.33 + \sqrt{(-13.33)^2 - 4(44.44 * 0.7619)}} \right) + 1} \right] \left(\frac{1}{60} \right)$$

$$k_1 = 0.004119 \frac{\text{mol}}{\text{litro} * \text{min}}$$

En la Tabla 21 se presenta el valor de las constantes de reacción obtenidas al sustituir las concentraciones de las Tablas 17 a la 20 en la ecuación 2.19.

Tabla 21. Constantes de velocidad de reacción para la formación de acetato de n-butilo a diferentes temperaturas.

Tiempo (minutos)	K_1 de 70°C	K_1 de 80°C	K_1 de 90°C	K_1 de 100°C
0	---	---	---	---
15	0.00568	0.00990	0.01096	0.01408
30	0.00369	0.00615	0.00643	0.00795
45	0.00361	0.00443	0.00475	0.00537
60	0.00311	0.00336	0.00388	0.00419
75	0.00285	0.00282	0.00331	0.00380
90	0.00237	0.00237	0.00295	0.00343



105	0.00224	0.00224	0.00268	0.00309
120	0.00201	0.00207	0.00249	0.00291

Elaboración propia

Se generaliza el cálculo de la constante de velocidad de reacción mediante un ejemplo, este proceso se aplicó a todas las demás temperaturas.

4.5.2 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE FORMACIÓN DE ACETATO DE N-BUTILO

Para comprobar la dependencia de las constantes cinéticas encontradas en las reacciones con respecto a la temperatura a la que se llevaron a cabo se utilizará la ecuación de Arrhenius citada en la sección 2.7.2.1 en la ecuación 2.8.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 2.8$$

Para encontrar el factor preexponencial y la energía de activación de la ecuación de Arrhenius es necesario utilizar dicha ecuación en su forma logarítmica representada anteriormente en la ecuación 2.8.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

La ecuación anterior describe una recta donde $Y = \ln k$, $x = 1/T$ y la ordenada al origen $b = \ln A$. Por lo tanto para obtener la energía de activación E_a y el factor preexponencial A se tiene que elaborar una gráfica del logaritmo natural de la constante cinética contra el inverso de la temperatura expresada en kelvin. Las unidades de la energía de activación están expresadas en J/mol y las unidades del factor preexponencial estarán dadas por el inverso de las unidades de la concentración entre las unidades de tiempo (*litro/mol minuto*).

La Tabla 22 expone datos característicos de las reacciones correspondientes a la formación de acetato de n-butilo; muestra la temperatura de reacción en °C, el inverso de la temperatura de reacción expresada en kelvin, los valores promedio de las constantes cinéticas obtenidas en la sección 4.6.1 y el valor del logaritmo natural de dichas constantes.

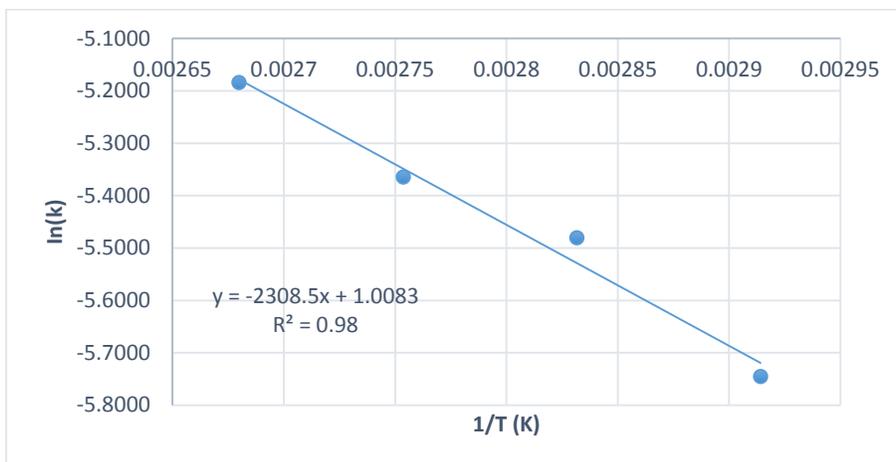
Tabla 22. Relación de las constantes de velocidad de reacción para el acetato de n-butilo con respecto a la temperatura.

Temperatura (°C)	k_1 promedio:	1 / T (Kelvin)	ln(k)
70	0.003197	0.0029141	-5.7453
80	0.004168	0.0028316	-5.4803
90	0.004679	0.0027536	-5.3646
100	0.005604	0.0026798	-5.1843

Elaboración propia



Con los datos de la Tabla 22 y de la ecuación 2.8 se obtuvo la Gráfica 1, la cual se hizo utilizando la columna del inverso de la temperatura en el eje X y la columna del logaritmo natural de la constante cinética de reacción en el eje Y.



Gráfica 1. Determinación de los parámetros de Arrhenius para el acetato de n-butilo

La ecuación que describe el comportamiento de los datos de la Gráfica 1 es:
 $y = -2308.5x + 1.0083$ cuyo valor de correlación es $R^2 = 0.98$.

El valor de la pendiente es $m = -2308.5$, por lo tanto $-E_a/R = 2308.5 K$ donde R es la constante universal de los gases ideales expresada como $R = 8.3144 J/mol K$.

Despejando obtenemos el valor de la energía de activación.

$$E_a = (2308.5 K) * (8.3144 J/mol K) = 19193.7924 J/mol$$

Mientras que la ordenada al origen $b = 1.0083$ representa el logaritmo natural del factor preexponencial por lo tanto $\ln A = 1.0083$.

$$A = e^{1.0083} = 2.7409 \text{ litro/mol min}$$

Calculo de la composición presente en la mezcla de reacción en la síntesis del acetato de isomilo

Para obtener la masa en mol solo se divide el peso en gramos del ácido acético entre el peso molar de ácido acético que es 60.05g/mol.

Los gramos de ácido acético se obtienen de las Tablas 15 - 16.

Ejemplo:

Los mol de ácido acético presentes en el matraz a los 75 minutos con temperatura aproximada a 70°C, se calcula a partir de la muestra 5. Se sabe que el peso de ácido en la muestra 5 es de 6.4064 g por lo tanto.



$$\text{Mol de Ac, acético} = \frac{6.4064 \text{ g}}{60.05 \text{ g/mol}} = 0.1066 \text{ mol}$$

En la Tabla 23 se muestra la concentración molar de ácido acético en el matraz, la cual se calcula dividiendo el número de moles de ácido acético presentes en el matraz entre el volumen total de la mezcla de reacción la cual para este caso es 0.05 litros.

Ejemplo:

La concentración de ácido acético en el matraz a los 60 minutos con una temperatura aproximada a 100°C, está dada por la muestra 4. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay 0.0923 mol de ácido acético y que el volumen de la reacción es 0.05 litros. Por lo tanto.

$$\text{Concentración de Ac. acético} = \frac{0.0923 \text{ mol}}{0.05 \text{ litros}} = 1.8472 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para calcular la concentración de alcohol isoamilico presente en el matraz, se debe recordar que la reacción se planteó bajo condiciones estequiométricas, para calcular esta concentración de acuerdo con el Esquema 11, se puede decir que por cada mol de ácido se requiere una mol de alcohol.

Ejemplo:

La concentración de ácido acético en el matraz a los 45 minutos con una temperatura aproximada a 70°C, está dada por la muestra 3. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay una concentración de 2.1909 mol/litro de ácido acético. Por lo tanto.

$$2.1909 \frac{\text{mol de ácido}}{\text{litro}} * \left(\frac{1 \text{ mol de isopentanol}}{1 \text{ mol de ácido}} \right) = 2.1909 \frac{\text{mol de isopentanol}}{\text{litro}}$$

Para estimar la concentración del éster o del agua formada dentro del matraz, se puede decir que es la diferencia de la concentración inicial de ácido añadida al reactor menos la concentración de ácido acético determinada por el método volumétrico al tiempo "t" de la muestra "M".

Ejemplo:

La concentración de acetato de isoamilo en el matraz a los 45 minutos con una temperatura aproximada a 70°C, está dada por la muestra 3. Para el tiempo 0 se sabe que en el matraz hay una concentración inicial de 4.9404 mol/litro de ácido acético, una vez transcurrido el tiempo de 45 minutos la composición de ácido dentro del matraz disminuyo a 2.1909 mol/litro. Por lo tanto.



$$\text{Concentración de acetato de isoamilo} = 4.9404 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 2.1909 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2.7495 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para todos los cálculos se consideró que el volumen de la mezcla de reacción es constante y no se consideraron el volumen del catalizador.

Se han mostrado los cálculos necesarios para obtener los datos reportados en las Tablas 23 a la 26, se considera innecesario repetir el procedimiento para los reportes de las siguientes reacciones por lo tanto los cálculos se generalizaran.

Tabla 23. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de isoamilo a 70 °C.

Muestra	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	4.9404	4.9404	0	0	72
15	3.1790	3.1790	1.7613	1.7613	70
30	2.5346	2.5346	2.4057	2.4057	68
45	2.1909	2.1909	2.7494	2.7494	68
60	2.1336	2.1336	2.8067	2.8067	68
75	2.1336	2.1336	2.8067	2.8067	69
90	2.1050	2.1050	2.8353	2.8353	70
105	2.0764	2.0764	2.864	2.864	70
120	2.0477	2.0477	2.8926	2.8926	70

Elaboración propia

Tabla 24. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de isoamilo a 80 °C

Muestra	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	4.9404	4.9404	0	0	78
15	2.9642	2.9642	1.9761	1.9761	80
30	2.1909	2.1909	2.7494	2.7494	80
45	1.9618	1.9618	2.9785	2.9785	81
60	1.9188	1.9188	3.0215	3.0215	81
75	1.8759	1.8759	3.0644	3.0644	82
90	1.8472	1.8472	3.0931	3.0931	80
105	1.8472	1.8472	3.0931	3.0931	80
120	1.8043	1.8043	3.1360	3.1360	79

Elaboración propia



Tabla 25. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de isoamilo a 90 °C

Muestra	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	4.9404	4.9404	0	0	93
15	2.2625	2.2625	2.6778	2.6778	91
30	2.1623	2.1623	2.7780	2.7780	90
45	1.9475	1.9475	2.9928	2.9928	90
60	1.9045	1.9045	3.0358	3.0358	89
75	1.8186	1.8186	3.1217	3.1217	92
90	1.8329	1.8329	3.1074	3.1074	92
105	1.8043	1.8043	3.1360	3.1360	91
120	1.8043	1.8043	3.1360	3.1360	91

Elaboración propia

Tabla 26. Concentración de los compuestos presentes en la mezcla de reacción para la formación de acetato de isoamilo a 100 °C

Tiempo	Ácido Acético (mol/litro)	Alcohol (mol/litro)	Acetato (mol/litro)	Agua (mol/litro)	Temperatura dentro del matraz (°C)
0	4.9404	4.9404	0	0	100
15	2.1193	2.1193	2.8210	2.8210	95
30	1.9188	1.9188	3.0215	3.0215	95
45	1.8902	1.8902	3.0501	3.0501	95
60	1.8472	1.8472	3.0931	3.0931	95
75	1.8329	1.8329	3.1074	3.1074	95
90	1.7756	1.7756	3.1647	3.1647	95
105	1.7613	1.7613	3.1790	3.1790	95
120	1.7184	1.7184	3.222	3.222	98

Elaboración propia

4.5.3 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA EL ACETATO DE ISOAMILO

Para calcular la constante directa de velocidad de reacción en la formación de acetato de isoamilo se utiliza la ecuación 2.19. Los términos (α , β , γ), corresponden (apartado 2.7.4) a:

$$\alpha = C_{A_0} C_{B_0}; \beta = -(C_{A_0} + C_{B_0}); \gamma = 1 - \frac{1}{k_{eq}}$$

Donde:

C_{A_0} = concentración inicial de ácido acético en el tiempo cero de la reacción.

C_{B_0} = concentración inicial de alcohol isoamilico en el tiempo cero de la reacción.



k_{eq} = constante de equilibrio de la reacción. Este valor fue obtenido mediante el método UNIQUAC reportado en [38 y 48].

C_c = concentración de acetato de isoamilo formado al tiempo “t” de la muestra “M”.

C_{A0} = 6.0 mol/litro

C_{B0} = 6.0 mol/litro

k_{eq} = 5.0

Ejemplo:

La constante de velocidad de reacción directa (k_1) para la formación de acetato de isoamilo a los 30 minutos con una temperatura aproximada a 100°C, está dada por la muestra 2. Para este tiempo se sabe que en el matraz hay 3.0215 mol/litro de acetato de isoamilo formado (Tabla 26). Por lo tanto.

Aplicando la ecuación 2.19.

$$k_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) \left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}} \right) + 1} \right] \left(\frac{1}{t} \right) \quad 2.19$$

Sustituyendo los valores:

$$k_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{(-12)^2 - 4(36 * 0.8)}} \right) \left[\ln \frac{\left(\frac{2 * 0.8 * 3.0215}{-12 - \sqrt{(-12)^2 - 4(36 * 0.8)}} \right) + 1}{\left(\frac{2 * 0.7619 * 3.0215}{-12 + \sqrt{(-12)^2 - 4(36 * 0.8)}} \right) + 1} \right] \left(\frac{1}{30} \right)$$

$$k_1 = 0.00607 \frac{\text{mol}}{\text{litro} * \text{min}}$$

En la Tabla 27 se presenta el valor de las constantes de reacción obtenidas al sustituir las concentraciones de las Tablas 23 - 26 en la ecuación 2.19.

Tabla 27. Constantes de velocidad de reacción para la formación de acetato de isoamilo a diferentes temperaturas.

Tiempo (minutos)	K_1 de 100 °C	K_1 de 80 °C	K_1 de 90 °C	K_1 de 100 °C
0	----	----	---	---
15	0.00467	0.00554	0.00937	0.0104
30	0.00383	0.00494	0.00505	0.00607
45	0.00329	0.00391	0.00396	0.00414



60	0.002580	0.00303	0.00307	0.00321
75	0.00206	0.00251	0.00263	0.00260
90	0.00175	0.00214	0.00216	0.00227
105	0.00153	0.00183	0.00190	0.00196
120	0.00137	0.00166	0.00166	0.00178

Elaboración propia

4.5.4 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE FORMACIÓN DE ACETATO DE ISOAMILO

Para comprobar la dependencia de las constantes cinéticas encontradas en las reacciones con respecto a la temperatura a la que se llevaron a cabo se utilizará la ecuación de Arrhenius citada en la sección 2.8.2.1 en la ecuación 2.8.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 2.8$$

Para encontrar el factor preexponencial y la energía de activación de la ecuación de Arrhenius es necesario utilizar dicha ecuación en su forma logarítmica representada anteriormente en la ecuación 2.8.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

La ecuación anterior describe una recta donde $Y = \ln k$, $x = 1/T$ y la ordenada al origen $b = \ln A$. Por lo tanto para obtener la energía de activación E_a y el factor preexponencial A se tiene que elaborar una gráfica del logaritmo natural de la constante cinética contra el inverso de la temperatura expresada en kelvin. Las unidades de la energía de activación están expresadas en J/mol y las unidades del factor preexponencial estarán dadas por el inverso de las unidades de la concentración entre las unidades de tiempo (litro/mol minuto).

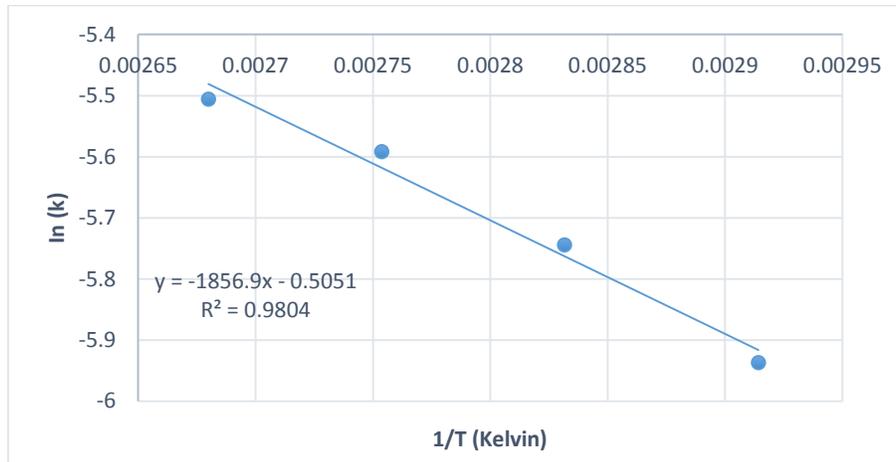
La Tabla 28 expone datos característicos de las reacciones correspondientes a la formación de acetato de isoamilo; muestra la temperatura de reacción en °C, el inverso de la temperatura de reacción expresada en kelvin, los valores promedio de las constantes cinéticas obtenidas en la sección 4.6.3 y el valor del logaritmo natural de dichas constantes.

Tabla 28. Relación de las constantes de velocidad de reacción para el acetato de isoamilo con respecto a la temperatura.

Temperatura (°C)	k_1 promedio:	1 / T (K)	ln(k)
70	0.002640	0.0029141	-5.9368
80	0.003201	0.0028316	-5.7442
90	0.003728	0.0027536	-5.5916
100	0.004061	0.0026798	-5.5061

Elaboración propia

Con los datos de la Tabla 28 y de la ecuación 2.8 se obtuvo la Gráfica 2, la cual se hizo utilizando la columna del inverso de la temperatura en el eje X y la columna del logaritmo natural de la constante cinética de reacción en el eje Y.



Gráfica 2. Determinación de los parámetros de Arrhenius para el acetato de isoamilo.

La ecuación que describe el comportamiento de los datos de la Gráfica 2 es: $y = -1856.9x - 0.5051$ cuyo valor de correlación es $R^2 = 0.9804$.

El valor de la pendiente es $m = -1856.9$ por lo tanto $-E_a/R = 1856.9 K$ donde R es la constante universal de los gases ideales expresada como $R = 8.3144 J/mol K$.

Despejando obtenemos el valor de la energía de activación.

$$E_a = (1856.9 K) * (8.3144 J/mol K) = 15,439.0936 J/mol$$

Mientras que la ordenada al origen $b = .0.5051$ representa el logaritmo natural del factor preexponencial por lo tanto $\ln A = -0.5051$.

$$A = e^{-0.5051} = 0.60344 \text{ litro/mol min}$$

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 DE LA SIMULACIÓN

La simulación es la mejor alternativa de la observación de un sistema. Nos permite recopilar información pertinente acerca del comportamiento del sistema al paso del tiempo. La simulación no es una técnica de optimización. Más bien se usa para estimar las mediciones del desempeño de un sistema modelado.

Consultar el Anexo II corresponde a la simulación del proceso obtención de acetato de n-butilo e isoamilo.

5.1.1 CONDICIONES FAVORABLES EN LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO

Tabla 29. Especificación de las alimentaciones al reactor para la síntesis de acetato de n-butilo.

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	17	585	25
Alcohol n-Butílico	28	585	25
Ácido Sulfúrico	0.5	585	25

Elaboración propia

La Figura 20 representa la cantidad de acetato de n-butilo formado contra la temperatura dentro del reactor, en este caso se utilizó un reactor tipo CSTR, se puede ver que existe un intervalo de temperatura (80 °C a 100 °C) favorece la formación de acetato de n-butilo; con un máximo de aproximadamente 40 mL de éster formado a la temperatura de 100 °C, ya que a medida que aumenta la temperatura dentro del reactor la cantidad de éster disminuye; esto quizá a la dimerización del ácido acético.

Además al elegir la temperatura de 100 °C, como valor al cual se llevara a cabo la síntesis del acetato de n-butilo, es probable que se obtenga primeramente el azéotro ternario de mínimo de ebullición que se puede recolectar en una trampa Dean-Stak, así como también el agua formada como subproducto de la reacción ya que está tiene el punto de ebullición más bajo de los cuatro compuestos presentes en la reacción.

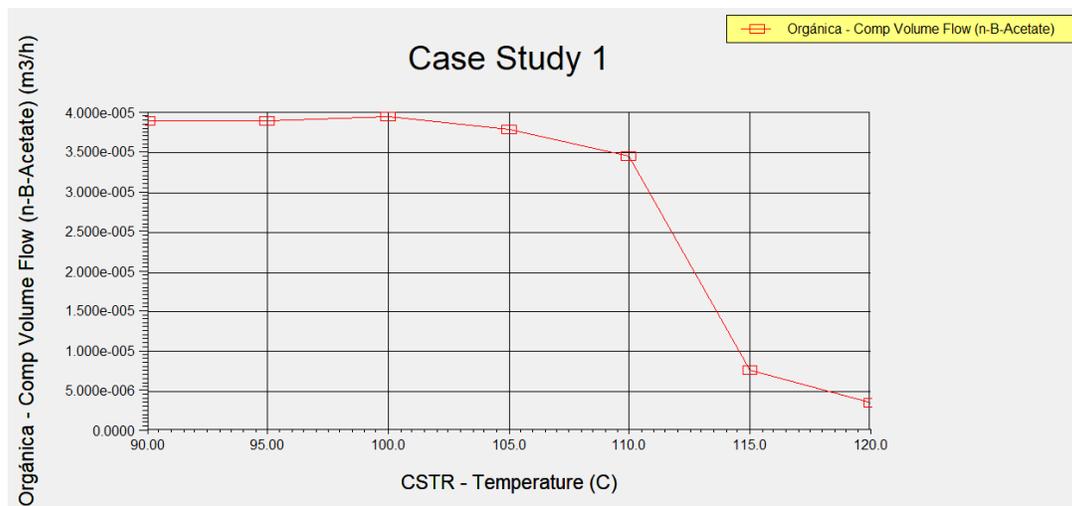


Figura 20. Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de n-Butilo

Como se muestra en la Figura 21 al agregar un exceso de alcohol al reactor puede afectar el rendimiento de la reacción. Debido a que agregar más alcohol conlleva adicionar más ácido acético esto se ve claramente en la estequiometría de reacción.

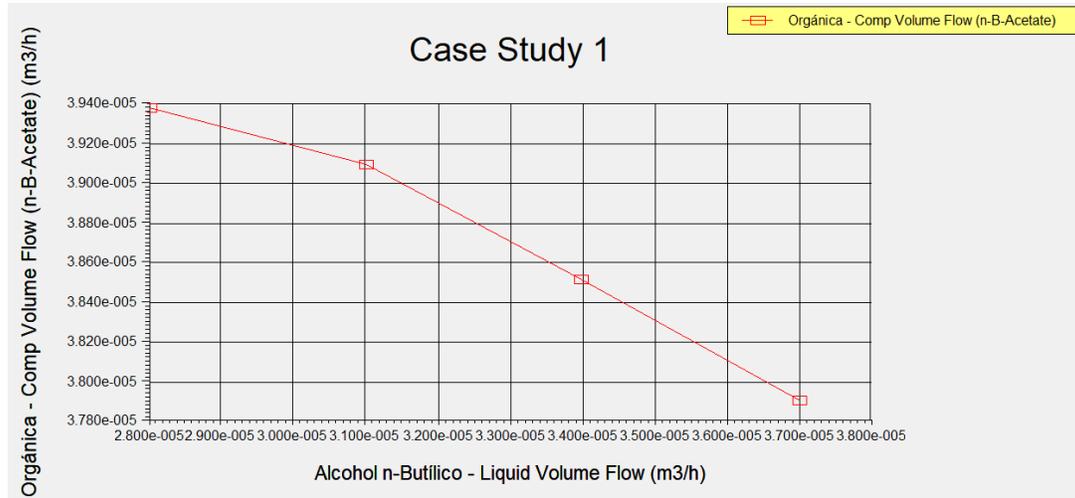


Figura 21. Efecto de un exceso de reactivo (alcohol n-butílico) en la formación de Acetato de n-Butilo

Se puede observar que el efecto de añadir el catalizador presente de la reacción de esterificación Figura 22, presenta una tendencia creciente en la formación del éster con un máximo en los 0.5 mL de H_2SO_4 y posteriormente permanece constante en cuanto al efecto que tiene en la formación de acetato de n-butilo ya que el catalizador sólo acelera la rapidez de la reacción, afectando la energía de activación en la formación de productos, por lo tanto, solamente cambian la cantidad de tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la reacción de esterificación.

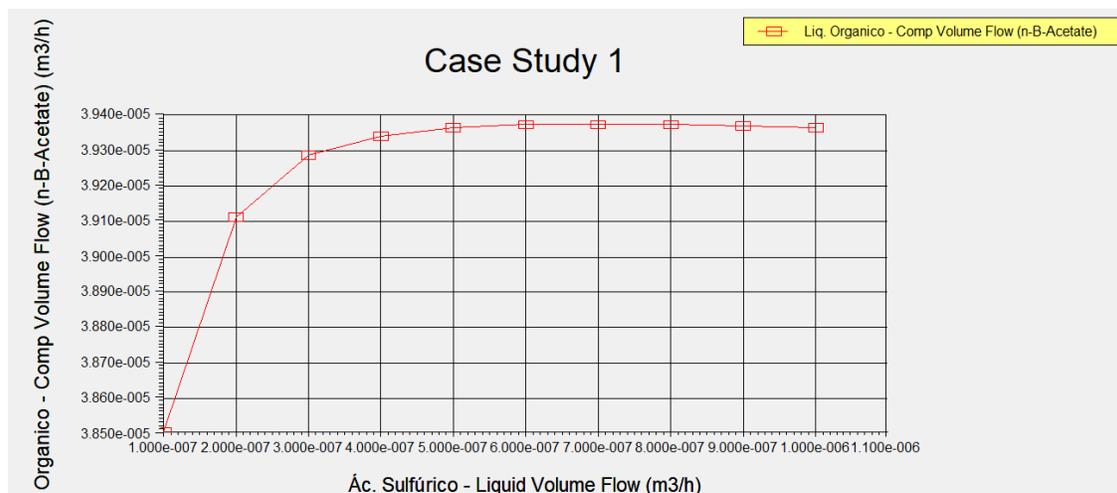


Figura 22. Efecto de un aumento de catalizador (H_2SO_4) en la formación de Acetato de n-Butio

Al llevar acabo la simulación, se obtuvo la cantidad de 39.237 mL de Acetato de n-Butilo formado con 28 ml de Alcohol de n-butilo, 17 mL de Ácido Acético y 0.5 mL de Ácido Sulfúrico a una temperatura de reacción de 100 °C, con una conversión de ácido acético del 100%.

Adicionar una trampa Dean-Stak al sistema de síntesis se eligió debido a que la reacción de formación de acetato de n-butilo conduce a un equilibrio y este puede desplazarse hacia la formación del éster, eliminando uno de los productos formados (agua). Esta trampa consiste básicamente en separar la fase acuosa de la fase orgánica (éster+alcohol).

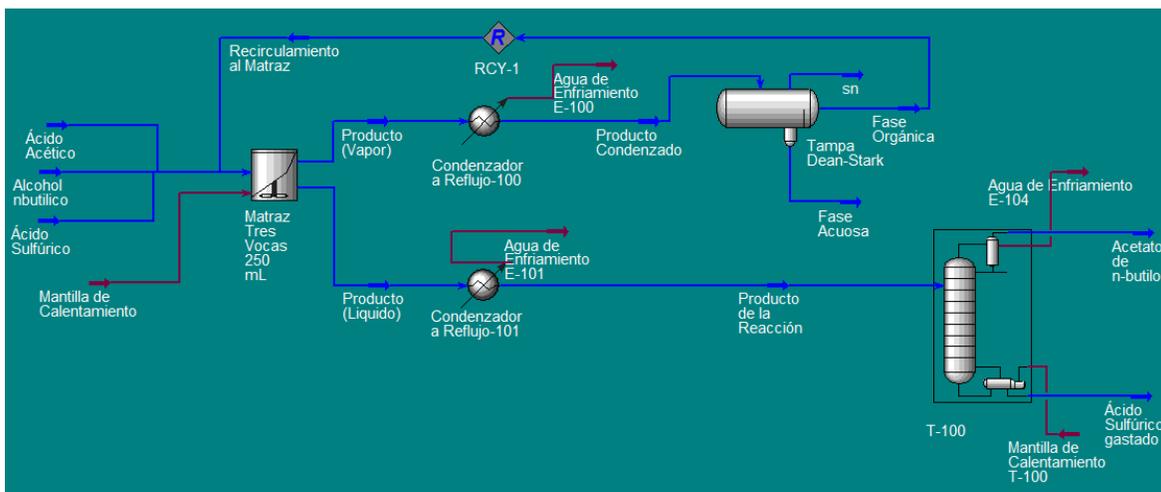


Figura 23. Diagrama del proceso de obtención del acetato de n-butilo.

5.1.2 CONDICIONES FAVORABLES EN LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE ISOAMILO

Tabla 30. Especificación de las alimentaciones al reactor para la síntesis de acetato de isoamilo.

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	17	585	25
Alcohol Isoamilico	33	585	25
Ácido Sulfúrico	0.5	585	25

Elaboración propia

La Figura 24 se representa la cantidad de acetato de isoamilo formado contra la temperatura dentro del reactor, en este caso se utilizó un reactor tipo CSTR, se puede ver que en el intervalo de temperatura (80 °C a 120 °C) existe una disminución de formación de acetato de isoamilo a medida que la temperatura aumenta; esto quizá a la dimerización del ácido acético.

Si bien a la temperatura de 90 °C se obtiene la mayor cantidad de éster, existe la posibilidad de que a la hora de replicar este experimento a nivel laboratorio bajo esta temperatura, no se logren los resultados esperados en esta simulación debido

a que este sistema al presentar un azéotro ternario de mínimo de ebullición que se puede recolectar en una trampa Dean-Stak, así como también se puede recolectar el agua formada como subproducto de la reacción a una temperatura de 100 °C ya que está tiene el punto de ebullición más bajo de los cuatro compuestos presentes en la reacción es por esto que se elige la temperatura de 100 °C.

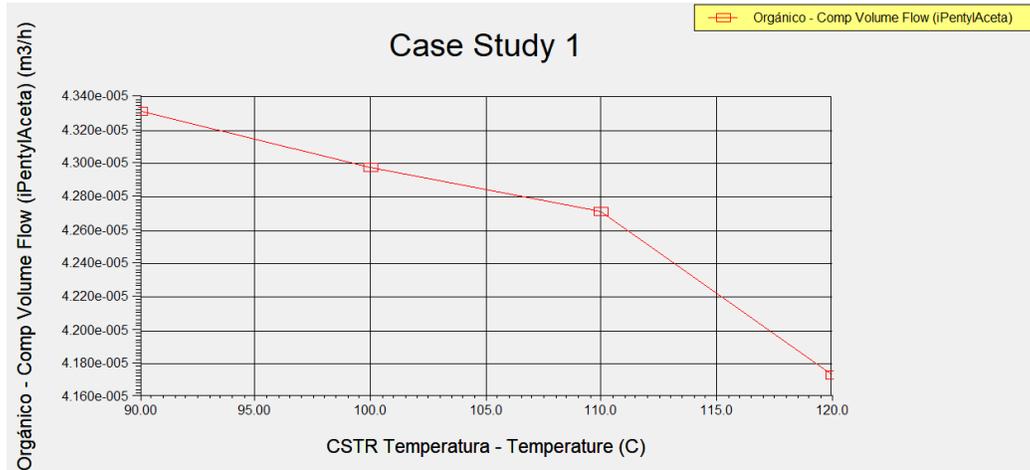


Figura 24. Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de Isoamilo

En el caso de alimentar exceso de alcohol isoamilico al reactor favorece a la formación de acetato de isoamilo, pero es posible que al finalizar el tiempo de reacción se cuente con una cantidad de alcohol isoamilico sin reaccionar, por lo que al momento de realizar el proceso de purificación del éster mediante la destilación, el producto obtenido en el domo de la destilación cuente aún con el alcohol, este es difícil de separar del acetato de isoamilo, ya que el alcohol es miscible en el éster y forma un azeotro binario, por lo que el acetato no está completamente puro y se necesitaría una operación extra de destilación o extracción.

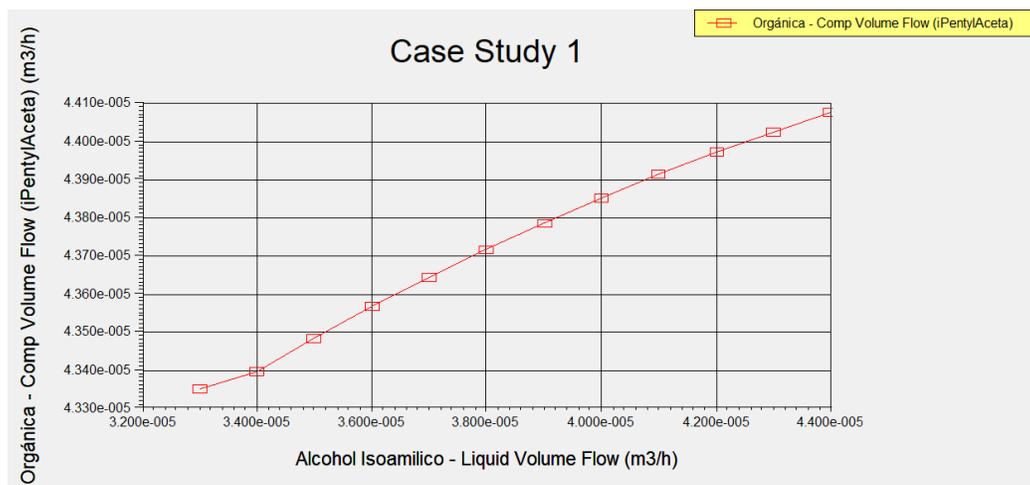


Figura 25. Efecto de un exceso de reactivo (alcohol isoamilico) en la formación de Acetato de Isoamilo

Se puede observar que el efecto de añadir el catalizador presente de la reacción de esterificación Figura 26, presenta una tendencia creciente en la formación del éster con un máximo en los 0.5 mL de H_2SO_4 y posteriormente permanece constante en cuanto al efecto que tiene en la formación de acetato de isoamilo ya que al igual que en la formación de acetato de n-butilo el catalizador sólo acelera la rapidez de la reacción, afectando la energía de activación en la formación de productos, por lo tanto, solamente cambian la cantidad de tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la reacción de esterificación.

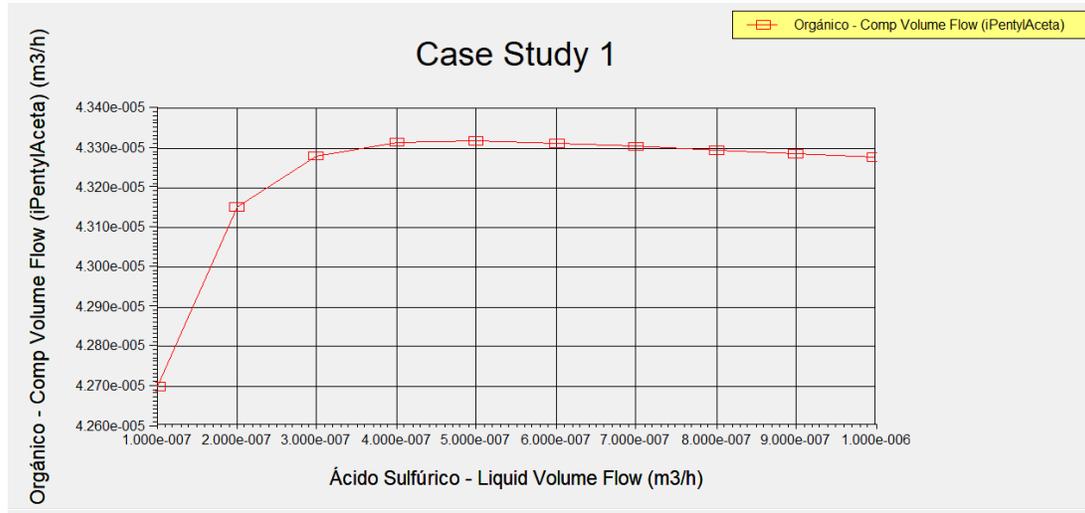


Figura 26. Efecto de un aumento de catalizador (H_2SO_4) en la formación de Acetato de Isoamilo

Al llevar a cabo la simulación, se obtuvo la cantidad de 43.124 mL de Acetato de Isoamilo formado con 33 mL de Alcohol de Isoamilico, 17 mL de Ácido Acético y 0.5 mL de Ácido Sulfúrico a una temperatura de reacción de 100 °C, con un Rendimiento del 98.06%.

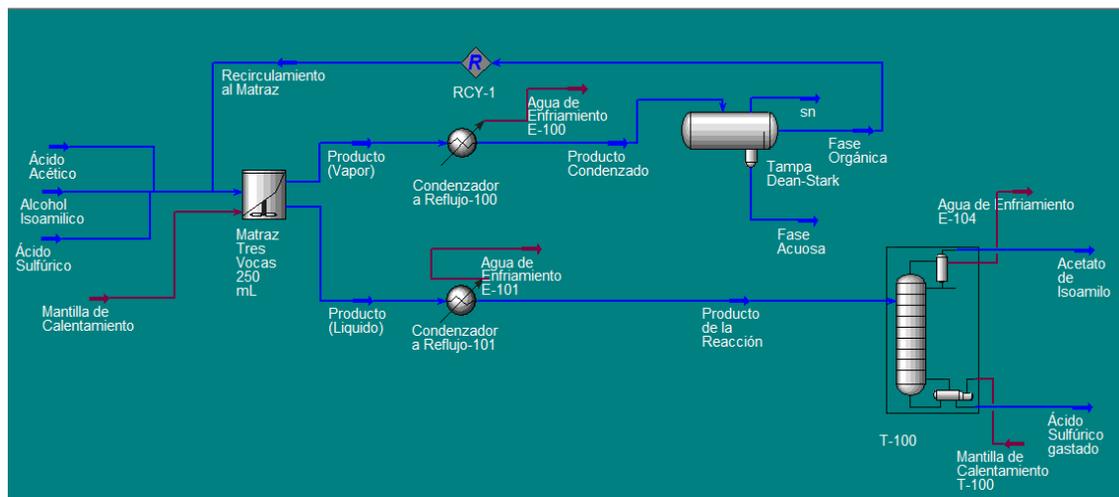


Figura 27. Diagrama del Proceso de Obtención del Acetato de Isoamilo



Analizando los resultados de este trabajo se observa que se obtuvo una menor conversión de ácido acético en el sistema donde se realizó el estudio de la cinética de reacción (apartado 3.1.2) en comparación con el sistema de síntesis (apartado 3.1.1) esto probablemente debido a que en el sistema de síntesis se colocó una trampa Dean-Stak cuya primera función fue de separar el agua formada producto de la reacción, así como el azeotropo de mínimo de ebullición que contiene el éster formado, alcohol isoamílico o butílico, y agua. La segunda función de esta trampa fue recircular el éster formado como producto de interés y el alcohol al sistema de reacción.

- *Conversión del ácido acético en la síntesis del acetato de n-butilo:*

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.045 = 6.66 \text{ N}$ o 6.66 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = 1.0632 N

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.66 - 1.0632}{6.66} * 100 = 84.036$$

- *Conversión del ácido acético en la síntesis del acetato de isoamilo:*

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.05 = 6.0 \text{ N}$ o 6.0 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = 1.1592 N

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.0 - 1.1592}{6.0} * 100 = 80.68$$

- *Conversión del ácido acético en la cinética de reacción del acetato de n-butilo:*

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.045 = 6.66 \text{ N}$ o 6.66 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = 1.6754 N

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.66 - 1.6754}{6.66} * 100 = 74.8438$$

- *Conversión del ácido acético en la cinética de reacción del acetato de isoamilo:*

Concentración inicial del ácido acético = $0.3 / 0.05 = 6.0 \text{ N}$ o 6.0 mol/litro

Concentración final promedio del ácido acético = 1.7184 N

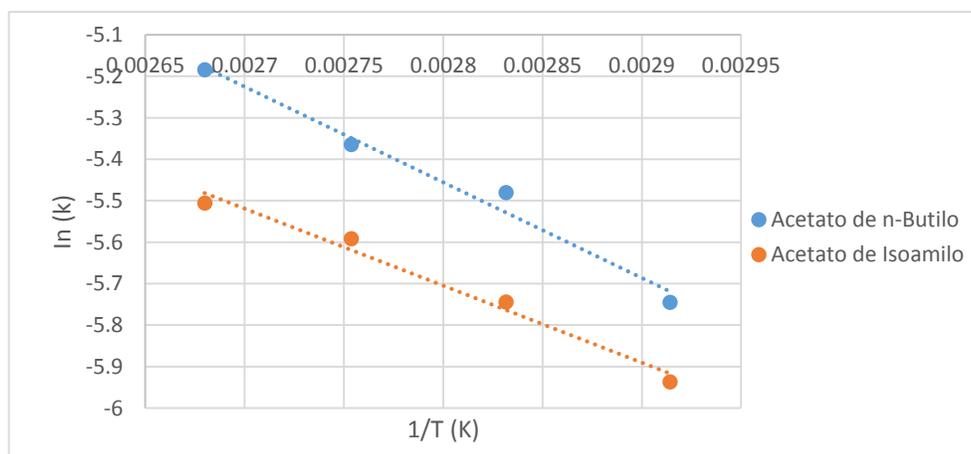
$$\% \text{ de Conversión} = \frac{6.0 - 1.7184}{6.0} * 100 = 71.360$$

De la Gráfica 3 se puede afirmar que independientemente de la temperatura a la que se llevaron a cabo los experimentos, cuanto más ramificada sea la cadena de carbono del alcohol y cuanto más cercanas estén las ramas al grupo hidroxilo (OH), más lenta será su esterificación. Estos efectos se deben al impedimento estérico al acercamiento del alcohol a la molécula de ácido.

Tabla 31. Constante cinéticas acetato de n-butilo e isoamilo

Éster	Temperatura (°C)	k_1 promedio:	1 / T (K)	ln(k)
Acetato de Isoamilo	70	0.002640	0.0029141	-5.9368
	80	0.003201	0.0028316	-5.7442
	90	0.003728	0.0027536	-5.5916
	100	0.004061	0.0026798	-5.5061
Acetato de n-Butilo	70	0.003197	0.0029141	-5.7453
	80	0.004168	0.0028316	-5.4803
	90	0.004679	0.0027536	-5.3646
	100	0.005604	0.0026798	-5.1843

Elaboración propia



Gráfica 3. Arrhenius acetato de n-butilo e isoamilo

5.2 DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

En todas las reacciones para el estudio de la cinética de reacción muestran que en el tiempo cero de la reacción, la concentración de ácido acético es menor que la concentración presente al iniciar el proceso de calentamiento (concentración inicial), recordando que el tiempo cero de la reacción es cuando la mezcla de reactivos se encuentra a la temperatura deseada y el catalizador es agregado, demostrando que la reacción tiene lugar sin la presencia del catalizador con el simple hecho de calentar los reactivos. Véase las Tablas 32 y 33.

Es evidente que en ambas reacciones de esterificación existe una dependencia clara a la temperatura. Además un incremento de temperatura también puede desplazar el punto de equilibrio en una dirección que reduce las diferencias entre



las concentraciones y el equilibrio. En el caso de la velocidad de transferencia de masa, está tiende a acelerarse por un aumento de la temperatura, el factor principal es la reducción de la viscosidad lo que conlleva un incremento en la difusividad.

Tabla 32. Concentración inicial de ácido acético presente en el matraz en la reacción de síntesis del acetato de n-butilo.

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	6.80	5.2486	5.2486	72
	0.5	6.80	5.2486		
	0.5	6.80	5.2486		
0	0.5	6.20	5.3270	5.2697	78
	0.5	6.10	5.2411		
	0.5	6.10	5.2411		
0	0.5	5.70	4.8974	4.9117	92
	0.5	5.70	4.8974		
	0.5	5.75	4.9404		
0	0.5	5.35	4.5967	4.5967	100
	0.5	5.35	4.5967		
	0.5	5.35	4.5967		

Elaboración propia

Tabla 33. Concentración inicial de ácido acético presente en el matraz en la reacción de síntesis del acetato de isoamilo.

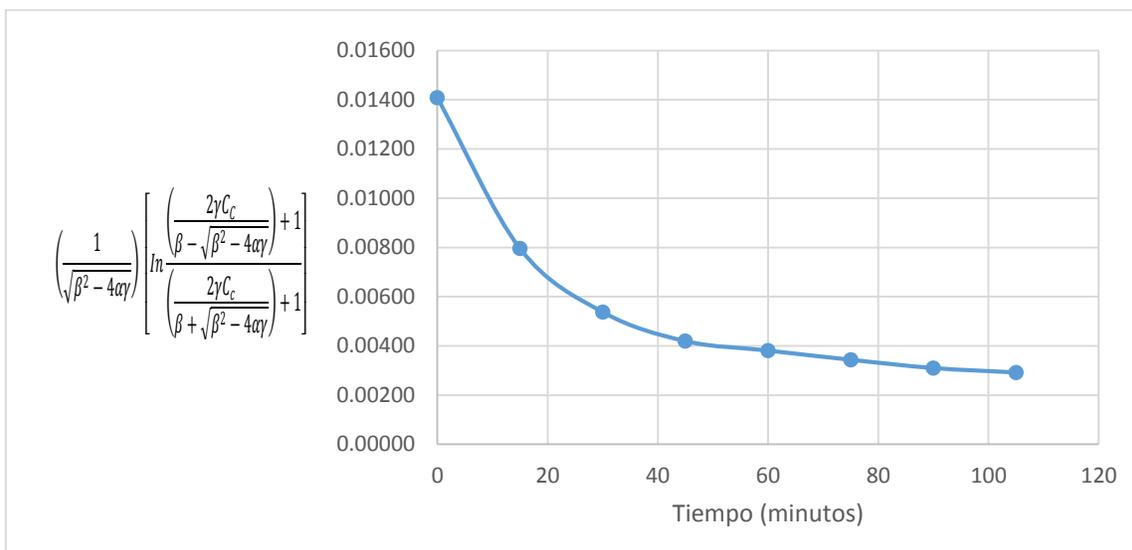
Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	72
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
0	0.5	4.80	4.1241	4.1530	80
	0.5	4.90	4.2108		
	0.5	4.80	4.1241		
0	0.5	4.30	3.6945	3.6945	88
	0.5	4.30	3.6945		
	0.5	4.30	3.6945		
0	0.5	4.10	3.5227	3.4940	105



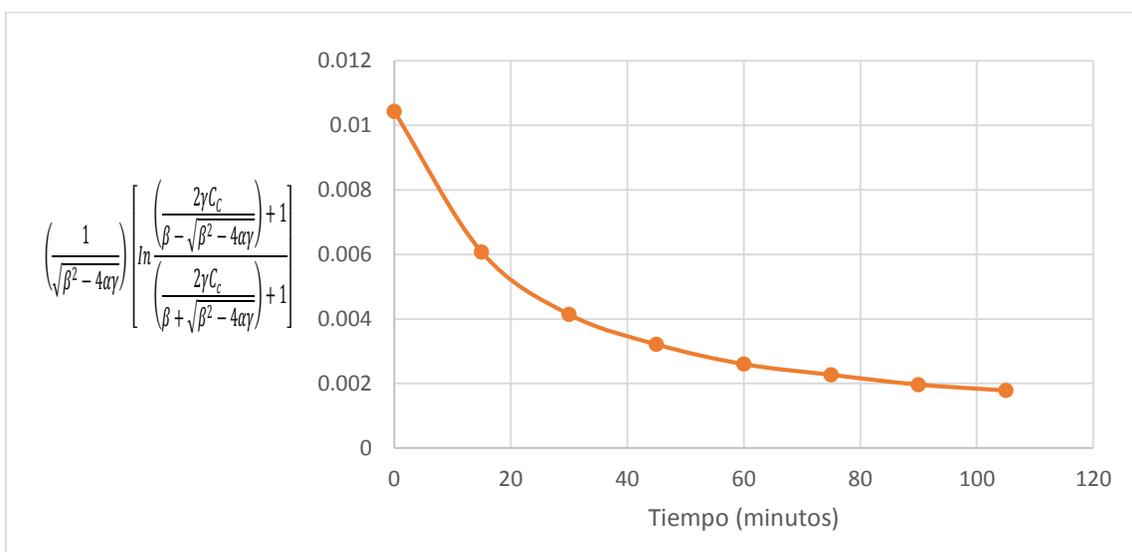
	0.5	4.05	3.4797		
	0.5	4.05	3.4797		

Elaboración propia

Para conocer la relación de rapidez de las reacciones de esterificación y las concentraciones, el orden de reacción parcial con respecto al ácido acético se obtuvo al graficar la ecuación 2.18 con respecto al tiempo como se ve en las Gráficas 4 y 5. Se sabe que las reacciones son de orden uno con respecto al ácido acético debido a que se presenta una pendiente negativa. Por lo tanto el orden parcial de ambas reacciones de esterificación es uno, mientras que el orden global es de orden dos con respecto al ácido acético y el alcohol n-butílico o isoamílico.



Gráfica 4. Orden de reacción parcial con respecto al ácido acético en la reacción del acetato de n-butilo.



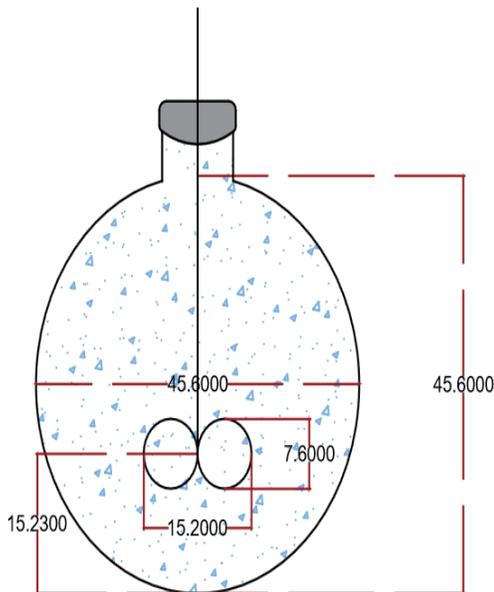
Gráfica 5. Orden de reacción parcial con respecto al ácido acético en la reacción del acetato de isoamilo.

5.3 DEL ESCALAMIENTO DE PROCESO

Como herramienta que nos permita realizar el procedimiento de escalado para establecer similitudes del tipo geométrica, dinámica y térmica; la similitud química se espera obtener mediante una similitud geométrica, dinámica y térmica; se utilizó las correlaciones de transferencia de calor y se determinó experimentalmente el coeficiente de transporte de masa. Las propiedades físicas y químicas se obtuvieron del simulador *Aspen-Hysys*®.

Para un análisis de escalamiento es importante definir la relación de escala. Para el presente trabajo se pretende realizar un escalado de 100 veces el volumen del sistema de reacción a nivel laboratorio (matraz de 0.500 litros), por lo que el volumen objetivo es de 50 litros.

5.3.1 SIMILITUD GEOMÉTRICA



Matraz de tres bocas 0.500 litros

Diámetro: 0.1 m

Diámetro del impulsor: 0.02 m

Radio: 0.05 m

Área: $4\pi r^2$

Área: 0.03045 m²

Volumen: $\frac{4}{3}\pi r^3$

Volumen: 0.500 litros

Reactor de 50 litros

Volumen: $\frac{4}{3}\pi r^3$

Radio = $\sqrt[3]{\left(\frac{3 \cdot \text{Volumen}}{4\pi}\right)}$

Radio: 0.2285 m

Diámetro del reactor = 0.457 m

Área: $4\pi r^2$

Área: 0.6562

Correlación para la similitud geométrica del reactor de 50 litros:

$$\text{Altura del agitador} = \frac{1}{3} * D_T$$

$$\text{Altura} = 0.1523 \text{ m}$$

$$\text{Diámetro del agitador} = \frac{1}{3} * D_T$$

$$\text{Diámetro} = 0.1523 \text{ m}$$

Diámetro de las aspás del agitador

$$= \frac{1}{6} * D_T$$

Diámetro de las aspás = 0.07616 m



El objetivo del presente estudio es determinar el coeficiente de transferencia de calor, así como la velocidad del agitador, la potencia del motor del agitador, para un reactor esférico de 50 litros.

Tabla 34. Propiedades físico-químicas de la mezcla de reacción para la obtención de los ésteres.

Propiedades	Unidad	Síntesis del Acetato de n-Butilo	Síntesis del Acetato de Isoamilo
Velocidad	m/s	2.6179 m/s (500 rpm)	2.6179 m/s (500 rpm)
Coef. de Difusión*	m ² /s	3.3282x10 ⁻⁹	3.3125x10 ⁻⁹
Capacidad calorífica	kJ/kgK	3.8247	3.8725
Conductividad térmica	kJ/mKs	1.5038x10 ⁻⁴	1.661x10 ⁻⁴
Viscosidad	Kg/ms	2.5566x10 ⁻⁴	3.6019x10 ⁻⁴
Densidad	Kg/m ³	803.41	801.2493
Diámetro	M	0.10	0.10

* El coeficiente de difusividad en estado líquido se calculó con la ecuación de Wilke y Chang.

5.3.2 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Para el cálculo del coeficiente de transporte de calor se ocupó la ecuación 2.27 y los valores de las propiedades físicas y químicas que se muestran en la Tabla 34.

Similitud térmica

Al escalar muchos sistemas de agitación homogénea, la velocidad de transferencia de calor controla el diseño, ya sea al suministrar la energía necesaria para mantener la reacción o al eliminar el calor con la rapidez suficiente para evitar una reacción descontrolada.

Las reglas de escalado más prácticas y comúnmente utilizadas para este propósito es mantener constante h (coeficiente de transporte de calor), volumen constante o velocidad constante (velocidad de propulsión del impulsor para el recipiente agitado).

$$\frac{hD}{k} = \varnothing \left[\left(\frac{DV_x \rho}{\mu} \right)^\xi \left(\frac{c_p \mu}{k} \right)^\Omega \right] \quad 2.27$$

Un escalamiento basado en la igualdad de coeficientes de transferencia de calor es para sistemas geoméricamente similares si $h_2 = h_1$, se mantienen constantes, resulta que la ecuación 2.27 para modelo y prototipo usando el mismo medio de calentamiento, a la misma temperatura puede describirse de la siguiente manera.



$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{rpm_2}{rpm_1} = \left(\frac{D_{imp1}}{D_{imp2}} \right)^{2-\frac{1}{\xi}} \quad 3.4$$

El valor de los exponentes y el coeficiente de la ecuación 2.27 se obtuvieron de la literatura [42], para un agitador tipo propela, donde el medio de calentamiento es una mantilla de calentamiento y cuando no existen baffles dentro del sistema.

\emptyset	1.4877
ξ	0.67
Ω	0.25

Para iniciar el cálculo del coeficiente de transporte de calor se iniciara calculando los números adimensionales (Re y Pr), utilizando los valores de las propiedades que se muestran en la Tabla 34.

Para el Acetato de N-Butilo

$$Re = \frac{D_{imp} * rpm * \rho}{\mu} = \frac{[(0.02)^2 * 500 * 803.41]}{0.015339} = 10,481.5394$$

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} = \frac{[2.5566x10^{-4} * 3.824]}{1.5038x10^{-4}} = 6.5023$$

$$Nu = \frac{hD}{k} = \emptyset(Re)^\xi(Pr)^\Omega$$

$$\frac{hD}{k} = 1.4877(10,481.5394)^{0.67}(6.5023)^{0.25}$$

$$\frac{hD}{k} = 1,173.4562$$

$$h = \frac{(1,173.4562 * k)}{D}$$

$$h = \frac{(1,173.4562 * 1.5038x10^{-4})}{0.1}$$

$$h = 1.7646 \frac{kJ}{m^2Kseg}$$

Para el Acetato de Isoamilo

$$Re = \frac{D_{imp} * rpm * \rho}{\mu} = \frac{[(0.02)^2 * 500 * 803.41]}{0.021611} = 7,435.19504$$

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} = \frac{[3.6019x10^{-4} * 3.8725]}{1.661x10^{-4}} = 8.3975$$

$$Nu = \frac{hD}{k} = \emptyset(Re)^\xi(Pr)^\Omega$$

$$\frac{hD}{k} = 1.4877(7,435.19504)^{0.67}(8.3975)^{0.25}$$

$$\frac{hD}{k} = 993.8452$$

$$h = \frac{(993.8452 * k)}{D}$$

$$h = \frac{(993.8452 * 1.661x10^{-4})}{0.1}$$

$$h = 1.6507 \frac{kJ}{m^2Kseg}$$

Utilizando el coeficiente de transferencia de calor como parámetro para el escalamiento del reactor de 50 litros debido a que como se vio en el apartado 4.6.2 y 4.6.4 la reacción depende de la temperatura de reacción, para lograr mantener el coeficiente de transferencia de calor se necesita conservar el régimen de dinámico dentro del reactor, para conservarlo se utilizara la ecuación 3.4 con el fin de calcular las nuevas rpm a la cual girará el agitador como también la potencia del motor.



$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{rpm_2}{rpm_1} = \left(\frac{D_{imp1}}{D_{imp2}} \right)^{2-\frac{1}{\xi}} \quad 3.4$$

Para la síntesis del Acetato de N-Butilo

Para la síntesis del Acetato de Isoamilo

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{rpm_2}{rpm_1} = \left(\frac{D_{imp1}}{D_{imp2}} \right)^{2-\frac{1}{\xi}}$$

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{rpm_2}{rpm_1} = \left(\frac{D_{imp1}}{D_{imp2}} \right)^{2-\frac{1}{\xi}}$$

$$\frac{rpm_2}{500} = \left(\frac{0.02}{0.1523} \right)^{2-\frac{1}{0.67}}$$

$$\frac{rpm_2}{500} = \left(\frac{0.02}{0.1523} \right)^{2-\frac{1}{0.67}}$$

$$rpm_2 = \left(\frac{0.02}{0.1523} \right)^{2-\frac{1}{0.67}} * 500$$

$$rpm_2 = \left(\frac{0.02}{0.1523} \right)^{2-\frac{1}{0.67}} * 500$$

$$N_2 = 178.4659 \text{ rpm}$$

$$N_2 = 178.4659 \text{ rpm}$$

Potencia del motor para el agitador

$$Potencia (W) = Torque * \left(rpm * \frac{2\pi}{60 \text{ seg}} \right)$$

El torque del motor es de 6.182 Nm

$$Potencia (W) = 6.182 * \left(178.4659 * \frac{2\pi}{60 \text{ seg}} \right) = 115.5348$$

$$Potencia (Hp) = 0.1155328 \text{ kW} * \frac{1.341 \text{ Hp}}{1 \text{ kW}} = 0.1548$$

Para el dimensionamiento de la mantilla de calentamiento, estas son construidas con un diámetro de 70-80 % del diámetro del recipiente ^[42].

Considerando un 75% del diámetro del recipiente.

El diámetro del reactor de 50 litros es de 0.457 m.

Por lo que el diámetro de la mantilla es: $0.75 * 0.457 \text{ m} = 0.3427 \text{ m}$

El área de la mantilla es: $4\pi r^2$

$$\text{Área: } 0.6532 \text{ m}^2$$



La energía necesaria para calentar el reactor de 50 litros para cualquier reacción es:

$$E = h * \text{área de la mantilla} * \Delta T$$

$$E = 1.80 \frac{J}{m^2 K seg} * 0.6532 m^2 * (373.15 K - 298.15 K)$$
$$E = 88.182 \frac{J}{seg}$$

En los reactores de escala, es importante que los factores que afectan la velocidad de reacción sean teóricamente iguales en ambos tamaños de unidad, aunque en la práctica esto es difícil lograr. Quizás el más importante de estos factores es el de la adición de calor al sistema, en caso de que las temperaturas correspondientes diferirán en las dos escalas, dará lugar a velocidades de reacción diferentes y, por lo tanto, al grado de conversión de los reactivos a productos serán diferentes modificando los rendimientos del producto.

Otro factor importante que debería ser el mismo en ambas escalas es la velocidad del fluido, debido a que las velocidades de transferencia de calor y masa dependen de la velocidad del fluido.

Para obtener una similitud química el objetivo es conseguir que las temperaturas y las concentraciones sean iguales en todo el sistema, para esto se espera que con la similitud geométrica, dinámica y térmica se logre ya que la concentración de un componente químico A, B, \dots, N en un elemento de volumen, en un momento determinado, depende de la concentración inicial, la velocidad a la que el componente se genera o destruye por acción química, la velocidad a la que se difunde hacia dentro o fuera del elemento de volumen, y la razón por la que se transporta por movimiento de material en masa; la velocidad de la reacción química depende de la temperatura y la velocidad de transporte dependiendo del patrón de flujo.



CONCLUSIONES

No fue posible alcanzar el 100% de conversión establecido en el simulador para el ácido acético en el reactor, a escala laboratorio se obtuvo un 84% de conversión para la síntesis de acetato de n-butilo y un 80% de Conversión para la síntesis de acetato de isoamilo; aun y realizando un control razonable sobre las variables de temperatura, composición y cantidad de catalizador que fueron obtenidas mediante la simulación del proceso de esterificación. Esto debido a que se cuenta con azeótropos de mínimo de ebullición lo que afecta directamente la conversión del ácido acético, en la simulación no se consideran variables incontrolables como la pureza de los reactivos, patrones de flujo, tiempo de residencia, condiciones climatológicas del ambiente, entre otras.

Se obtuvo una mejor conversión de ácido acético adaptando una trampa Dean-Stark al equipo de síntesis, ya que esta trampa permite separar la fase acuosa de la reacción evitando su reincorporación al reactor y de acuerdo con la Ley de Le Chatelier se desplaza el equilibrio de la reacción a la formación del éster. Además de recircular la cantidad de alcohol, ácido acético que no pudieron reacción y que estaban presentes en el azeótropo de mínimo de ebullición.

Se obtuvo una constante de velocidad de reacción para la síntesis del acetato de n-butilo de $0.004119 \text{ mol/litro} \cdot \text{min}$, con una energía de activación de $19,193.7924 \text{ J/mol}$ y un factor de frecuencia de $2.7904 \text{ litro/mol} \cdot \text{minuto}$, mientras que la constante de velocidad de reacción para la síntesis del acetato de isoamilo fue de $0.00607 \text{ mol/litro} \cdot \text{min}$, con una energía de activación de $15,439.0936 \text{ J/mol}$ y un factor de frecuencia de $0.6034 \text{ litro/mol} \cdot \text{min}$ bajo las condiciones favorables de síntesis obtenidas a través de la simulación.

Se determinó un coeficiente de transferencia de calor aproximadamente de $1.80 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s K}$, que se requiere mantener constante tanto en la unidad de laboratorio como en el reactor esférico de planta piloto cuya capacidad es de 50 Litros, para mantener una temperatura y concentración uniforme dentro del reactor de escala piloto es necesario una velocidad del impulsor aproximadamente de 179 revoluciones por minuto obligatorias para poder distribuir el contenido y temperatura dentro del reactor.

Una finalidad de replicar el experimente a nivel planta piloto es permitir llevar a cabo prácticas escolares, propiciando la interacción de los estudiantes con el proceso, esta interacción puede desarrollar habilidades como: la toma de decisiones, el trabajo en equipo, la comprensión del proceso, el manejo y manipulación de variables, para que una vez integrados al campo de trabajo profesional, estén más familiarizados con los equipos e interesados en las nuevas formas de producción y de tecnología.



RECOMENDACIONES

Aunque la técnica de cuantificación mediante un análisis volumétrico se eligió debido a que no se generan altos costos ni gastos para implementarla, así como también de que el material y el equipo se cuenta en la facultad, se recomienda realizar un estudio más preciso para la cuantificación de la cinética de reacción de formación de ambos ésteres, debido a que la técnica de análisis volumétrico puede presentar algunos errores personales, accidentales, además de que presenta poca exactitud, precisión y sensibilidad.

Se recomienda determinar experimentalmente los exponentes de los números adimensionales presentes en las correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y calor utilizando datos del equipo de planta piloto. Dichos datos se pueden usar con mayor seguridad a diferencia de los que se estiman directamente de parámetros a partir de las correlaciones generalizadas. Los experimentos preliminares deberán realizarse variando la velocidad de agitación, para cuantificar la influencia de las resistencias externas al calor y la transferencia de masa.

Dentro de las Instalaciones de Planta Piloto de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza cuenta con un equipo de Destilación Reactiva, este equipo se encuentra fuera de funcionamiento por lo que se necesita habilitarlo; en este equipo es posible realizar la síntesis de ambos ésteres, por lo que las especificaciones para el escalamiento a nivel planta piloto fueron tomadas de este equipo, estas especificaciones fueron: geometría, tipo de agitador, potencia del motor, velocidad de agitación y similitud con la propuesta del diagrama de proceso obtenido de la simulación en *ASPEN-HYSYS®*.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Páez Mario. (2014) Estudio de la Demanda de las Carreras de Ingeniería y de Mejores Prácticas Internacionales sobre Vinculación para la Formación; *Análisis Ejecutivo*, 1(1), 1-5.
- [2] Herrera Márquez, Alma; (1996). Formación científico-profesional: propuesta para la universidad pública de México. *Perfiles Educativos*, enero-marzo
- [3] Méndez Hinojosa, Luz Marina; González Ramírez, Mónica Teresa; (2011). Escala de Estrategias Docentes para aprendizajes significativos: Diseño y Evaluación de sus propiedades psicométricas. *Revista Electrónica "Actualidades Investigativas en Educación"*, Septiembre-Diciembre, 1-39.
- [4] Miguel Ángel Gómez Crespo. (2004). Enseñando a comprender la naturaleza de la materia: el diálogo entre la química y nuestros sentidos. México: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química Educación Química.
- [5] P. H. Groggins. (1958). *Unit Processes In Organic Synthesis*. London: McGraw-Hill.
- [6] McMurry Jonh. (2008). *Química Orgánica*. Ciudad de México, México: Cengage Learning.
- [7] Williamson, L., and Master, Katherine. (2011). *Macroscopic and Microscale Organic Experiments*. (6e) Washington, US: Cengage Learning.
- [8] Solomons, Graham T.W. (2004), *Química Orgánica*. (8ª) New York, US: J. Wiley.
- [9] McCracken D.J "Reaction Kinetics of ciclohexanol- AcOH esterification" *Ind. End. Proc. Res. Dev* (6) (1967).
- [10] Wingrove, Alan S. (1984), *Química Orgánica*. Mexico: Harla.
- [11] "Diseño de Sistemas Zeolíticos como Catalizadores de Síntesis de Productos de Química Fina" María Sánchez Menéndez, Tesis Doctorado. Universidad compútense de Madrid, (1994).
- [12] Mayo D. W. (2011). *Microscale organic laboratory*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- [13] March. J " *Advanced Organic Chemistry Reactions Mechanism and Structure*", 3rd Ed. John Wiley. New York (1985).
- [14] Ullmann's *Encyclopaedia of Industrial-Chemistry*. Ed. Barbara Elves, Stephen Hawkins, 5th Weinheim; VCH, Germany (1990).
- [15] Dibutyl phtalate reaction rate of esterification" Bermons. *Ind. End. Chem.* (40) (1948).
- [16] Sokolou, Baidin USSR 702,000 (C1.07c69124) 5dec. 1979
- [17] Messing, R.A. " *Imobilized enzymes for Industrial reactors*" Academic Press, New York, (1975).
- [18] Douglas, Skoog, F. James Holler. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. España: McGrall Hill.



- [19] Ayres, G. H. (1970). Análisis Químico Cuantitativo. 2^{da} Edición. México: Harla
- [20] Willard F. B. (1964). Análisis Químico Cuantitativo. Barcelona, España: Marín S.A.
- [21] Blagova Sergej., Paradaa Sandra, Bailerb Oliver. (2005). Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-Butanol with acetic acid. Chemical Engineering Science, (61), 753–765.
- [22] Venimadhavan Ganesh,† Malone Michael F., and Doherty Michael F. (1999). A Novel Distillate Policy for Batch Reactive Distillation with Application to the Production of Butyl Acetate.† Ind. Eng. Chem. (38), 714-722.
- [23] Liu Kun, Tong Zhangfa., and Liua Li. (2005). Separation of organic compounds from water by pervaporation in the production of n-butyl acetate via esterification by reactive distillation. Journal of Membrane Science. (256) 193–201.
- [24] Yusoff Azudin N, Mashitah M.D., and Shukor S.R. (2013). OPTIMIZATION OF ISOAMYL ACETATE PRODUCTION IN A SOLVENT-FREE SYSTEM. Journal of Food Quality. (36) 441–446.
- [25] Syed Sadiq Ali, Hossain Safdar., and Asif Mohammad. (2017). Dynamic modeling of the isoamyl acetate reactive distillation process. Pol. J. Chem. Tech, 19 (1), 59-66.
- [26] Patil D. Kiran. (2011). Synthesis of Iso- amyl acetate via Reactive distillation. Maharashtra Institute of Techn. (3) 12-17.
- [27] Food Chemical Codex Institute of Medicine (U.S.). Committee on Food Chemicals Codex National Academies Press, 1 ene 2003 - 998 páginas
- [28] Yang Zhicai, Cui Xianbao. (1998). Esterification–distillation of butanol and acetic acid. Rep. China. Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 11, pp. 2081—2088.
- [29] Jiri Hanika, Quido Smejkal. (1999). Butylacetate via reactive distillation modelling and experiment, Germany. Chemical Engineering Science (54) 5205-5209.
- [30] Adams R., Johnson J. R. (1979). Elementary laboratory experiments organic. New York, U.S.A: The Macmillan Company.
- [31] Orjuela A., Leiva F. (2005). Estudio de las Condiciones de Equilibrio Químico en la Síntesis de Acetato de Butilo. Bogota. Ing. Investig. Vol.25 No.3.
- [32] Bessling Bernd, Welker Rüdiger and Weiner Jean, “Process for preparing esters of carboxylic acids” United States Patent, Patent Number 6,028, 215, feb. 22, 2000.
- [33] H.T.R. Teo, B. Saha. (2004). Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies, Journal of Catalysis. UK. (228) 174–182.
- [34] Liang-sun Lee, Ren-guey Lin. (1999) Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mm Hg. Fluid Phase Equilibria. Taiwan. (165) 261–278.
- [35] Eaton David C. (1989). Laboratory investigation in organic chemistry. U.S.A: McGraw-Hill Inc.



- [36] Addison Ault. (1998). Techniques and Experiments for Organic . California, U.S.A: University Science Books Sausalito.
- [37] Fernando Leiva Lenis, Alvaro Orjuela Londoño. (2004). Reacción de esterificación por el Método de Reacción Catalítica. Revista Ingeniería e Investigación No 55. Colombia.
- [38] Wilmar Osorio-Vianaa, Harold Norbey Ibarra-Taqueza. (2014). Hybrid membrane and conventional processes comparison for isoamyl acetate production, Chemical Engineering and Processing. Colombia. (76) 70– 82.
- [39] Gubicza, László, Szakacsne Schmidt, "Process for the preparation of aroma esters by an enzyme catalytic reaction, European Patent Office WO1994003623A1.
- [40] Smith, J, M. (1991). Ingeniería de la Cinética Química, 6^{ta}. Edición. México: Continental, S. A. DE C. V.
- [41] Levenspiel, O. (2004). Ingeniería de las reacciones químicas, 3ra. Edición. México: Limusa Wiley
- [42] Rase, H. F. (1977). Chemical Reactor Desing for Process Plants. USA: Wiley-Interscience
- [43] Johnstone, R. E. (1957). Pilot Plants, models, and scale-up methods in chemical process. USA: Mc Graw-Hill
- [44] Hust, B. J., Hankor, J. H. (1973). *Process Plant Desing. Gran Bretaña: American, Elsevier Publis Company Inc.*
- [45] Welty, J. R, (1994). Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa, 2^{da}. Edición. México; Limusa Wiley
- [46] Revista Enlace Químico, Universidad de Guanajuato Vol. 4 N° 1, Mayo del 2012 No 04-2010-101813383300-102 ®
- [47] James A. Kent. (2017). Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. Austin, Texas, U.S.A: Springer.
- [48] M. Duque-Bernal, J. D. Quintero-Arias. (2012) Kinetic Study on the Homogeneous Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol, International Journal of Chemical Kinetics. Colombia.
- [49] Sven Steinigeweg and Jurgen Gmehling. (2002). n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. Ind. Eng. Chem. Res, 41, 5483-5490.
- [50] Syed Sadiq Ali., SK Safdar Hossain.. (2017). Dynamic modeling of the isoamyl acetate reactive distillation process. Polish Journal of Chemical Technology, 19,1, 59-66.



ANEXO I: TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

Resultados obtenidos de la valoración de las muestras obtenidas de la cinética de reacción para la formación del acetato de Isoamilo.

Tabla 35. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para acetato de Isoamilo a 70°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq./litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	72
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	3.7	3.1790	3.1790	70
	0.5	3.7	3.1790		
	0.5	3.7	3.1790		
2	0.5	2.9	2.4916	2.5346	68
	0.5	2.95	2.5346		
	0.5	3	2.5776		
3	0.5	2.5	2.148	2.1909	68
	0.5	2.55	2.1909		
	0.5	2.6	2.2339		
4	0.5	2.5	2.148	2.1336	68
	0.5	2.45	2.1050		
	0.5	2.5	2.148		
5	0.5	2.5	2.148	2.1336	69
	0.5	2.5	2.148		
	0.5	2.45	2.1050		
6	0.5	2.45	2.1050	2.1050	70
	0.5	2.45	2.1050		
	0.5	2.45	2.1050		
7	0.5	2.45	2.1050	2.076	70
	0.5	2.4	2.0620		
	0.5	2.4	2.0620		
8	0.5	2.4	2.0620	2.0477	70
	0.5	2.35	2.0191		
	0.5	2.4	2.0620		

Elaboración propia



Tabla 36. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de Isoamilo a 80°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	78
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	3.5	3.0072	2.9642	80
	0.5	3.45	2.9642		
	0.5	3.4	2.9212		
2	0.5	2.55	2.1909	2.1909	80
	0.5	2.55	2.1909		
	0.5	2.55	2.1909		
3	0.5	2.25	1.9332	1.9618	81
	0.5	2.3	1.9761		
	0.5	2.3	1.9761		
4	0.5	2.25	1.9332	1.9188	82
	0.5	2.2	1.8902		
	0.5	2.25	1.9332		
5	0.5	2.2	1.8902	1.8759	80
	0.5	2.2	1.8902		
	0.5	2.15	1.8472		
6	0.5	2.15	1.8472	1.8472	80
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
7	0.5	2.15	1.8472	1.8472	79
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
8	0.5	2.1	1.8043	1.8043	79
	0.5	2.1	1.8043		
	0.5	2.1	1.8043		

Elaboración propia



Tabla 37. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de Isoamilo a 90°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	93
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	2.6	2.2339	2.2625	91
	0.5	2.65	2.2768		
	0.5	2.65	2.2768		
2	0.5	2.55	2.1909	2.1623	90
	0.5	2.5	2.148		
	0.5	2.5	2.148		
3	0.5	2.25	1.9332	1.9475	90
	0.5	2.25	1.9332		
	0.5	2.3	1.9761		
4	0.5	2.25	1.9332	1.9045	89
	0.5	2.2	1.8902		
	0.5	2.2	1.8902		
5	0.5	2.15	1.8472	1.8186	92
	0.5	2.1	1.8043		
	0.5	2.1	1.8043		
6	0.5	2.1	1.8043	1.8329	92
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
7	0.5	2.1	1.8043	1.8043	91
	0.5	2.1	1.8043		
	0.5	2.1	1.8043		
8	0.5	2.1	1.8043	1.8043	91
	0.5	2.1	1.8043		
	0.5	2.1	1.8043		

Elaboración propia



Tabla 38. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de Isoamilo a 100°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq./litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	5.75	4.9404	4.9404	100
	0.5	5.75	4.9404		
	0.5	5.75	4.9404		
1	0.5	2.5	2.148	2.1193	95
	0.5	2.4	2.0620		
	0.5	2.5	2.148		
2	0.5	2.25	1.9332	1.9188	95
	0.5	2.25	1.9332		
	0.5	2.2	1.8902		
3	0.5	2.2	1.8902	1.8902	95
	0.5	2.2	1.8902		
	0.5	2.2	1.8902		
4	0.5	2.15	1.8472	1.8472	95
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
5	0.5	2.1	1.8043	1.8329	95
	0.5	2.15	1.8472		
	0.5	2.15	1.8472		
6	0.5	2.1	1.8043	1.7756	95
	0.5	2.05	1.7613		
	0.5	2.05	1.7613		
7	0.5	2.05	1.7613	1.7613	95
	0.5	2.05	1.7613		
	0.5	2.05	1.7613		
8	0.5	2	1.7184	1.7184	98
	0.5	2	1.7184		
	0.5	2	1.7184		

Elaboración propia



Calculó de la constante de velocidad de reacción del acetato de isoamilo:

Tabla 39. Constante de velocidad de reacción del acetato de isoamilo a 70 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\ln \left[\frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1863	1	1	0	----
15	0.1863	0.8377	0.5751	0.3760	0.00467
30	0.1863	0.7783	0.4197	0.6175	0.00383
45	0.1863	0.7466	0.3368	0.7960	0.00329
60	0.1863	0.7414	0.3230	0.8308	0.002580
75	0.1863	0.7414	0.3230	0.8308	0.00206
90	0.1863	0.7387	0.3161	0.8489	0.00175
105	0.1863	0.7361	0.3091	0.8674	0.00153
120	0.1863	0.7334	0.3022	0.8864	0.00137

Elaboración propia

Tabla 40. Constante de velocidad de reacción del acetato de isoamilo a 80 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\ln \left[\frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1863	1	1	0	----
15	0.1863	0.8179	0.5233	0.4465	0.00554
30	0.1863	0.7466	0.3368	0.7960	0.00494
45	0.1863	0.7255	0.2815	0.9466	0.00391
60	0.1863	0.7216	0.2712	0.9786	0.00303
75	0.1863	0.7176	0.2608	1.0120	0.00251
90	0.1863	0.7150	0.2539	1.0352	0.00214
105	0.1863	0.7150	0.2539	1.0352	0.00183
120	0.1863	0.7110	0.2435	1.0713	0.00166

Elaboración propia

Tabla 45. Constante de velocidad de reacción del acetato de isoamilo a 90 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\ln \left[\frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1863	1	1	0	---
15	0.1863	0.7532	0.3540	0.7548	0.00937
30	0.1863	0.7440	0.3299	0.8132	0.00505
45	0.1863	0.7242	0.2781	0.9571	0.00396
60	0.1863	0.7203	0.2677	0.9896	0.00307



75	0.1863	0.7123	0.2470	1.0591	0.00263
90	0.1863	0.7137	0.2504	1.0471	0.00216
105	0.1863	0.7110	0.2435	1.0713	0.00190
120	0.1863	0.7110	0.2435	1.0713	0.00166

Elaboración propia

Tabla 41. Constante de velocidad de reacción del acetato de isoamilo a 100 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\ln \left[\frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_t
0	0.1863	1	1	0	---
15	0.1863	0.74009	0.3195	0.8398	0.0104
30	0.1863	0.7216	0.2712	0.9786	0.00607
45	0.1863	0.7189	0.2642	1.0007	0.00414
60	0.1863	0.7150	0.2539	1.0352	0.00321
75	0.1863	0.7137	0.2504	1.0471	0.00260
90	0.1863	0.7084	0.2366	1.0964	0.00227
105	0.1863	0.7071	0.2332	1.1092	0.00196
120	0.1863	0.7031	0.2228	1.1490	0.00178

Elaboración propia

Resultados obtenidos de la valoración de las muestras obtenidas de la cinética de reacción para la formación del acetato de n-Butilo.

Tabla 42. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 70°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° de eq./litro)	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq./litro)	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	6.8	5.8426	5.8426	72
	0.5	6.8	5.8426		
	0.5	6.8	5.8426		
1	0.5	4.05	3.4798	3.4654	70
	0.5	4.05	3.4798		
	0.5	4	3.4368		
2	0.5	3.5	3.0072	3.0788	68
	0.5	3.65	3.1361		
	0.5	3.6	3.0931		
3	0.5	2.9	2.4917	2.5203	68
	0.5	3	2.5776		
	0.5	2.9	2.4917		



4	0.5	2.7	2.3198	2.3342	68
	0.5	2.7	2.3198		
	0.5	2.75	2.3628		
5	0.5	2.55	2.1910	2.1623	69
	0.5	2.5	2.1480		
	0.5	2.5	2.1480		
6	0.5	2.45	2.1050	2.0764	70
	0.5	2.4	2.0621		
	0.5	2.4	2.0621		
7	0.5	2.35	2.0191	2.0478	70
	0.5	2.4	2.0621		
	0.5	2.4	2.0621		
8	0.5	2.35	2.0191	2.0191	70
	0.5	2.35	2.0191		
	0.5	2.35	2.0191		

Elaboración propia

Tabla 43. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 80°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al matraz Erlenmeyer (mL)	Volumen Gastado de la disolución de NaOH (mL)	Normalidad ₁ de la Muestra (N° eq./litro) de	Normalidad promedio de la muestra (N° de eq/litro) de	Temperatura dentro del matraz de tres bocas (°C)
0	0.5	6.8	5.8426	5.8426	86
	0.5	6.8	5.8426		
	0.5	6.8	5.8426		
1	0.5	3.1	2.6635	2.6492	82
	0.5	3.05	2.6206		
	0.5	3.1	2.6635		
2	0.5	2.7	2.3198	2.3485	80
	0.5	2.75	2.3628		
	0.5	2.75	2.3628		
3	0.5	2.65	2.2769	2.2482	81
	0.5	2.6	2.2339		
	0.5	2.6	2.2339		
4	0.5	2.6	2.2339	2.2339	81
	0.5	2.6	2.2339		
	0.5	2.6	2.2339		
5	0.5	2.55	2.1910	2.1766	81
	0.5	2.55	2.1910		
	0.5	2.5	2.1480		



6	0.5	2.55	2.1910	2.1623	81
	0.5	2.5	2.1480		
	0.5	2.5	2.1480		
7	0.5	2.4	2.0621	2.0478	81
	0.5	2.4	2.0621		
	0.5	2.35	2.0191		
8	0.5	2.35	2.0191	1.9905	81
	0.5	2.3	1.9762		
	0.5	2.3	1.97616		

Elaboración propia

Tabla 44. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 90°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al Matraz Erlenmeyer (mL).	Volumen gastado de la disolución NaOH (mL).	Normalidad ₁ de la muestra (N° de eq/Litro).	Normalidad ₁ promedio de la muestra (N° de eq/Litro).	Temperatura dentro del Matraz (°C)
0	0.5	6.80	5.8426	5.8426	93
	0.5	6.80	5.8426		
	0.5	6.80	5.8426		
1	0.5	2.60	2.4917	2.5060	91
	0.5	2.65	2.5776		
	0.5	2.65	2.4487		
2	0.5	2.55	2.3198	2.2912	90
	0.5	2.50	2.2769		
	0.5	2.50	2.2769		
3	0.5	2.25	2.1480	2.1623	90
	0.5	2.25	2.1480		
	0.5	2.30	2.1910		
4	0.5	2.25	2.0621	2.0621	89
	0.5	2.20	2.0621		
	0.5	2.20	2.0621		
5	0.5	2.15	2.0191	1.9905	92
	0.5	2.10	1.9762		
	0.5	2.10	1.9762		
6	0.5	2.10	1.9762	1.9189	92
	0.5	2.15	1.8902		
	0.5	2.15	1.8902		
7	0.5	2.10	1.8902	1.8616	91
	0.5	2.10	1.8473		
	0.5	2.10	1.8473		
8	0.5	2.10	1.8043	1.8043	91
	0.5	2.10	1.8043		
	0.5	2.10	1.8043		

Elaboración propia



Tabla 45. Muestras obtenidas de la cinética de reacción para Acetato de n-Butilo a 100°C

Muestra	Volumen de la muestra agregada al Matraz Erlenmeyer (mL).	Volumen gastado de la disolución NaOH (mL).	Normalidad ₁ de la muestra (N° de eq/Litro).	Normalidad ₁ promedio de la muestra (N° de eq/Litro).	Temperatura dentro del Matraz (°C)
0	0.5	6.80	5.8426	5.8426	100
	0.5	6.80	5.8426		
	0.5	6.80	5.8426		
1	0.5	2.50	2.2339	2.1766	95
	0.5	2.40	2.1480		
	0.5	2.50	2.1480		
2	0.5	2.25	2.0621	2.0334	95
	0.5	2.25	1.9762		
	0.5	2.20	2.0621		
3	0.5	2.20	2.0191	2.0191	95
	0.5	2.20	2.0191		
	0.5	2.20	2.0191		
4	0.5	2.15	1.9762	1.9762	95
	0.5	2.15	1.9762		
	0.5	2.15	1.9762		
5	0.5	2.10	1.8043	1.8473	95
	0.5	2.15	1.8473		
	0.5	2.15	1.8902		
6	0.5	2.10	1.7614	1.7757	95
	0.5	2.05	1.7614		
	0.5	2.05	1.8043		
7	0.5	2.05	1.7184	1.7327	95
	0.5	2.05	1.7184		
	0.5	2.05	1.7614		
8	0.5	2.0	1.6754	1.6754	98
	0.5	2.0	1.6754		
	0.5	2.0	1.6754		

Elaboración propia

Calculo de la constante de velocidad de reacción para el acetato de n-Butilo:

Tabla 46. Constante de velocidad de reacción del acetato de n-butilo a 70 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\ln \left[\frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1537	1.0000	1.0000	0.0000	---
15	0.1537	0.8174	0.4694	0.5546	0.00568
30	0.1537	0.7877	0.3831	0.7207	0.00369
45	0.1537	0.7448	0.2585	1.0583	0.00361
60	0.1537	0.7305	0.2170	1.2141	0.00311
75	0.1537	0.7173	0.1786	1.3904	0.00285



90	0.1537	0.7173	0.1786	1.3904	0.00237
105	0.1537	0.7085	0.1530	1.5326	0.00224
120	0.1537	0.7063	0.1466	1.5721	0.00201

Elaboración propia

Tabla 47. Constante de velocidad de reacción del acetato de n-butilo a 80 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1537	1.0000	1.0000	0.0000	---
15	0.1537	0.7547	0.2873	0.9659	0.00990
30	0.1537	0.7316	0.2201	1.2010	0.00615
45	0.1537	0.7239	0.1978	1.2976	0.00443
60	0.1537	0.7228	0.1946	1.3123	0.00336
75	0.1537	0.7184	0.1818	1.3742	0.00282
90	0.1537	0.7173	0.1786	1.3904	0.00237
105	0.1537	0.7085	0.1530	1.5326	0.00224
120	0.1537	0.7041	0.1402	1.6136	0.00207

Elaboración propia

Tabla 48. Constante de velocidad de reacción del acetato de n-butilo a 90 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1537	1.0000	1.0000	0.0000	---
15	0.1537	0.7437	0.2553	1.0692	0.01096
30	0.1537	0.7272	0.2074	1.2548	0.00643
45	0.1537	0.7173	0.1786	1.3904	0.00475
60	0.1537	0.7096	0.1562	1.5134	0.00388
75	0.1537	0.7041	0.1402	1.6136	0.00331
90	0.1537	0.6986	0.1243	1.7267	0.00295
105	0.1537	0.6942	0.1115	1.8290	0.00268
120	0.1537	0.6898	0.0987	1.9444	0.00249

Elaboración propia

Tabla 49. Constante de velocidad de reacción del acetato de n-butilo a 100 °C

Tiempo (minutos)	$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right)$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1$	$\left[\ln \frac{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1}{\left(\frac{2\gamma C_c}{\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}\right) + 1} \right]$	K_1
0	0.1537	1.0000	1.0000	0.0000	---
15	0.1537	0.7184	0.1818	1.3742	0.01408
30	0.1537	0.7074	0.1498	1.5521	0.00795

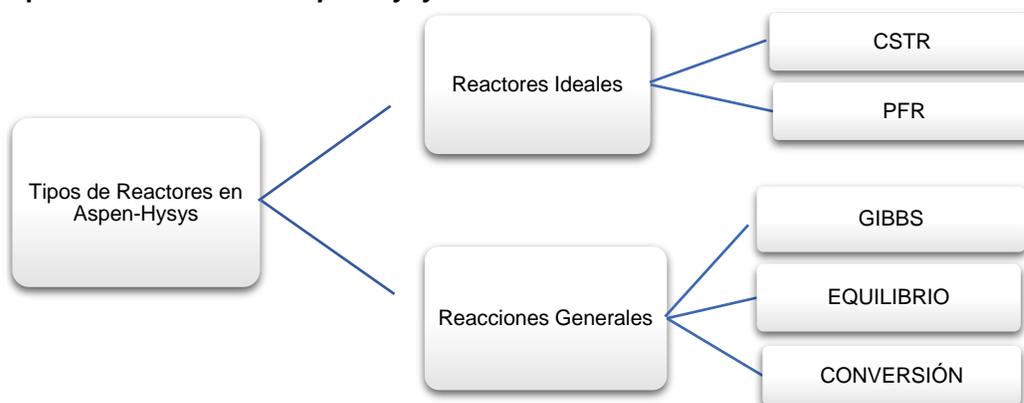


45	0.1537	0.7063	0.1466	1.5721	0.00537
60	0.1537	0.7030	0.1370	1.6351	0.00419
75	0.1537	0.6931	0.1083	1.8565	0.00380
90	0.1537	0.6876	0.0923	2.0082	0.00343
105	0.1537	0.6843	0.0827	2.1131	0.00309
120	0.1537	0.6799	0.0699	2.2745	0.00291

Elaboración propia

ANEXO II: SIMULACIÓN EN ASPEN-HYSYS® PARA LA SÍNTESIS DEL ACETATO DE N-BUTILO Y ACETATO DE ISOAMILO A ESCALA LABORATORIO

Tipos de reactores en Aspen-Hysys®:



REACTORES IDEALES

Este tipo de reactores se puede asociar únicamente con cualquiera de los modelos de reacción que emplean parámetros cinéticos.

El Reactor de Tanque Agitado Continuo:

El reactor de tanque agitado continuo (CSTR) consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado (material producido). La condición de agitación no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiado viscosa.

El CSTR calcula las condiciones de las corrientes de salida del reactor considerando que está perfectamente mezclado y que la concentración en cada punto del reactor es la misma. Se puede emplear para reacciones en fase líquida o gaseosa, pero debe especificarse.

El modelo CSTR es un modelo algebraico estándar que ha estado en los paquetes de simulación por muchos años. Para especificar el reactor es necesario asociarle una o varias reacciones y especificar:

- Volumen del reactor
- Nivel de líquido
- Temperatura de salida de productos o calor transferido



- Presión de salida de los productos o la caída de presión en su interior.
- La estequiometría de las reacciones
- Los parámetros de la velocidad de reacción de cada reacción.

Dimensionamiento:

Se debe especificar por lo menos una de las siguientes medidas: volumen, diámetro o altura (altura se especifica en tanque horizontales).

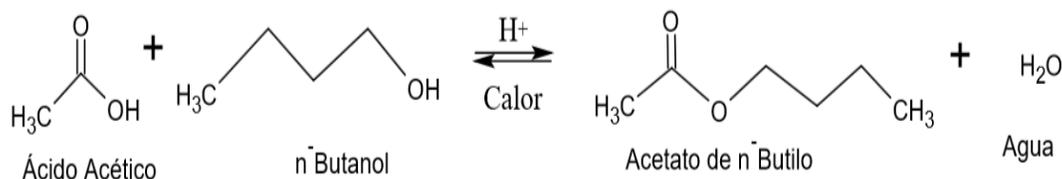
Modelo Termodinámico: NRTL

Cualquier simulación de un proceso requiere disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, o han de circular, entre los distintos equipos de la planta, en todas las condiciones de composición, presión y temperatura que puedan llegarse a verificar en la operación de la misma.

Se eligió el modelo tipo NRTL debido a que es capaz de representar el comportamiento de los equilibrios LV, LL y LLV. En general, es más preciso que otros modelos termodinámicos en sistemas agua/compuestos orgánicos. Puede usarse en sistemas diluidos y en mezclas de hidrocarburos y alcoholes. Permite modelar sistemas donde existe un amplio rango de puntos de ebullición o composición entre componentes, o donde se requiere resolver simultáneamente equilibrios LV y LL. Es consistente termodinámicamente y puede aplicarse a sistemas ternarios y de orden superior usando parámetros obtenidos por regresión de datos de equilibrio binario. La extensión a mezclas multicomponentes es directa.

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACETATO DE N-BUTILO

Se llevar a cabo la siguiente reacción cinética dentro de un reactor de tanque agitado continuo (CSTR):



Especificaciones del Reactor:

Tipo:	CSTR
Volumen (mL):	250
Diámetro:	7
Altura:	8
Presión (mm Hg)	585
Temperatura de Operación (°C)	100
% de Conversión del Reactor:	100

Especificación de las alimentaciones al Reactor:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	17	585	25
Alcohol n-Butílico	28	585	25

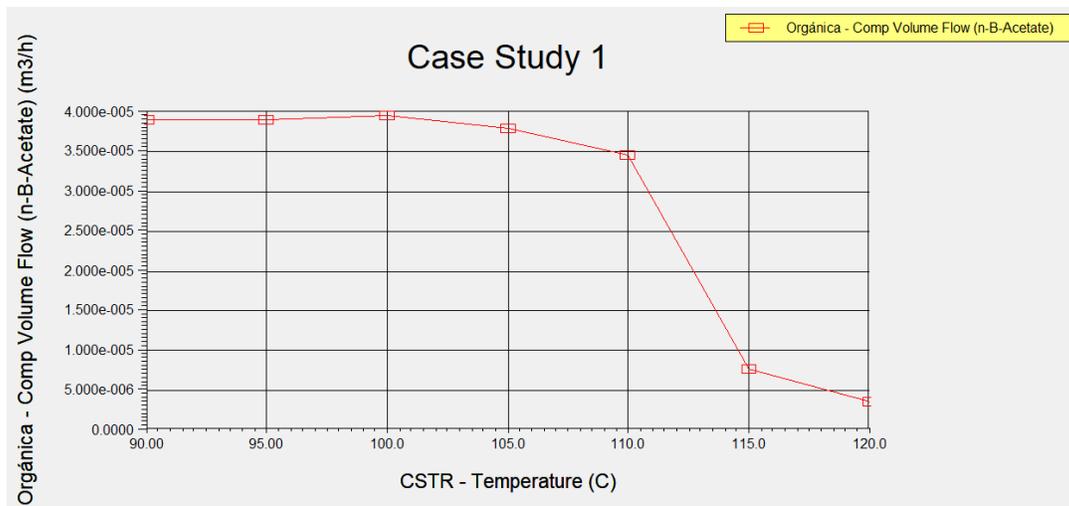


Ácido Sulfúrico	0.5	585	25
-----------------	-----	-----	----

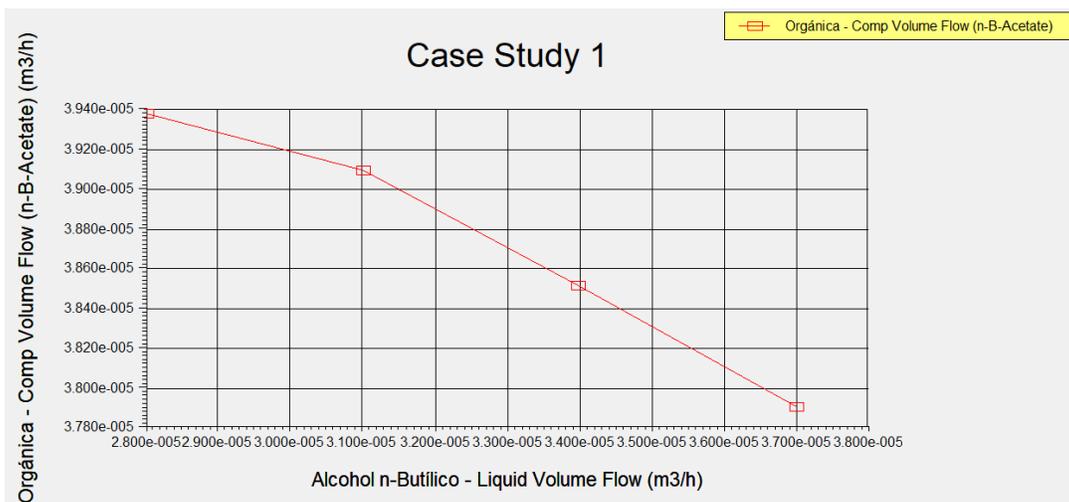
Parámetros de Arrhenius para la Cinética Química del Acetato de n-Butilo: [49]

Energía de Activación (kJ/mol)	56.57
Factor Pre-exponencial (mol/m ³ s)	61084

Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de n-Butilo:

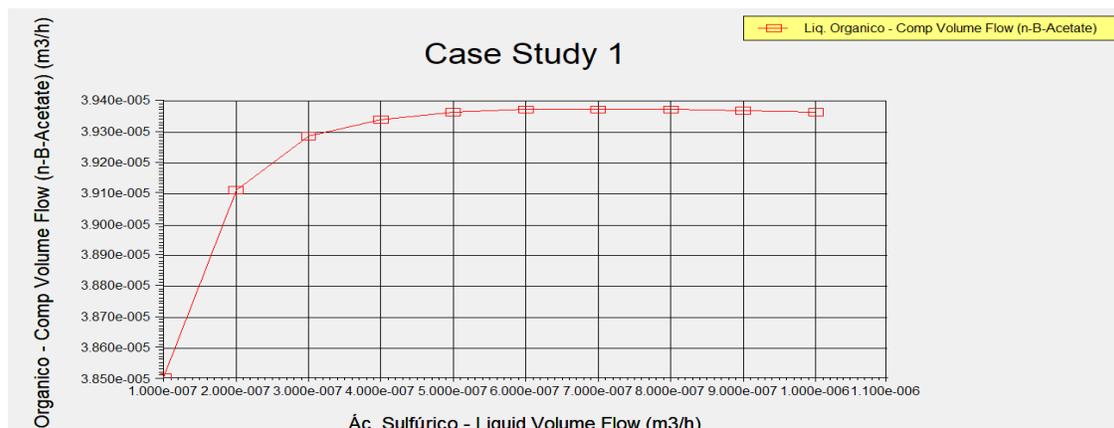


Efecto de un exceso de reactivo (alcohol n-butílico) en la formación de





Efecto de un aumento de catalizador (H₂SO₄) en la formación de Acetato de n-Butio:



Especificación de la salida del decantador (trampa Dean-Stark):

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Agua	5.1076	585	25

Especificación de la alimentación a la Destilación:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	6.59x10 ⁻⁶	585	25
Alcohol n-Butílico	0.89159	585	25
Ácido Sulfúrico	0.49997	585	25
Acetato de n-Butilo	39.237	585	25
Agua	0.27179	585	25

Especificación de la Torre de Destilación:

Numero de Etapas de Equilibrio	10
Tipo de Condensador	Total
Temperatura en reboiler (°C)	165
Presión (mm Hg)	585

Composición a la Salida de la Torre de Destilación:

Compuesto	Composición a la salida del Domo (mL)	Composición a la salida del fondo (mL)	Fracción Líquida a la salida del Domo	Fracción Líquida a la salida del fondo
Ácido Acético	6.59x10 ⁻⁶	1.43x10 ⁻¹³	0	0
Alcohol n-Butílico	0.89159	2.7510 ⁻¹⁰	0.022069	0
Ácido Sulfúrico	1.300610 ⁻⁴	0.4998	3x10 ⁻⁶	0.998950
Acetato de n-Butilo	39.236	5.2510 ⁻⁷	0.971200	0.001049
Agua	0.27179	1.1610 ⁻¹⁰	0.006728	0

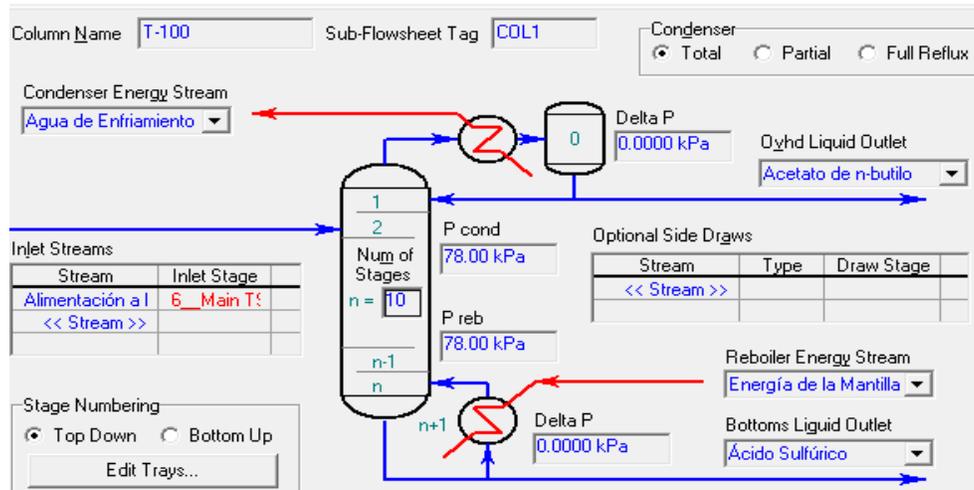
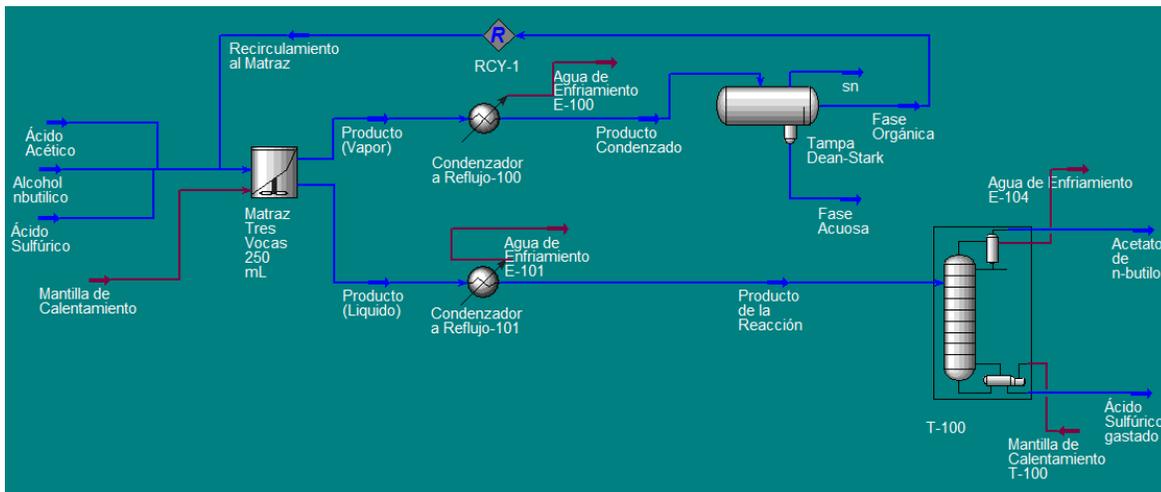
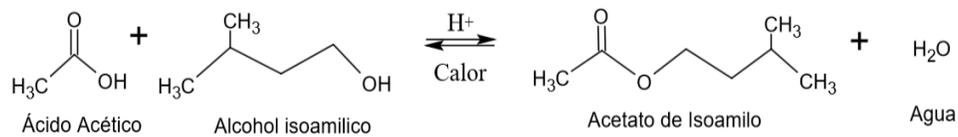


Diagrama del Proceso de Obtención del Acetato de n-Butilo:



SIMULACIÓN DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL ACETATO DE ISOAMILO:

Se lleva a cabo la siguiente reacción cinética dentro de un reactor de tanque agitado continuo (CSTR):



Especificaciones del Reactor:

Tipo:	CSTR
Volumen (mL):	250
Diámetro:	7



Altura:	8
Presión (mm Hg)	585
Temperatura de Operación (°C)	120
% de Conversión del Reactor:	100

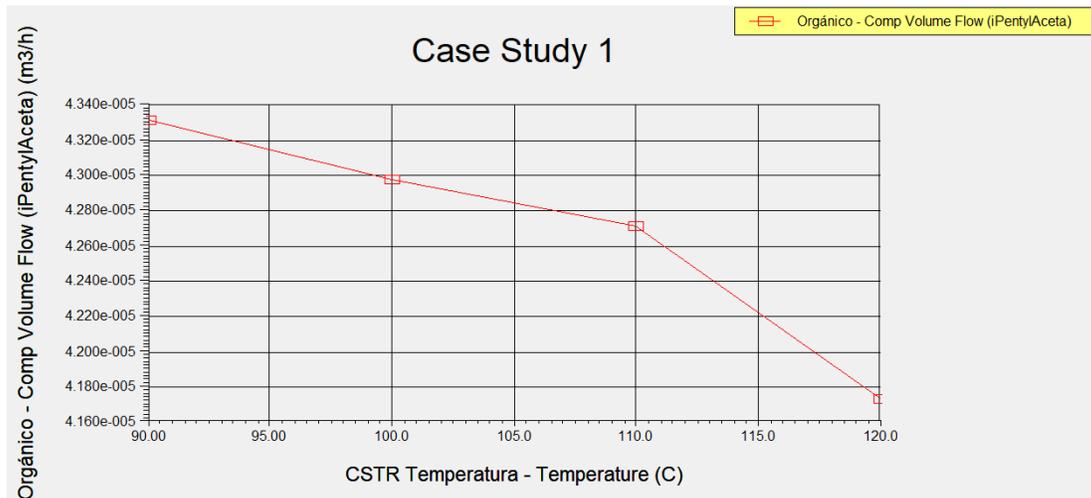
Especificación de las alimentaciones al Reactor:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	17	585	25
Alcohol Isoamílico	33	585	25
Ácido Sulfúrico	0.5	585	25

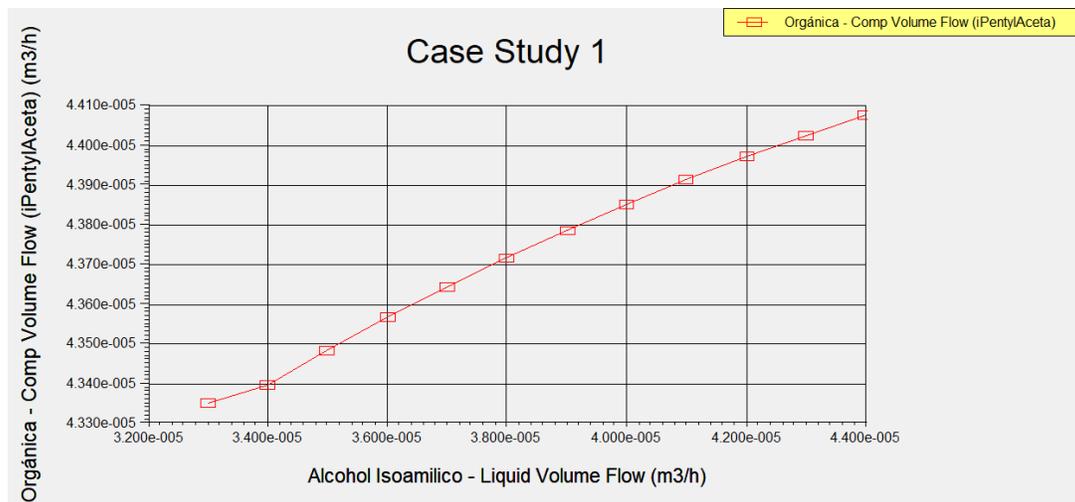
Parámetros de Arrhenius para la Cinética Química del Acetato de Isoamilo:^[50]

Energía de Activación (kJ/mol)	41.88
Factor Pre-exponencial (kmol/m ³ s)	61630

Efecto de la Temperatura en la formación del Acetato de Isoamilo:

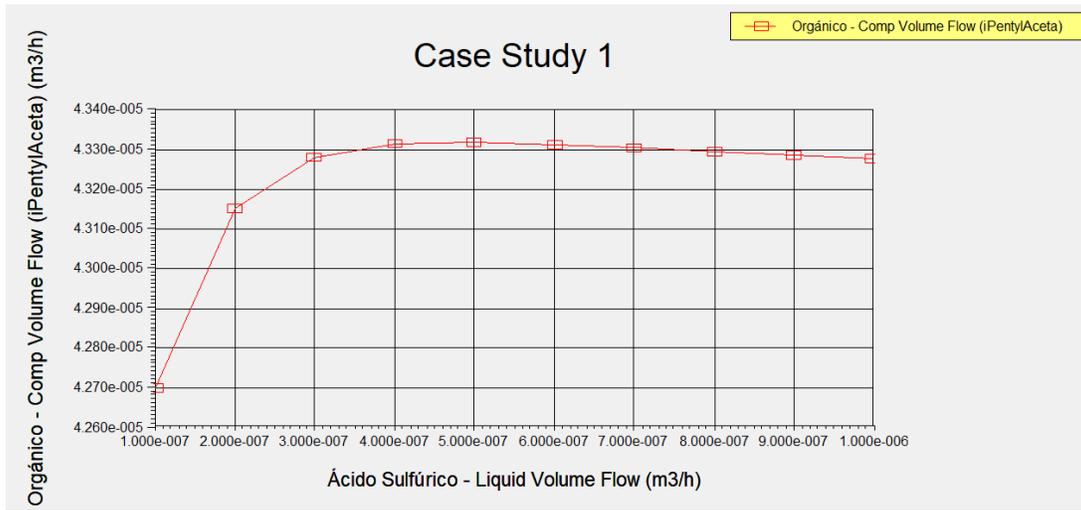


Efecto de un exceso de reactivo (alcohol isoamílico) en la formación de Acetato de Isoamilo:





Efecto de un aumento de catalizador (H₂SO₄) en la formación de Acetato de Isoamilo:



Especificación de la salida del decantador (trampa Dean-Stark):

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Agua	3.5217	585	25

Especificación de la alimentación a la Destilación:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	2.34x10 ⁻¹⁰	585	25
Alcohol Isoamílico	1.02235	585	25
Ácido Sulfúrico	0.49999	585	25
Acetato de Isoamilo	43.124	585	25
Agua	1.8395	585	25

Especificación de la Torre de Destilación:

Numero de Etapas de Equilibrio	10
Tipo de Condensador	Total
Temperatura en reboiler (°C)	186
Presión (mm Hg)	585

Composición a la Salida de la Torre de Destilación:

Compuesto	Composición a la salida del Domo (mL)	Composición a la salida del fondo (mL)	Fracción Líquida a la salida del Domo	Fracción Líquida a la salida del fondo
Ácido Acético	2.3410 ⁻¹¹	8.20x10 ⁻⁷	1x10 ⁻⁶	0
Alcohol Isoamílico	1.0235	2.23x10 ⁻⁹	0.022148	0
Ácido Sulfúrico	2.25x10 ⁻¹⁰	0.49977	5x10 ⁻⁶	0.998973
Acetato de Isoamilo	40.29132	143x10 ⁻⁶	0.938044	0.001025
Agua	1.8395	1.732x10 ⁻⁹	0.039803	0

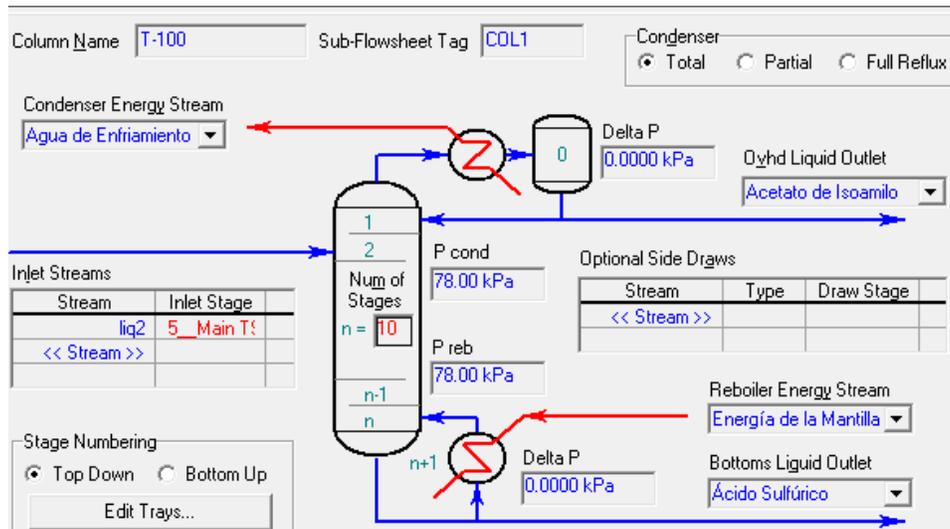
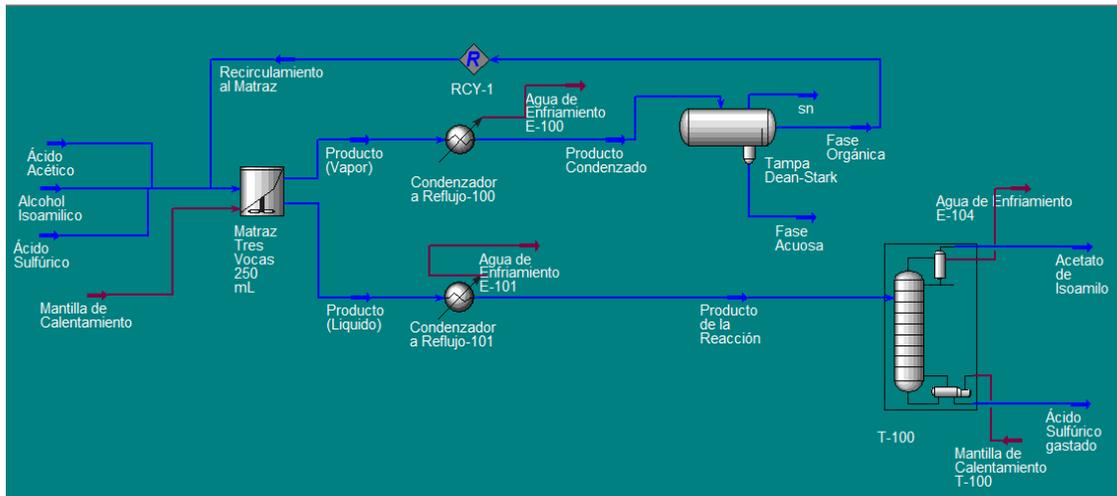


Diagrama del Proceso de Obtención del Acetato de Isoamilo:



Se evaluó una nueva simulación con las siguientes especificaciones para comprobar el efecto que tendría un exceso de alcohol isoamílico en la alimentación al reactor:

Especificaciones del Reactor:

Tipo:	CSTR
Volumen (mL):	250
Diámetro:	7
Altura:	8
Presión (mm Hg)	585
Temperatura de Operación (°C)	120
% de Conversión del Reactor	100

Especificación de las alimentaciones al Reactor:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	17	585	25



Alcohol Isoamilico	44	585	25
Ácido Sulfúrico	0.5	585	25

Especificación de la salida del decantador (trampa Dean-Stark):

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Agua	0.9527	585	25

Especificación de la alimentación a la Destilación:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	2.783×10^{-10}	585	25
Alcohol Isoamilico	12.018	585	25
Ácido Sulfúrico	0.50000	585	25
Acetato de Isoamilo	44.07	585	25
Agua	4.4199	585	25

Especificación de la Torre de Destilación:

Numero de Etapas de Equilibrio	10
Tipo de Condensador	Total
Temperatura en reboiler (°C)	186
Presión (mm Hg)	585

Composición a la Salida de la Torre de Destilación:

Compuesto	Composición a la salida del Domo (mL)	Composición a la salida del fondo (mL)	Fracción Líquida a la salida del Domo	Fracción Líquida a la salida del fondo
Ácido Acético	2.7832×10^{-11}	1.211×10^{-11}	0	0
Alcohol Isoamilico	12.018	3.655×10^{-10}	0.1986	0
Ácido Sulfúrico	1.526×10^{-08}	0.49985	3×10^{-06}	0.996356
Acetato de Isoamilo	44.068	1.7917×10^{-09}	0.728326	0.003571
Agua	4.4199	1.8104×10^{-11}	0.073050	0

Especificación de la salida del decantador (trampa Dean-Stark):

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Agua	3.1282	585	25

Especificación de la alimentación a la Destilación:

Compuesto	Volumen (mL)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
Ácido Acético	2.7548×10^{-11}	585	25
Alcohol Isoamilico	1.0235	585	25
Ácido Sulfúrico	0.49999	585	25
Acetato de Isoamilo	43.419	585	25
Agua	2.2453	585	25



Composición a la Salida de la Torre de Destilación:

Compuesto	Composición a la salida del Domo (mL)	Composición a la salida del fondo (mL)	Fracción Líquida a la salida del Domo	Fracción Líquida a la salida del fondo
Ácido Acético	2.4565×10^{-11}	3.9881×10^{-18}	0	0
Alcohol Isoamilico	1.023	2.022×10^{-12}	0.02192	0
Ácido Sulfúrico	2.0512×10^{-10}	0.49985	0	0.9972
Acetato de Isoamilo	43.418	1.3753×10^{-9}	0.9299	0.002745
Agua	2.2453	6.0796×10^{-19}	0.01462	0