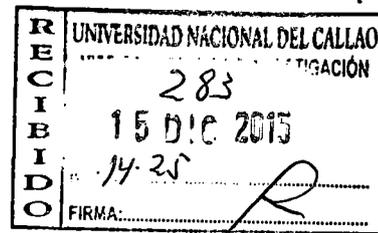
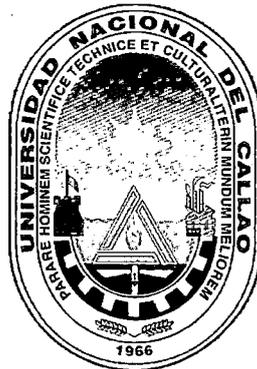


225

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD**  
**DE INGENIERIA QUÍMICA**



WIP  
May  
04/12/2015  
14:00  
400:

**INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**“OBTENCION DE ACETATO DE  
ETILO POR DESTILACION  
REACTIVA CON RESINA ACIDA  
COMO CATALIZADOR”**

**AUTOR:**

**ING. BERNARDINO RAMIREZ DURAND**

(PERIODO DE EJECUCION: Del 01/10/2013 al 30/09/15)

(Resolución de aprobación N° 984-2013-R)

Callao, 2015



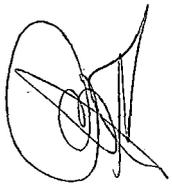
DIC 2015

A handwritten signature in the bottom left corner.

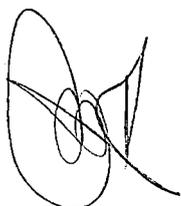
## CAPITULO I

### INDICE

I.	INDICE	1
II.	RESUMEN	3
III.	INTRODUCCIÓN	5
	3.1. Exposición del problema de la investigación	5
	3.1.1. Objetivo general	6
	3.1.2. Objetivo específico	6
	3.2. Importancia, y justificación de la investigación	6
	3.2.1. Importancia de la investigación	6
	3.2.2. Justificación de la investigación	7
IV.	MARCO TEORICO	9
	4.1. Antecedentes del estudio	9
	4.2. Generalidades sobre reactivos y productos	10
	4.2.1. Ácido acético, propiedades y usos	10
	4.2.2. Etanol, propiedades y usos	11
	4.2.3. Acetato de etilo, propiedades y usos	12
	4.3. Proceso de esterificación	13
	4.4. Catálisis homogénea y heterogénea	14
	4.5. Catálisis con resina de intercambio iónico	15
	4.6. Amberlite IR 120	17
	4.7. Termodinámica de esterificación	18
	4.8. Cinética de la reacción de esterificación	21
	4.8.1. Velocidad de reacción	22
	• Influencia de la temperatura	
	• Influencia de la agitación	
	4.8.2. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción	23
	4.8.3. Influencia de la velocidad de agitación	24
	4.9. Equilibrio químico y reversibilidad	24
	4.10. Destilación reactiva	25



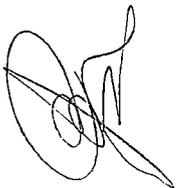
4.10.1	Influencia del equilibrio liquido-vapor en el proceso de destilación reactiva	26
V.	MATERIALES Y METODOS	28
5.1.	Materiales utilizados en la investigación	28
5.1.1.	Reactivos e insumos.	28
5.1.2.	Materiales utilizados	28
5.1.3.	Equipo experimental	28
5.2.	Población de la investigación y la mezcla correspondiente Con sus características.	30
5.3.	Técnicas y procedimientos e instrumentos de recolección de recolección de datos	31
5.4.	Técnicas de análisis, métodos estadísticos aplicados	33
VI.	RESULTADOS	36
VII.	DISCUSIÓN	41
VIII.	REFERENCIALES	43
IX.	APENDICE	46
X.	ANEXOS	51



## II. RESUMEN.

El presente trabajo se desarrolló en la escala de laboratorio de la síntesis de acetato de etilo en fase líquida, en operación simultánea de reacción y destilación (destilación reactiva batch), utilizando una resina de intercambio iónico (Amberlite IR 120) como catalizador. Por medio de la construcción del equipo experimental, utilizando un agitador magnético, se determinaron las condiciones para las cuales la operación está limitada por el equilibrio químico de la reacción y no por efectos cinéticos. Finalmente, se estableció la factibilidad de implementación del proceso de esterificación a través de un arreglo de reacción separación simultánea. Por este proceso se obtiene el acetato de etilo puro como de fondos del equipo de destilación reactiva, sobrepasando los límites de conversión del sistema reactivo. Se efectuaron ensayos para determinar la influencia de la temperatura (72°C, 77°C, 82°C) para la relación molar de alimentación (etanol/ácido 1:1) sobre la velocidad de reacción, y se obtuvieron la expresión para la constante de velocidad, la constante de equilibrio y por último, se determinó la conversión alcanzada según la reacción de esterificación sin destilación reactiva y con destilación reactiva a 77°C y a las mismas condiciones de operación.

**PALABRA CLAVE:** Esterificación, Destilación reactiva, Resina de intercambio iónico, Acetato de etilo, reacción heterogénea, Etanol, ácido acético.



## ABSTRACT

This work was developed in the laboratory scale synthesis of ethyl acetate in the liquid phase, in simultaneous reaction and distillation operation (batch reactive distillation), using an ion exchange resin (Amberlite IR 120) as a catalyst. Through the construction of the experimental equipment, using a magnetic stirrer, the conditions for which the operation is limited by the chemical reaction equilibrium and kinetic effects not determined. Finally, the feasibility of implementing esterification process is established through a reaction under simultaneous separation. By this process pure ethyl acetate is obtained as funds reactive distillation equipment, beyond the limits conversion of the reagent system. Tests were conducted to determine the influence of temperature (72 ° C, 77 ° C, 82 ° C) to the molar feed ratio (ethanol / acid 1: 1) on the reaction rate, and expression was obtained for rate constant, the equilibrium constant and finally the conversion reached as the esterification reaction without distillation was determined with reactive and reactive distillation at 77 ° C and the same operating conditions.

**KEYWORD:** Esterification, reactive distillation, ion exchange resin, ethyl acetate, heterogeneous reaction, ethanol, acetic acid.



## III. INTRODUCCIÓN.

### **3.1. Exposición del problema de la investigación.-**

La esterificación de ácido acético con etanol, es un sistema de reacción clásica reversible donde la conversión se logra mediante el equilibrio y con una diferencia de volatilidad entre los productos, estos aspectos han recibido considerable atención en la literatura y de los investigadores en los últimos años, por lo que se ha propuesto un proceso de reacción y destilación (destilación reactiva) que es un proceso ideal para la síntesis de acetato de etilo. El funcionamiento de la reacción con la separación en una sola pieza del equipo ofrece ventajas distintas sobre el acercamiento convencional, secuencial. Especialmente para las reacciones limitadas por el equilibrio tales como reacciones de esterificación y de la hidrólisis del éster, la conversión puede ser creciente más allá de la conversión del equilibrio químico debido al retiro continuo de uno de los productos de la reacción de la zona reactiva.

La síntesis de acetato de etilo convencional es por calentamiento de una mezcla de etanol y ácido acético sobre ácido sulfúrico (o ácido fosfórico) como catalizador en fase homogénea, el proceso se denomina **esterificación de Fischer**.

En la práctica el uso de catalizadores inorgánicos tiene varios inconvenientes. El alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de la formación del éter y también puede ocurrir la descarboxilación del ácido orgánico.

Por otro lado, una reacción reversible puede proceder hacia izquierda o hacia la derecha, esto está limitado por el equilibrio químico. Recordando el **Principio de Le Chatelier**: Cuando un sistema que se encuentra en equilibrio dinámico, es perturbado por una variación de



presión, temperatura, volumen o cantidad de alguno de los componentes, el sistema pierde su estado de equilibrio, de tal forma que minimiza el efecto de dicha perturbación hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio.

Entonces, en base a lo dicho anteriormente, en el proceso de destilación reactiva va separando in situ uno de los productos de menor punto de ebullición, la conversión de equilibrio se desplazará hacia el lado del éster, alcanzando un nuevo estado de equilibrio, con lo que se optimizará el proceso de esterificación.

Por otro lado, al reemplazar un catalizador como  $H_2SO_4$ , HCl, etc. Con una resina de intercambio iónico como catalizador, tiene ventajas sobre las anteriores, no son corrosivos, fácil de recuperar y es reutilizable, amigable con la naturaleza y no peligroso para la salud.

### **3.1.1. Objetivo General**

Obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador

### **3.1.2. Objetivos Específicos**

1. Determinar la velocidad de reacción de esterificación.
2. Diseñar y construir el equipo experimental de destilación –reactiva.
3. Determinar los efectos catalíticos de la resina acida.
4. Determinar las variables de proceso de obtención de acetato de etilo.

## **3.2. Importancia y Justificación de la investigación.-**

### **3.2.1. Importancia de la investigación.**

El presente trabajo de investigación es posible que tenga trascendencia a nivel industrial en procesos de esterificación y otros donde es posible



la utilización de resinas de intercambio iónico como catalizadores en procesos renovables y cuidado del medio ambiente [14].

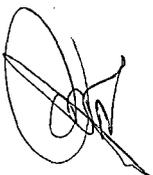
Una de las principales limitaciones que caracteriza a los sistemas de esterificación está asociada con la reversibilidad de la reacción y sus restricciones en cuanto a conversión debidas al equilibrio químico. Como respuesta a estas dificultades se han generado alternativas de proceso, entre las que destaca principalmente la destilación reactiva o catalítica (DR), tecnología que reúne simultáneamente y en una sola unidad la reacción química y separación. Esta brinda la posibilidad de obtener conversiones muy superiores a la del equilibrio a través de la remoción selectiva de los productos de la reacción, al mismo tiempo mayor selectividad al producto de interés.

Por otro lado, el empleo de las resinas como catalizador es particularmente interesante y novedoso, ya que pueden utilizarse bien resinas nuevas o bien resinas previamente utilizadas en el proceso y permite evitar la utilización de ácidos minerales habitualmente utilizadas en la producción de ésteres, además proporciona una disminución en gastos de reactivos, así como una disminución de los problemas de efluentes que se generarían en caso que no utilizar estas resinas.

Desde el punto de vista de las aplicaciones de la destilación reactiva y el uso de resinas como catalizador en los procesos de esterificación, es interesante investigar el carácter tecnológico de estos casos, como reto ingenieril para adquirir conocimiento y arte que refuerza los aspectos académicos profesionales.

### **3.2.2. Justificación de la investigación.**

Por lo dicho anteriormente es importante desarrollar experimentos y dar soluciones a las diferentes problemáticas presentadas en el proceso de obtención de acetato de etilo. Con este fin, el trabajo que se desarrolla



aquí busca contribuir en esta importante área, a través de la aplicación de tecnologías actuales en procesos selectivos de la ingeniería química.

El tema de investigación es importante porque se trata de un caso ingenieril de interés industrial, con propósitos encaminados dentro de los 12 principios de la química verde, o sea se trata de un proceso que no es peligroso para la salud del hombre y respetuoso del medio ambiente, que no lo hace los procesos tradicionales.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, la destilación-reactiva es interesante y está condicionada por una serie de suposiciones:

- El proceso de esterificación debe proceder conjuntamente con un equilibrio de fases en un mismo intervalo de presión y temperatura. Esto es así, ya que la cinética de la reacción debe ser elevada.
- Las fases líquido vapor han de estar en equilibrio durante el proceso.
- La fase vapor es homogénea.
- La reacción solo tiene lugar en la fase heterogénea, líquido catalizador.

Además de estas limitantes, las características de los sistemas de esterificación están asociadas con la reversibilidad de la reacción y sus restricciones en cuanto a conversión debidas al equilibrio. Como respuesta a estas dificultades es investigar y generar alternativas de solución al proceso hasta lograr el producto final de interés, aplicando las tecnologías ya mencionadas más arriba.



## IV. MARCO TEÓRICO.

### 4.1. Antecedentes del Estudio.

Emil Fischer y Arthur Speier (1891), describe por primera vez la reacción de esterificación que consiste en la formación de un éster por reflujo de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido, que hoy lleva su nombre "**esterificación de Fischer**". La mayoría de los ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, pero el alcohol debe ser generalmente un alcohol primario o secundario. Los catalizadores más comúnmente usados para una esterificación de Fischer, incluyen al ácido sulfúrico, ácido tosilico y un ácido de Lewis como el triflato de escandio (III). La reacción suele llevarse a cabo sin un solvente, particularmente cuando hay un gran exceso de reactante, o en un solvente no polar. Los tiempos de reacción comunes varían de 1 a 10 horas a temperaturas de 60-110°C.

Los esteres son sustancias que cuentan con una enorme importancia industrial, y es por ello que se sintetizan enormes cantidades cada año; debido a esa importancia, se han llevado a cabo numerosos y diferentes procesos para la obtención final de esteres. La forma quizás más común, es la utilización de calor para calentar una mezcla de dos sustancias, un alcohol y un ácido, conocida como esterificación de Fischer-Speier [4, 17]. La reacción contraria a la reacción de esterificación, también se encuentra catalizada por ciertas trazas o restos de ácido y se conoce como reacción de hidrolisis. La reacción tiene un equilibrio, el cual depende totalmente de la naturaleza que presenten el alcohol y el ácido que intervienen. Dicho equilibrio puede encontrarse desplazado para formar un éster si contamos con un exceso de sustancia alcohólica. Por otro lado, la reacción de hidrolisis se ve ampliamente favorecida se empleamos un exceso de agua en el proceso reactivo.



Orjuela A. y Leiva L. (2003), desarrollaron un estudio de selección a escala de laboratorio, sobre ocho agentes catalíticos para la reacción de esterificación de ácido acético y butanol sobre siete resinas de intercambio catiónico y una matriz zeolítica, tomando en cuenta algunas parámetros fisicoquímicos, como los pre tratamientos requeridos para la activación, la acidez, la resistencia térmica, el desempeño en reacción, etc. Se encontró que las resinas de intercambio macroporosas son los catalizadores más eficientes.

Leiva L. y Orjuela A. (2004), estudiaron los conceptos y principios básicos que sustentan la operación de destilación reactiva (DR) para la producción de acetato de n-pentilo, se llevó a cabo una simulación para estudiar el proceso y evaluar alternativas de operación los resultados muestran que el sistema reactivo exhibe un fenómeno de azeotropía reactiva.

## **4.2. Generalidades sobre reactivos y productos.**

### **4.2.1 - Ácido acético, propiedades y usos.**

El ácido acético, se puede encontrar en forma de ion acetato. Éste es un ácido que se encuentra en el vinagre, siendo el principal responsable de su sabor y olor agrios.

#### **Propiedades físicas**

- Líquido higroscópico
- Incoloro, claro
- Inodoro, olor punzante (a vinagre)

#### **Propiedades químicas**

- Soluble en agua, alcohol, éter, glicerina, acetona, benceno, y tetra cloruro de carbono.



- Buen disolvente de varios compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos como el azufre y el fósforo.
- Anhidro cristaliza a 17°C tomando un aspecto parecido al hielo, conocido como *ácido acético glacial*.
- **pH:** 2,4
- Es insoluble en sulfuro de carbono.

### **Usos**

- Aditivo utilizado en la industria de alimentos por su capacidad para regular la acidez y sus propiedades como conservador.
- Como bactericida.
- Se emplea en la fabricación de esteres o esencias, acetatos.
- Fijador de colores.
- Disolvente.

#### **4.2.2 - Etanol, propiedades y usos.**

El alcohol etílico o etanol es un alcohol que se presenta como un líquido incoloro e inflamable, volátil, con un olor característico y sabor picante. Al mezclarse con agua en cualquier proporción, da una mezcla azeotrópica. Es conocido sencillamente con el nombre de alcohol. Sus vapores son más pesados que el aire.

De manera natural, se obtiene a través de fermentación, por medio de levaduras a partir de frutas, caña de azúcar, maíz, cebada, sorgo, papas y arroz entre otros. Después de la fermentación puede llevarse a cabo una destilación para obtener un producto con una mayor cantidad de alcohol.

### **Usos**

La industria emplea mucho el alcohol etílico como disolvente para lacas, barnices, perfumes y condimentos; como medio para reacciones químicas,



y para recristalizaciones. Además, es una materia prima importante para síntesis.

#### **4.2.3 - Acetato de etilo, propiedades y usos**

Es un líquido incoloro, no residual, su olor es característico al relacionarse con frutas.

Es miscible con hidrocarburos, cetonas, alcoholes y esterés.

Poco soluble en agua.

Densidad de 900 Kg/ m<sup>3</sup>

Punto de ebullición 77 °C.

El acetato de etilo es un líquido incoloro con olor a frutas, inflamable, menos denso que el agua y ligeramente miscible con ella. Sus vapores son más densos que el aire.

Se obtiene por destilación lenta de una mezcla de ácido acético, etanol, ácido sulfúrico y agua, o bien, a partir de acetaldehído anhidro en presencia de etóxido de aluminio. Se usa en esencias artificiales de frutas, como disolvente de nitrocelulosa, barnices y lacas, en la manufactura de piel artificial, películas, placas fotográficas, seda artificial, perfumes y limpiadores de telas, entre otras.

#### **El acetato de etilo es utilizado como:**

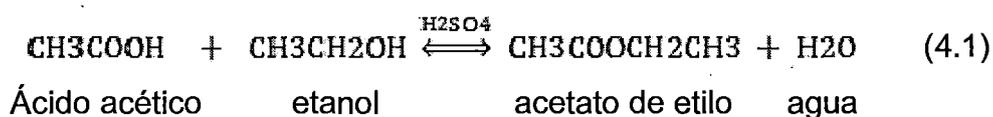
- Solvente
- Saborizante sintético
- Fabricación de perfumes y tinturas.
- Solvente de nitrocelulosa, barnices y lacas



- Manufactura de piel artificial, películas y placas fotográficas, seda artificial, perfumes y limpiadores de telas
- En la industria de textiles, cosmética, alimentaria, farmacéutica.
- Producción de tintas para la industria gráfica
- Solventes de pinturas
- Creación de adhesivos y colas industriales derivados de la celulosa
- Esencias artificiales de frutas
- Solvente para compuestos explosivos
- Reactivo en manufacturas de pigmentos
- Fabricación de perfumes

#### 4.3. Proceso de esterificación.

Los ésteres pueden proceder tanto de ácidos orgánicos como inorgánicos. La reacción de esterificación más habitual se da entre un ácido orgánico carboxílico (R-COOH) y un alcohol (R'-OH), obteniéndose un éster (R-COO-R') y agua. Ejemplo la formación de acetato de etilo, según la reacción



Normalmente, el rendimiento en el equilibrio (65 % de éster) o sea no llega a desaparecer por completo los reactivos ya que la reacción es reversible. Para favorecer la formación del producto deseado, se recurre al desplazamiento del equilibrio de la reacción por diferentes técnicas: tecnologías de membranas (per vaporación), tamices moleculares, vacío o altas temperaturas para evaporar el agua, sales higroscópicas, o la eliminación de cualquiera de los productos mediante cualquier cambio de estado [2,14, 21].

Habitualmente, se utilizan alcoholes de cadena corta, como el metanol o el etanol que reaccionan más rápidamente puesto que son moléculas pequeñas y no tienen cadenas ramificadas que dificulten el proceso. De igual forma ocurre con los ácidos, cuanto más simples sean, más fácil es la formación del éster [19].

Así, la facilidad de los alcoholes para formar esteres sigue el orden:

**Primarios > secundarios > terciarios**

Del mismo modo, la facilidad de los ácidos sigue el orden:

**HCOOH > H<sub>3</sub>COOH > R-CH<sub>2</sub>-COOH**

La esterificación catalítica se lleva a cabo frecuentemente con catalizadores ácidos. Los más comunes son el ácido clorhídrico (HCl) y el sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), debido a su fuerte acidez. Estos catalizadores tienen la particularidad de estar disueltos en el medio de reacción y la separación suelen ser costosa, además de estar en contacto con el producto. Los catalizadores sólidos ácidos como las resinas de intercambio iónico, pueden separarse más fácilmente (por filtración) y son reutilizables (acidificándola para un nuevo uso).

#### **4.4 - Catálisis homogénea y heterogénea**

El catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. Es de vital importancia aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química, y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas [2].

Catálisis es la ciencia que estudia los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa. En los estudios de catálisis se acostumbra distinguir, según el número de fases participantes en la reacción, entre catálisis homogénea, que comprende sistemas catalíticos formados por una sola



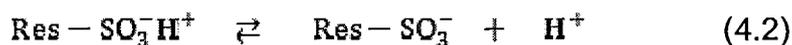
fase gas o líquida, y la catálisis heterogénea que incluye aquellos por dos o más fases, como gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido, etc.

La catálisis heterogénea es el área del conocimiento que trata del estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material extraño (catalizador) actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente [2].

En catálisis heterogénea el catalizador que actúa se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos.

#### 4.5. Catálisis con resina de intercambio iónico.

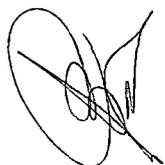
El fenómeno de reacción se lleva a cabo cuando los reactantes son transportados desde la fase fluida hasta la superficie (en resinas de tipo gel) y hasta el interior de los poros de la resina porosa, donde se encuentran en contacto con los grupos catalíticamente activos de la resina. Cuando se emplea como catalizador, las resinas de intercambio fuertemente ácidas, el grupo  $\text{HSO}_3^-$  está unido a la matriz polimérica de divinilbenceno - estireno, de manera que el contraion (grupo intercambiable) es  $\text{H}^+$ , que es el grupo móvil en la superficie de la estructura de la resina y que actúa como catalizador para reacciones ácidas en las cuales se requiere de la presencia de iones  $\text{H}^+$  para acelerar la reacción de acuerdo a la siguiente disociación [2]:



Dónde:

**Res** - Representa la matriz polimérica.

Esta disociación ocurre en la superficie de la resina y por consiguiente las moléculas de reactantes deben de transportarse hasta el interior de la

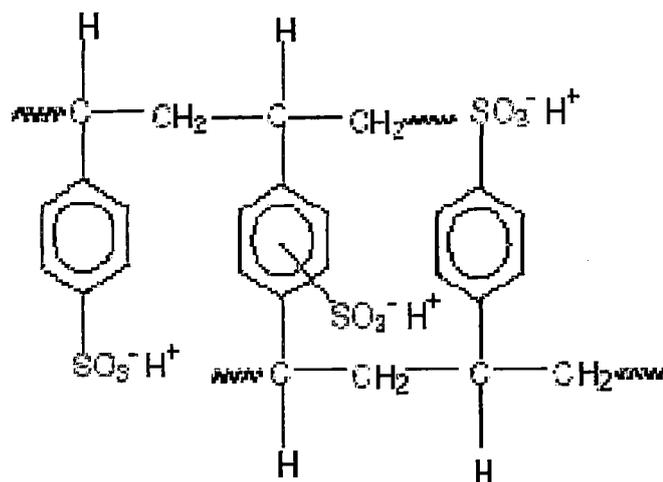


estructura para que ocurra el encuentro con el grupo  $H^+$  (sitio activo del catalizador) y así generar los productos de la reacción.

En el mercado existen resinas divididas en dos grupos teniendo en cuenta las mayores diferencias estructurales: Geles y resinas macro reticulares. El transporte de la molécula de reactante desde el seno del fluido hasta el interior de la estructura de la resina porosa, se efectúa a través de una delgada capa de fluido que rodea la partícula de resina conocida como capa de Nernst de manera que el transporte a través de esta película ocurre únicamente por difusión. Una vez atravesada la película, las moléculas de reactantes se difunden al interior de la resina, hinchada por la solución ( $H^+$ , para resinas de intercambio catiónico) y ocurre entonces la reacción mediante un mecanismo análogo a la catálisis homogénea [14].

**FIGURA N° 4.1**

Estructura de una resina acida catiónica.



Fuente: Obtenido de [24].

Los catalizadores de esterificación pueden ser tanto ácidos como básicos, pero normalmente suelen ser de tipo ácido ya que tienden a ceder protones al ácido carboxílico y los catalizadores básicos se utilizan en las reacciones de transesterificación, como la producción de biodiesel.

#### 4.5.1. Amberlite IR 120.

La resina de intercambio catiónico Amberlite IR 120 combina las propiedades de alta capacidad y gran resistencia a la fractura que pudiera ser provocada por la fricción y por impacto osmótico, ofreciendo una mínima caída de presión a través del lecho en una amplia variedad de condiciones de operación. Las características más importantes son:

- Alta capacidad.
- Resistencia a la fractura de las perlas.
- Estable dentro del rango completo de pH.
- Insoluble en todo los solventes comunes.

Las aplicaciones más importantes de la resina Amberlite IR 120:

- En suavizaciones: La durabilidad y alta capacidad permite su uso para la suavización industrial del agua. Su gran resistencia a la fractura ofrece un mínimo de generación de material fino y por tanto una operación más prolongada a las condiciones de diseño de pérdida de carga que una resina intercambiadora de cationes tipo Gel Estándar.
- En procesos químicos: La gran resistencia física convierte en una excelente resina seleccionada para aplicaciones de procesos químicos.

El catalizador utilizado ha sido la resina Amberlite IR 120 en su forma sódica, el cual es pasado a su forma ácida fuerte [1, 24]. Las características típicas de esta resina se muestran en la siguiente tabla:



**Tabla N 4.1**

Características típicas de la resina Amberlite IR 120

<b>Característica típica</b>	<b>Detalle</b>
Tipo	Catiónica de ácido fuerte
Matriz	Copolimero de estireno divinilbenceno
Grupo funcional	Sulfonato
Forma iónica	Na <sup>+</sup>
Capacidad de intercambio	≥ 2.0 (forma Na <sup>+</sup> )
Capacidad de retención de humedad	45 -50 % (en forma acid) )
Tamaño de media armónica	0.600 – 0.800 mm
Densidad	1.18 g/ml

Fuente: Adaptado de (24)

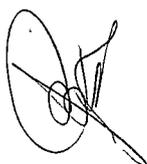
**4.7. Termodinámica de la esterificación.**

Por medio del análisis termodinámico se puede predecir los rangos de las condiciones de operación de la reacción de esterificación para la reacción de ácido acético y Metanol. Abordaremos la obtención de algunas magnitudes termodinámicas para la reacción de esterificación, como son: variación de la entalpía estándar,  $\Delta H^\circ$ ; variación de la entropía estándar,  $\Delta S^\circ$ , y variación energía libre de Gibbs estándar,  $\Delta G^\circ$ . Para ello emplearemos la siguiente ecuación [6, 16, 25]:

$$\Delta Q_{rxn}^\circ = \sum_{i=1}^n n_i \Delta Q_{f \text{ PRODUCTOS}_i}^\circ - \sum_{i=1}^n n_i \Delta Q_{f \text{ REACTANTES}_i}^\circ \quad (4.3)$$

Dónde:

$\Delta Q_{rxn}^\circ$  – Variación de la función de estado de la reacción a condiciones estándar (P= 1013.25 hPa = 1 atm y a 25 °C = 298.15 K). Ya sea la función de estado: entalpía (Q=H), energía libre de Gibbs (Q=G) o entropía (Q=S).



n - Número de moles del reactante o del producto i en la ecuación química balanceada.

$\Delta Q_f^\circ$  - Variación de la función de estado de formación del compuesto i a condiciones estándar indicadas. Ya sea la función de estado: entalpía (Q=H), energía libre de Gibbs (Q=G) o entropía (Q=S).

Los datos termodinámicos a condiciones estándar para determinar la Entalpía, Entropía y Energía Libre de Gibbs estándar de formación de los reactivos: ácido acético y etanol para obtener como productos acetato de etilo y agua, a las condiciones estándar (273.15 k y 101.325 kPa), se dan en la tabla N°4.2 en la página siguiente.

**TABLA N 4.2**

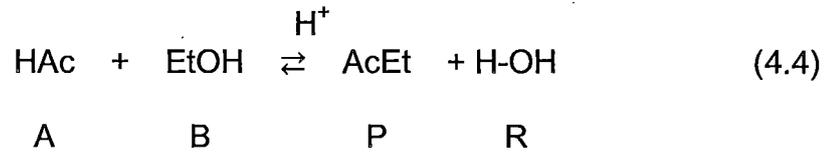
Datos de entalpía, entropía y energía Libre de Gibbs de formación de ácido acético, etanol, acetato de etilo y agua a las condiciones estándar (273.15 k y 101.325 kPa).



Componente	$\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol	$\Delta G_f^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S_f^\circ$ , J/(mol K)
Ácido acético	- 434.840	- 376.690	-195.036
Etanol	- 234.81	-168.280	-223.143
Acetato de etilo	- 442.92	- 327.400	-387.456
Agua	- 241.800	-228.600	-44.270

**Fuente:** Datos obtenidos de YAWS, L. CARL, 1999 [30].

Sea la ecuación química de esterificación



Dónde: **A** (Ácido acético), **B** (Etanol), **P** (Acetato de Etilo) y **R** (Agua).

La entalpía de esterificación a condiciones estándar es:

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = (\Delta H_{fP}^{\circ} + \Delta H_{fR}^{\circ}) - (\Delta H_{fA}^{\circ} + \Delta H_{fB}^{\circ}) \quad (4.5)$$

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = (-442.92 - 241.8) - (-434.84 - 234.81)$$

$$\Delta H_{298 K}^{\circ} = -15.07 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -15070 \text{ J/mol}$$

Resulta ser entalpía negativa = - 15.07 kJ/mol.

Lo cual indica que la reacción de esterificación es exotérmica.

La energía Libre de Gibbs a condiciones estándar es:

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = (\Delta G_{fP}^{\circ} + \Delta G_{fR}^{\circ}) - (\Delta G_{fA}^{\circ} + \Delta G_{fB}^{\circ}) \quad (4.6)$$

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = (-327.4 - 228.6) - (-376.69 - 168.28)$$

$$\Delta G_{298 K}^{\circ} = -11.03 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = -11030 \text{ J/mol}$$



Resulta que la energía Libre de Gibbs de esterificación a condiciones estándar es = -11.03 kJ/mol. Es una reacción exergónica y posible que procede por debajo a 100°C.

La entropía a condiciones estándar para la reacción de esterificación resultan ser = -13.547 J/mol

$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = (\Delta S_{fP}^{\circ} + \Delta S_{fR}^{\circ}) - (\Delta S_{fA}^{\circ} + \Delta S_{fB}^{\circ}) \quad (4.7)$$

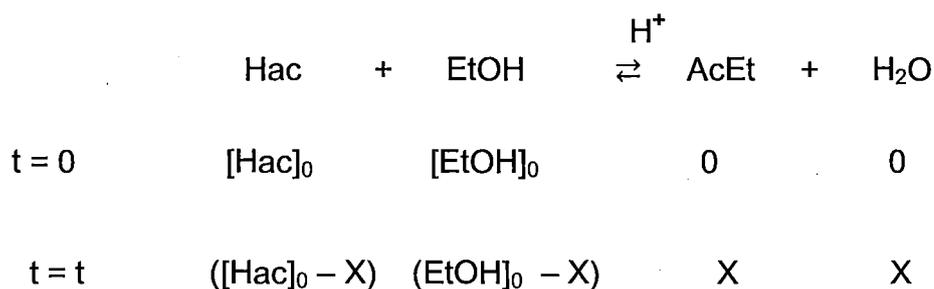
$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = (-387.456 - 44.27) - (-195.036 - 223.143)$$

$$\Delta S_{298 K}^{\circ} = -13.547 \text{ J/mol}$$

Estos resultados referenciales a condiciones estándar para la esterificación nos indican que la reacción es exotérmica y que se desplaza a favor de los productos.

#### 4.8. Cinética de la reacción de esterificación.

La esterificación se lleva a cabo haciendo reaccionar el ácido acético con el etanol, para producir 1 mol de acetato de etilo y 1 mol de agua, como se muestra a continuación



Si la reacción se lleva a cabo con: [Hac]<sub>0</sub> = [EtOH]<sub>0</sub>, y si  $k_1$  es la constante de velocidad de formación de los productos y  $k_2$  es la constante de velocidad de regeneración de los reactantes.



#### 4.8.1 – Velocidad de reacción.

La velocidad de formación del acetato de etilo se representa como:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([\text{Hac}]_0 - X)^2 - k_2(X)^2 \quad (4.8)$$

Para el sistema en el equilibrio:

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad (4.9)$$

Entonces, la ecuación anterior queda:

$$k_1([\text{Hac}]_0 - X_e)^2 = k_2(X_e)^2 \quad (4.10)$$

Dónde:

$$k_2 = \frac{k_1([\text{Hac}]_0 - X_e)^2}{X_e^2} \quad (4.11)$$

Reemplazando  $k_2$  en (4.8) resulta:

$$\frac{dX}{dt} = k_1([\text{Hac}]_0 - X)^2 - \left[ \frac{k_1([\text{Hac}]_0 - X_e)^2}{X_e^2} \right] (X^2) \quad (4.12)$$

Integrando adecuadamente la ecuación diferencial anterior, se llega a:


$$Y = \frac{X_e}{2[\text{Hac}]_0([\text{Hac}]_0 - X_e)} \ln \left| \frac{[\text{Hac}]_0 X_e + X([\text{Hac}]_0 - 2X_e)}{[\text{Hac}]_0 (X_e - X)} \right| = k_1 t \quad (4.13)$$

Si representamos  $Y$  vs  $t$ , resulta una recta cuya pendiente es  $k_1$ .

$$k_1 = \left\{ \frac{X_e}{2[\text{Hac}]_0([\text{Hac}]_0 - X_e)} \ln \left[ \frac{[\text{Hac}]_0 X_e + X([\text{Hac}]_0 - 2X_e)}{[\text{Hac}]_0 (X_e - X)} \right] \right\} / t \quad (4.14)$$

Por tanto, para la reacción de esterificación tendrá su constante de velocidad,  $k_1$ , de segundo orden toma unidades de  $(\text{mol L}^{-1} \text{ t}^{-1})$  ó  $(\text{L/mol}) \text{ t}^{-1}$ .

Si el modelo cinético es válido, al graficar  $Y$  vs  $t$ , se ajusta a una línea recta que pasa por el origen. La *constante de velocidad de reacción*,  $k_2$ , para cada temperatura se calcula a partir de la pendiente de la recta ajustada sobre la gráfica, ver la gráfica N° 6.3.

#### 4.8.2 - Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

La constante de velocidad ( $k$ ) de esterificación es fuertemente dependiente de la temperatura, de acuerdo a la ecuación establecida inicialmente por el químico Arrhenius [3]:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (4.15)$$

Que puede expresarse en forma logarítmica:

$$\ln k(T) = \left( \frac{-E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (4.16)$$

Dónde:

$A$  = constante denominada "factor pre-exponencial" o "factor de frecuencia".

$E_a$  = energía de activación, J/mol.

$R =$  constante universal de los gases  $= 8,314 \text{ J/mol K}$ .

$T =$  temperatura absoluta, K.

La representación gráfica de la ecuación 4.16 permite determinar la energía de activación,  $E_a$ , a partir de la pendiente de la recta  $\ln k$  versus  $1/T$  y de la ordenada en el origen de la misma permite determinar el factor de frecuencia,  $A$  para el sistema en estudio.

La ecuación (4,15), conocida como *ecuación de Arrhenius*, ha demostrado ser válida para representar el comportamiento de la constante de velocidad con la temperatura para la mayoría de las reacciones químicas y en un amplio intervalo de temperatura. No existen valores típicos para el factor de frecuencia y la energía de activación, si bien para cada familia de reacciones existen correlaciones que permiten el cálculo de la energía de activación.

#### **4.8.3 - Influencia de la velocidad de agitación.**

Se encontró que la velocidad de agitación es de 450 rpm, es suficiente para mantener todas las partículas de catalizador en suspensión y vencer la resistencia de la película líquida a la transferencia de masa externa. La velocidad de agitación no afecta a la velocidad de reacción.

#### **4.9. Equilibrio químico y reversibilidad.**

La reacción reversible es aquella que ocurre simultáneamente en dos sentidos. Al mismo tiempo los reactivos se transforman en productos y los productos se transforman en reactivos. Sin embargo, durante las reacciones químicas se observa una tendencia natural del sistema a alcanzar un estado de equilibrio dinámico.

Según la Ley de acción de masa o la ley del equilibrio dinámico las concentraciones de los reactivos y de productos son constantes, pero no necesariamente iguales.

La constante de equilibrio (K) es definido a partir de la ecuación (4.11) como

$$K = \frac{(X_g)^2}{([Hac]_0 - X_g)^2} \quad (4.17)$$

#### 4.10. Destilación reactiva.-

Proceso de destilación acompañado de reacción química. Es un proceso en el cual ocurre simultáneamente la reacción química y la separación de productos. Este sin duda una de las tecnologías que más ventajas potenciales ofrece para la síntesis química en relación con los procesos convencionales, donde la reacción y la separación se llevan cabo secuencialmente.

La aplicación de la destilación reactiva DR, hoy en día es para sistemas reactivos en las cuales el equilibrio químico afecta la conversión a productos de interés por la presencia de este y otros productos secundarios. En estos casos, este proceso permite la separación de estos componentes desplazando el equilibrio hacia una mayor conversión del producto deseado.

Las características de la destilación reactiva son:

- Disminución de precio de los equipos.
- Mayor conversión en reacciones de equilibrio.
- Aprovechamiento del calor de reacción, ahorro energético.
- Mejora la selectividad de la reacción. Evita formación de subproductos.

 La aplicación de la destilación reactiva está condicionada por una serie de suposiciones:

- La reacción debe proceder conjuntamente con un equilibrio de fases en un mismo intervalo de presión y temperatura.

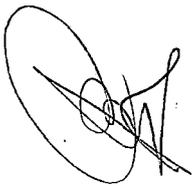
- Las fases líquido vapor han de estar en equilibrio en cada etapa.
- La fase líquida es homogénea.
- La reacción solo tiene lugar en la fase líquida.
- Separación de una mezcla de punto de ebullición próximo o una mezcla azeotrópica.
- Evitar la aparición de reacciones indeseadas durante la destilación.
- Combinar reacción química y separación por destilación dentro de un mismo aparato o equipo.

#### **Ventajas:**

- Simplificación o eliminación de las secuencias de separación.
- Mejora de la conversión y en la selectividad
- Reducción de la cantidad de catalizador requerido.
- Reducción en la formación azeótropos.
- Reducción de las reacciones secundarias.

Como la destilación reactiva implica los efectos combinados de la reacción y la destilación, existen varias variables de diseño y operación relevantes a multiplicidad. Por esta razón, es importante conocer la región de operación donde la columna de destilación opera y entender como la columna responderá a los cambios en las variables de operación.

De todas maneras, el éxito de esta operación unitaria se encuentra ligado al estudio de la cinética de la reacción de interés y del equilibrio de fases de los componentes involucrados, junto con las restricciones adicionales que se pueden presentar, tales como la ocurrencia de azeótropos y su posible persistencia a pesar de la reacción.



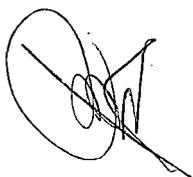
#### **4.10.1. Influencia del equilibrio liquido-vapor en el proceso de destilación reactiva**

En el proceso de destilación reactiva, los reactivos y productos pueden formar mezclas isotrópicas líquidas de dos o más compuestos químicos que hierven a temperatura constante y que se comportan como se estuviesen formados por un solo componente. Un azeótropo puede hervir a una temperatura superior, intermedia o inferior a la de los constituyentes de la mezcla, permaneciendo el líquido con la misma composición inicial, al igual que el vapor, por lo que no es posible separarlos por destilación.

En general, este caso puede presentarse cuando los constituyentes de la mezcla difieren en:

- a) Cohesión molecular
- b) Polaridad
- c) Longitud de la cadena
- d) Algunos de los componentes están asociados en el estado líquido.

Este problema se presenta en la esterificación de ácido acético y etanol, dos azeótropos acetato de etilo-etanol y etanol-agua como se puede ver en las figuras del apéndice N° 9.3 y apéndice N° 9.5, por tanto, es necesario dar un estudio para definir si o no afecta la conversión o formación del producto.



## **∇. MATERIALES Y METODOS**

### **5.1. Materiales utilizados en la investigación.**

#### **5.1.1- Reactivos:**

- Ácido acético (99 % en peso de acidez total), vendido por Merck.
- Etanol (98,5 %) vendido por Merck.
- Hidróxido de sodio, vendido por Merck, para análisis por titulación.
- Fenolftaleína, vendido por Merck, indicador acido-base.
- Catalizador, resinas de intercambio iónico, amberlite IR 120, en su forma hidrógeno, vendido por Cimatec.
- Agua destilada

#### **5.1.2- Materiales:**

- Materiales de escritorio: papel, lapiceros, computadora.
- 12 Erlenmeyer de 250 mL.
- Dos buretas de 50 y 100 mL.
- Picetas
- 12 pipetas volumétricas con bombilla de 1 mL.
- Dos soportes universal con juego de pinzas
- Recipiente cilíndrico para baño María.
- Cronómetro
- Termómetros 0-100 °C
- Aceite vegetal para baño María.

#### **5.1.3- Equipos:**

##### **a)- Equipos e instalación experimental para esterificación:**

El reactor batch de diseño especial (Ver Figura N° 5.1) para el proceso de esterificación que consta de los siguientes componentes:

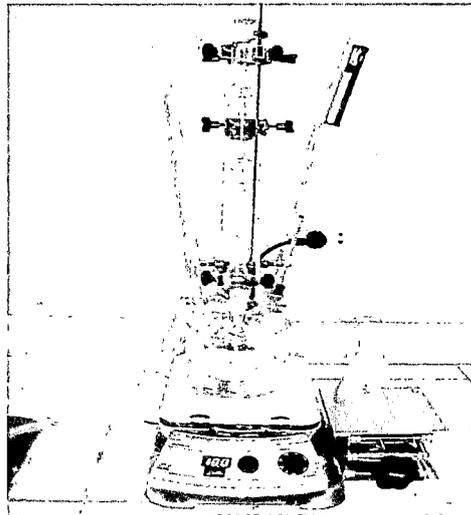
- Una plancha de calentamiento eléctrico con agitación magnética.

Con sistema para controlar la temperatura y las rpm del agitador.



- Balón de 250 mL de cuatro bacas esmeriladas: usado como reactor batch con baño de aceite.
- Condensador de bolas para reflujo
- Termómetro de 0-100 °C
- Dispositivo para tomar muestra de reactantes.
- Magneto para agitación.
- Bureta de titulación de 150 mL

**FIGURA N° 5.1**  
EQUIPO EXPERIMENTAL PARA ESTUDIAR LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN



Diseño propio.

**b)- El equipo experimental para destilación reactiva.**

La instalación experimental, de diseño especial, se muestra en la Figura N° 5.2, el cual consta de los siguientes componentes:

- Una plancha de calentamiento eléctrico con agitación magnética. Con sistema para regular y controlar la temperatura y las rpm.
- Balón de 250 mL de cuatro bacas esmeriladas: usado como reactor batch acoplado con un separador Dean-Stark con

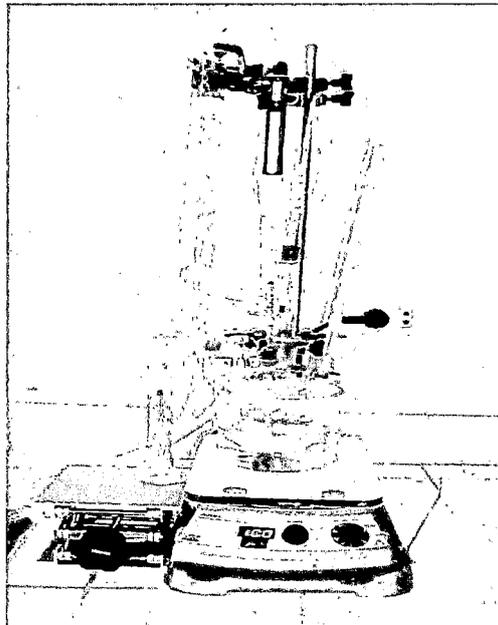


refrigerante instalado en posición para reflujo para condensar el vapor del producto destilado.

- Termómetro de 0-100 °C
- Dispositivo para tomar muestra de reactantes.
- Magneto para agitación.
- Un refractómetro de mesa tipo Abbe.

**FIGURA N° 5.2**

**EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DESTILACIÓN-REACTIVA**



Diseño propio.

**5.2- Población de la investigación y la muestra correspondiente, con sus características.**

- La población de la investigación involucra el reactor batch con sistema de calentamiento, agitación y condensador, Los reactivos y productos obtenidos para operación en forma discontinua o

batch, separador Dean-Stark con refrigerante instalado en posición para reflujo para condensar el vapor del producto destilado en el caso de destilación reactiva.

- La muestra es una mezcla líquida, incolora, olor a ácido. En el caso de la destilación reactiva, la muestra del reactor es también una mezcla líquida y la muestra del destilado (condensado) es líquida, incolora con sabor a frutas.
- Las pruebas experimentales se ha realizado en el laboratorio de Alimentos de la Facultad de Ingeniería Química.

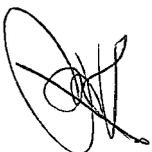
### 5.3- Las técnicas, procedimientos e instrumentos de recolección de datos.

La obtención del lactato de etilo se ha estudiado por dos métodos, uno por el proceso de esterificación sin destilación y segundo por destilación reactiva.

Para el primer caso se tiene el **procedimiento experimental siguiente**.

El sistema experimental es preparado según las condiciones y parámetros ya preestablecidos que a continuación se fijan:

Volumen de ácido acético alimentado	: 58.1 mL
Volumen de etanol alimentado	: 58.9 mL
Volumen total de reactantes	: 117 ml
Peso de catalizador seco (2.5% w/v)	: 3.0 g
Agitación magnética en el reactor	: 450 rpm
Temperaturas de esterificación	: 72, 77 y 82°C
Alícuota de muestra reaccionante	: 1,0 mL
Molaridad estandarizada de NaOH	: 0,1 M
Indicador ácido-base fenolftaleína	: 2 gotas



El equipo se pone en marcha simultáneamente el cronometro y el calentamiento del reactor a temperatura y agitación preestablecidos. Luego. A tiempos preestablecidos se toma 1 ml de muestra con una pipeta de 1 ml de capacidad provista de un sistema de succión y se vierte en un erlenmeyer refrigerado en hielo, para ser analizado.

Para el segundo caso el equipo experimental de destilación reactiva, ya puesta en prueba en blanco y listo para las corridas experimentales.

El procedimiento experimental, se repite de manera similar al primer caso, la toma de muestra se realiza a intervalos de tiempo pre establecidos con una pipeta de 1 ml y es depositado s en un erlenmeyer refrigerado para ser analizado. Solo con la diferencia aquí la toma de muestra del destilado es aproximadamente de 0.5 ml y luego es analizado inmediatamente en un refractómetro.

**La determinación de los volúmenes de los reactantes para una alimentación estequiometria.**

Los experimentos se realizaran con una relación molar de etanol/ ácido acético de 1:1 para lo cual calculamos los volúmenes de los mismos:

$$R = \frac{n_{HAc}}{n_{EtOH}} = 1 \tag{5.1}$$

$$R = \frac{\rho_{HAc} \cdot V_{HAc} \cdot PM_{EtOH}}{\rho_{EtOH} \cdot V_{EtOH} \cdot PM_{HAc}}$$

$$V_{EtOH} = \frac{\rho_{HAc} \cdot V_{HAc} \cdot PM_{EtOH}}{R \cdot \rho_{EtOH} \cdot PM_{HAc}} \tag{5.2}$$

$$V_{EtOH} + V_{HAc} = V_{Total} \tag{5.3}$$

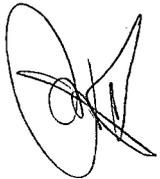
Reemplazando (5.1) y (5.2) en (5.3):

$$\frac{\rho_{HAc} \cdot V_{HAc} \cdot PM_{EtOH}}{\rho_{EtOH} \cdot PM_{HAc}} + V_{HAc} = V_{Total} \tag{5.4}$$

Dónde:

$$\rho_{HAc} = 1,043 \frac{g}{mL} \tag{5.5}$$

$$\rho_{EtOH} = 0,790 \frac{g}{mL} \tag{5.6}$$



$$PM_{\text{HAc}} = 60,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.7)$$

$$PM_{\text{EtOH}} = 46,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad (5.8)$$

$$V_{\text{Total}} = 117 \text{ mL} \quad (5.9)$$

Sustituyendo los valores numéricos en (5.4):

$$1,01289 V_{\text{HAc}} + V_{\text{HAc}} = 117 \text{ mL} \quad (5.10)$$

De donde se obtiene:

$\begin{aligned} V_{\text{HAc}} &= 58,1 \text{ mL} \\ V_{\text{EtOH}} &= 58,9 \text{ mL} \\ \hline \text{Total: } &117 \text{ mL} \end{aligned}$
--

Finalmente, resulta una alimentación estequiometrica, que se utilizó en todas las experiencias:

$\begin{aligned} n_{\text{HAc}}^0 &\cong n_{\text{HAc},0} \cong 1,0 \text{ Mol} \\ n_{\text{EtOH}}^0 &\cong n_{\text{EtOH},0} \cong 1,0 \text{ Mol} \end{aligned}$
--

#### 5.4- Técnica de análisis, métodos estadísticos aplicados para la conversión de la información colectada en datos elaborados.

La muestra obtenida en ambos casos es analizada por titulación utilizando solución estándar de NaOH 0.1 molar empleando fenolftaleína como indicador, hasta que cambie de color a rosa pálida, reportándose el volumen de solución de NaOH 0.1 molar gastado en la neutralización de cada muestra y con este valor se determina los moles convertidos de ácido acético en producto en cada intervalo.

A continuación se describe el cómo se **determina del avance de la esterificación.**

La evaluación del número de moles de ácido acético convertido ( $X_{\text{HAc}}$ ) en acetato de etilo (HAcEt o  $X_A$ ) durante un intervalo de tiempo, se determina tomando 1 mL de muestra y se cuantifica por titulación con una solución de NaOH 0.1 molar usando como indicador gotas de fenolftaleína.

$$X_{\text{HAc}} = X = \frac{n_{\text{HAc},0} - n_{\text{HAc}}}{n_{\text{HAc},0}} \quad (5.11)$$

Si  $n_{\text{HAc},0} = 1,0 \text{ mol}$

Se simplifica a:

$$X_{\text{HAc}} = X = \frac{1 - n_{\text{HAc}}}{1} = 1 - n_{\text{HAc}} \quad (5.12)$$

Por titulación de la muestra, tenemos la relación preestablecida y conocida:

$$\text{Moles de HAc} = \text{moles de NaOH} \quad (5.13)$$

$$(V * M)_{\text{HAc},m} = (V * M)_{\text{NaOH}} \quad (5.14)$$

$$M_{\text{HAc}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{(V * M)_{\text{NaOH}}}{V_m}$$

$$n_{\text{HAc}} (\text{mol}) = \frac{(V * M)_{\text{NaOH}}}{V_m} * V_{\text{Total}} (\text{L}) \quad (5.15)$$

Dónde:

$V_m$  = volumen de muestra = 1,0 mL (igual en todas las ensayos)

$V_{\text{Total}}$  = volumen Total = 117 mL = 0,117 L

$$M_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Reemplazando estos valores en (5.15), se llega:

$$n_{\text{HAc}}(\text{mol}) = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) * 0,1 \text{ mol/L}}{1 (\text{mL})} * 0,117 (\text{L})$$

Resultando la ecuación que nos da directamente  $n_{\text{HAc}}$  que quedan sin reaccionar en el tiempo (t) a partir del gasto de la solución de NaOH de 0, 1 molar:

$$n_{\text{HAc,t}}(\text{mol}) = 0,0117 \left( \frac{\text{mol}}{\text{mL}} \right) * V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) \quad (5.16)$$

Los métodos estadísticos aplicados, la recolección de muestras y los resultados del análisis de las mismas son reportados en cuadros, para ver la secuencia de la conversión del producto y el consumo de reactivos y estos datos se correlacionan de manera gráfica, para visualizar mejor los resultados obtenidos experimentalmente y contrastarlos con los resultados bibliográficos y tomar las conclusiones.



## VI. RESULTADOS.

**TABLA RESULTADO N° 6.1**

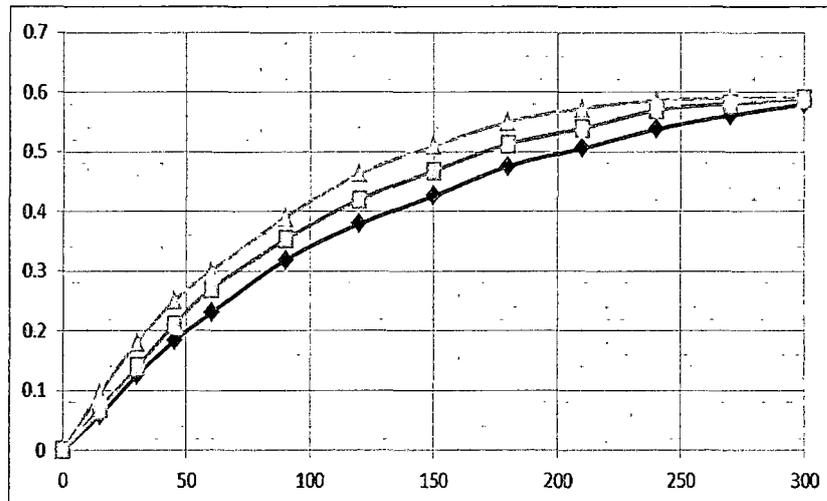
DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINACION DE CONDICIONES DE EQUILIBRIO

t min	Temperatura								
	72 °C			77°C			82°C		
	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N <sub>HAc</sub> mol	X <sub>A</sub>	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N <sub>HAc</sub> mol	X <sub>A</sub>	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N <sub>HAc</sub> mol	X <sub>A</sub>
0	0	1	0	0	1	0	0	1	0
15	80.4	0.941	0.059	79.5	0.930	0.070	77.4	0.905	0.095
30	74.8	0.875	0.125	73.5	0.860	0.140	70.1	0.820	0.180
45	69.8	0.816	0.183	67.5	0.790	0.210	64.1	0.750	0.250
60	65.8	0.770	0.230	62.4	0.730	0.270	59.8	0.700	0.300
90	58.2	0.681	0.319	55.3	0.647	0.353	52.1	0.610	0.390
120	53.1	0.621	0.379	49.6	0.580	0.420	45.9	0.537	0.463
150	49.1	0.575	0.426	45.5	0.532	0.468	41.9	0.490	0.510
180	44.9	0.524	0.476	41.6	0.487	0.513	38.5	0.450	0.550
210	42.2	0.494	0.506	39.4	0.461	0.539	36.5	0.427	0.573
240	39.5	0.462	0.538	36.7	0.430	0.570	35.4	0.414	0.586
270	37.5	0.439	0.561	35.8	0.419	0.581	35.1	0.410	0.590
300	35.9	0.420	0.580	35.0	0.410	0.590	35.1	0.410	0.590

Fuente: Elaboración propia

**GRAFICO DE RESULTADO N° 6.1**

DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINACION DE CONDICIONES DE EQUILIBRIO



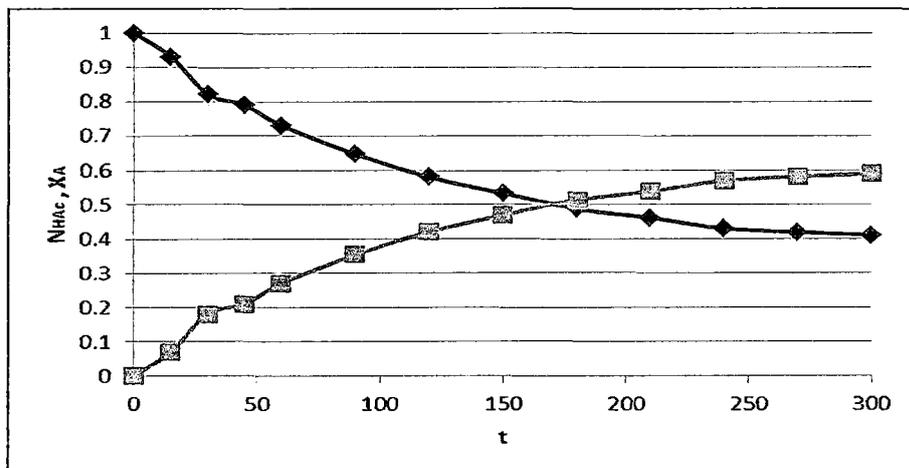
Fuente: Elaboración propia.

**TABLA DE RESULTADOS N° 6.2**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINACION DE CONDICIONES**  
**DE EQUILIBRIO: T= 77°C**

T (min)	$n_{HAc}$ (mol)	$X_A$ (mol)
0	1	0
15	0.930	0.070
30	0.860	0.140
45	0.790	0.210
60	0.730	0.270
90	0.647	0.353
120	0.580	0.420
150	0.532	0.468
180	0.487	0.513
210	0.461	0.539
240	0.430	0.570
270	0.419	0.581
300	0.410	0.590

Fuente: Elaboración propia.

**GRAFICO RESULTADOS N° 6.2**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINACION DE CONDICIONES**  
**DE EQUILIBRIO: T=77°C.**



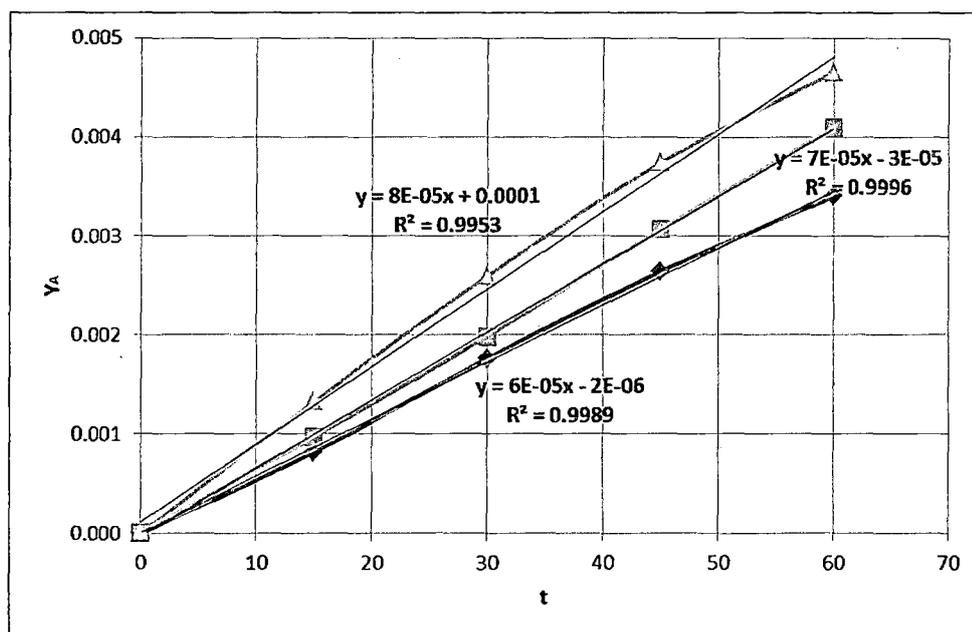
Fuente: Elaboración propia.

**TABLA DE RESULTADOS N° 6.3**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN**

t	Y a 72°C	Y a 77°C	Y a 82°C
0	0.0000000	0.0000000	0.0000000
15	0.0008157	0.0009702	0.0013253
30	0.0017603	0.0019822	0.0025915
45	0.0026383	0.0030690	0.0037413
60	0.0033995	0.0040961	0.0046573

Fuente: Elaboración propia.

**GRAFICO DE RESULTADOS N° 6.3**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN**



Fuente: Elaboración propia.



**TABLA DE RESULTADOS N° 6.4**

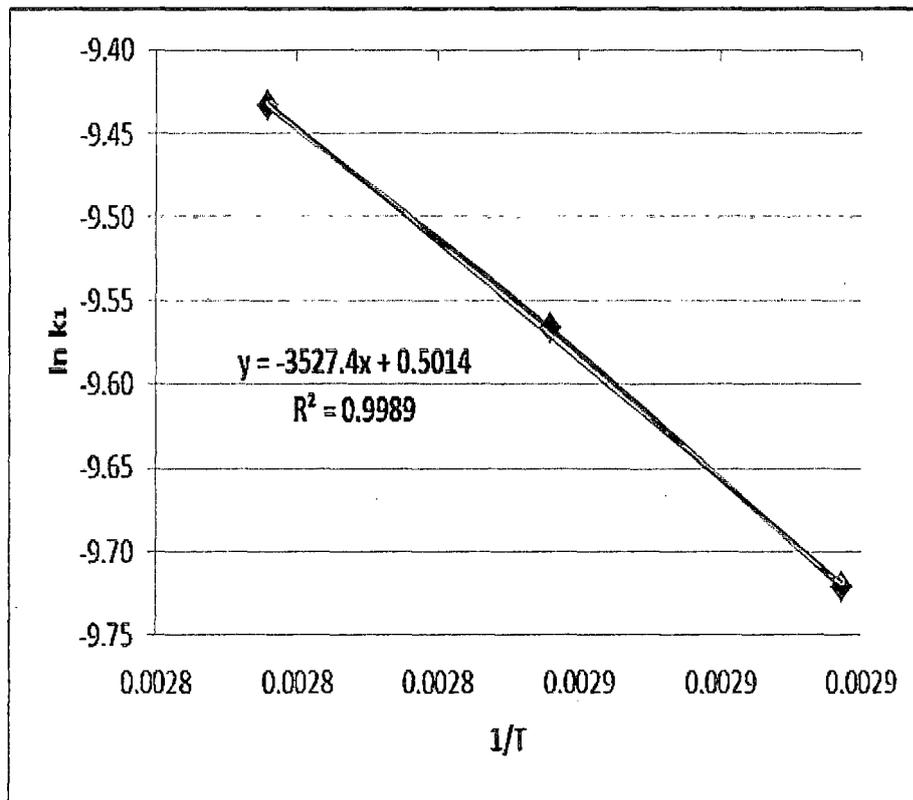
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA ESTERIFICACION**

Temperatura		1/T, K <sup>-1</sup>	K <sub>1</sub>	Ln k <sub>1</sub>
°C	K			
82	355.15	0.00281571	8E-05	-9.43348
77	350.15	0.00285592	7E-05	-9.56702
72	345.1	0.00289729	6E-05	-9.72117

Fuente: Elaboración propia.

**GRAFICO DE RESULTADOS N° 6.4**

**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA ESTERIFICACION**



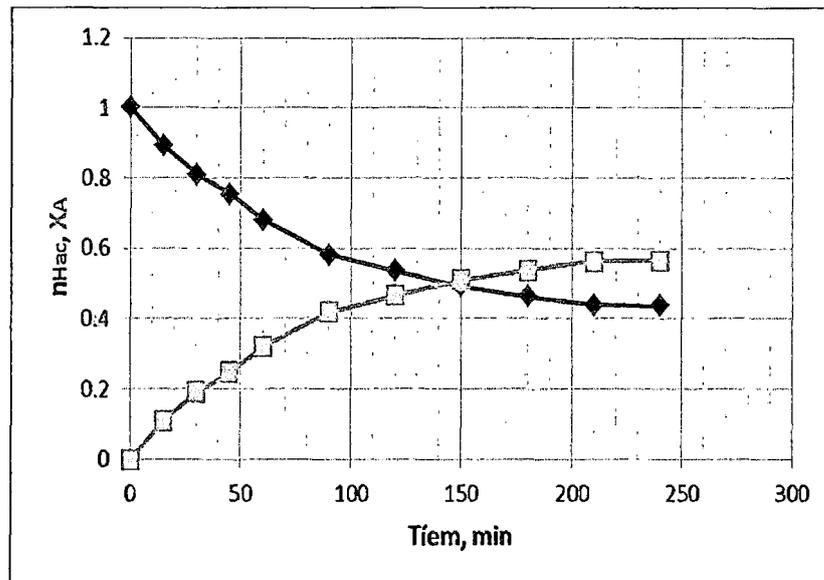
Fuente: Elaboración propia.

**TABLA RESULTADO N° 6.5**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR CONDICIONES DE**  
**EQUILIBRIO POR DESTILACIÓN REACTIVA: T=77°C**

<b>t (min)</b>	<b>V<sub>NaOH</sub> (ml)</b>	<b>n<sub>HAc</sub> (mol)</b>	<b>X<sub>A</sub></b>	<b>Índice de refracción</b>
0	0	1	0	---
15	76.1	0.89	0.11	---
30	69.2	0.808	0.192	---
45	64.4	0.754	0.246	---
60	58.1	0.680	0.320	---
90	49.7	0.582	0.418	1.369
120	45.7	0.535	0.465	1.369
150	41.9	0.491	0.509	1.370
180	39.6	0.463	0.537	1.379
210	37.4	0.438	0.562	1.369
240	37.3	0.437	0.563	1.370

Fuente: Elaboración propia.

**GRAFICO DE RESULTADO N° 6.5**  
**DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR CONDICIONES DE**  
**EQUILIBRIO POR DESTILACIÓN REACTIVA: T= 77°C.**



Fuente: Elaboración propia.

## VII. DISCUSION.

- 1- Se verifico la utilidad de la resina Amberlite IR 120 como catalizador en la esterificación de ácido acético y etanol en fase liquida. La misma utilidad mostro cuando se utilizó en el proceso de destilación reactiva. Este sólido, en ambas experiencias presento conversiones próximas a las obtenidas usando ácido sulfúrico como catalizador, con las ventajas asociadas a su fácil manipulación, almacenamiento, disposición y recuperación.
- 2- Se ha demostrado que la destilación reactiva en la esterificación de ácido acético con etanol catalizado con la resina Amberlite IR 120, presenta ventajas sobre métodos de esterificación convencional en las que utilizan reacción y separación de manera secuencial. Además, con esta tecnología la conversión de equilibrio se alcanza en menor tiempo, como se observa en las gráficas de resultado N° 6.1 y N° 6.5.
- 3- La conversión de equilibrio obtenido experimentalmente, es de  $X_e = 0.59 \text{ mol}$ , tal como se observa en la tabla de resultados N° 6.1 o en la gráfica de resultados N° 6.1.
- 4- El valor de conversión de equilibrio  $X_e = 0.59$  coincide con valor correspondiente al punto azeotropico de la mezcla binaria de acetato de etilo con etanol (ver la gráfica en el apéndice N° 9.3), lo cual supone que no es posible incrementar la conversión más allá de este punto.
- 5- Se determinó la constante de equilibrio experimental, utilizando la ecuación N° 4.17 pág. 25.

$$K = (0.59)^2 / (1 - 0.59)^2 = 2.07$$

6- Se determinó los valores de la constante de velocidad de esterificación ( $k_1$ ) para las condiciones experimentales, dichos valores se toman el valor numérico de las pendientes de las rectas elaboradas en el gráfico de resultados N° 6.3.

T (°C)	$K_1$ (L/mol.t)
72	8E-05
77	7E-05
82	6E-05

7- Se ha determinado la energía de activación para reacción de esterificación, para lo cual, con valores numéricos de la ecuación del ajuste de la recta en el gráfico de resultados N° 6.4, reemplazando en la ecuación 4.15, se tiene.

$$E_a = -3527.4 \text{ (K)} \times 8.31434 \text{ (J/mol K)} = -29328.003 \text{ j / mol}$$

$$A = 0.5014 \text{ j/mol}$$

8- Los resultados obtenidos con destilación reactiva son aproximados con la ventaja de que la operación o manipulación del sistema reacción – destilación es más interesante y fascinante.

9- La resina amberlite IR 120 en su forma sódica transformada en su forma ácida en esta investigación dio buenos resultados como catalizador para procesos de esterificación.



### VIII. REFERENCIALES.

1. ASTM, I. **Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion Exchange Resins.** D-2187. 1989.
2. CARBALLO, S. L. M.: **Introducción a la Catálisis Heterogénea.** Bogotá. Universidad Nacional de Colombia. 2002.
3. CUTLIP, M. B. and SHACHAM, M. **Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with Polymath, Excel and Matlab.** Boston: Prentice Hall, Second Edition. 2008.
4. DHANUKA, V. R.; MALSHE, V.C. and CHANDALIA, S. B. **Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in the Presence of Acid Catalyst.** Chem. Eng. Sci. Vol. 32: 551 a 556. 1997.
5. FISHER, S. y KUNIN, R. **Routine Exchange Capacity Determinations of Ion Exchange Resins.** Anal. Chem. Vol. 27: 1191 a 1194. 1955.
6. FOGLER SCOTT, H.: **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.** México: Prentice Hall, 3<sup>ra</sup> Edición. 2001.
7. FOX, M. A. y WHITESELL, J. K. **Química Orgánica.** México: Adison Wesley Longman, 2da. Edición. 2000.
8. GARCIA, C. F. **La Investigación Tecnológica: Investigar, Idear e Innovar en Ingeniería.** México: Ed. Limusa S. A. 2005.
9. GARCIA, O. F.; ROMERO, A.; SANTOS, V. E. y RODRIGUEZ, C. **Estudio del Método Diferencial en la Determinación de Modelos Cinéticos de Reacciones Complejos.** Anales de Química. Vol. 85: 542 a 556. 1989.
10. GONZALES, J. R.; GUTIERREZ, J. I.: **Cinética Química Aplicada.** Madrid (España). Ed. Síntesis, S. A. 1999.



11. HANIKA, J. **Butyl Acetate via Reactive distillation – Modelling and Experiment.** Chem. Eng. Sci. Vol. 54: 5205 a 5209. 1999.
12. MALONE, M. F., DOHERY, F. **Reactive Distillation.** Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 39: 3953 a 3957. 2000.
13. MARTINEZ DE LA CUESTA, P. J. y MARTINEZ, R. E. **Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de cálculo.** Madrid (España), Ed. Prentice Hall, 2004.
14. MAZZOTTI, M.; NERI, B.; GELOSA, D.; KRUGOLV, A. y MORBIDELLI, M. **Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins.** Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36: 3 a 10.1997.
15. MONTOYA, S. N. **Síntesis, Characterization y Evaluación de una Resina de Intercambio Catiónico con Forma de Empaque para una columna de Destilación Reactiva.** Facultad de Ingeniería. Univeridad Nacional de Colombia. Bogota, D.C. 2013.
16. MURPHY, M. REGINA. **Introducción a los Procesos Químicos: Principios, Análisis y Síntesis.** México: McGraw Hill, 1ra. Ed. 2007.
17. ORJUELA A.; LEIVA F. Y OTROS. **Cinética de Esterificación de Acetato de Butilo Catalizada por Lewatit K-2431.** Ingeniería e investigación. Publ. Fac. Ing; Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Vol. 26: 2, 2006.
18. PÖPKEN, T. GOTZE, L. and GMEHLING, J. **Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis.** Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 39: 2601 a 2511, 2000
19. PRIMO YUFERA, E.: **Química Orgánica Básica y Aplicada. De La Molécula a la Industria.** Barcelona: Ed. Reverte, S.A. 2007.



20. REID, R.C., PRAUSNITS, J. M., and POLING, B. F. **The Properties of Gases and Liquids**. New York: McGraw-Hill. 4ta edit. 1987.
21. SANCHEZ, F. y RODRIGUEZ, G. **Esterificación**. Ingeniería e Investigación. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Vol. 9: 87 a 94. 1996.
22. SANTAMARIA, J., HERGUIDO, J., MENENDEZ, M. and MONZON, A. **Ingeniería de Reactores**. España: Edit. Síntesis. 2002.
23. SCHOENMAKERS, S. and BESSLING, B. **Reactive and Catalytic Distillation from and Industrial Perspective**. Chem Eng. And Processes. Vol. 42:145 a 155. 2003.
24. SIGMA-ALDRICH. **Ion Exchange Resins: Amberlite and Amberlyts Resins**. Technical Information Bulletin, : 1 a 6. 2008
25. SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química**. México: McGraw Hill, 5ta. Edición. 1997.
26. SUNDMACHER, K. and KIENLE, A: **Reactive Distillation**. Ed. Wiley-VCH. Germany. 2003.
27. TISCARIÑO, L. F. **ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción**. México: Edit. Reverté S.A., primera edición, 2008.
28. TUCHLENSKI, A. **Reactive distillation – Industrial Application**. **Process desing & Scale-Up**. Chem Eng. Sci. Vol. 56: 387 a 394. 2001.
29. XU, Z. P. and CHIANG, K. T. **Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalyst**. Can. J. Chem. Eng. Vol. 74: 493 a 500.1996.
30. YAWS, L. CARL. **Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related**



IX. APENDICE.

**APENDICE 9.1**  
**PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS REACTIVOS**

Productos y Reactivos	Acetato de etilo	Agua	Acido acético	Etanol
Formula	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Peso molecular (g/mol)	88.11	18.015	60.05	46.07
Densidad (g/ml)	0.90	1.000	1.043	0.790
Punto de ebullición (°C)	77.0	100	117.9	78.4
Índice de refracción	1.3724	1.333	1.36	1.361
ΔH vaporización (kJ/mol)		40,6	24,4	38,6
Viscosidad (cP)	0,46	1,0		1,3

Fuente: Elaboración propia

**APENDICE N° 9.2**

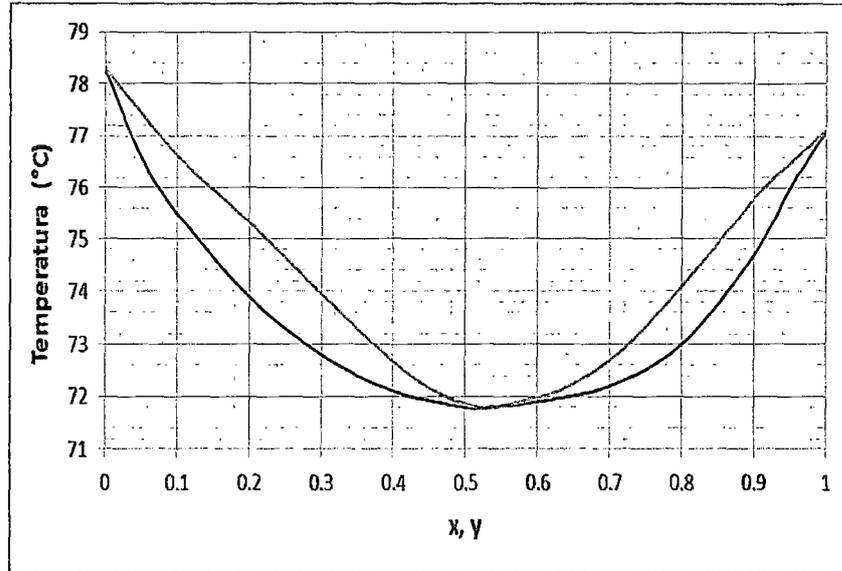
**DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA**  
**ACETATO DE ETILO-ETANOL A 1 ATM.**

Temperatura (°C)	X	Y
78.3	0	0
76.6	0.05	0.102
75.5	0.1	0.187
73.9	0.2	0.305
72.8	0.3	0.389
72.1	0.4	0.457
71.8	0.5	0.516
71.8	0.54	0.54
71.9	0.6	0.576
72.2	0.7	0.644
73	0.8	0.726
74.7	0.9	0.837
76	0.95	0.914
77.1	1	1

Fuente: Elaboración propia

### APENDICE N° 9.3

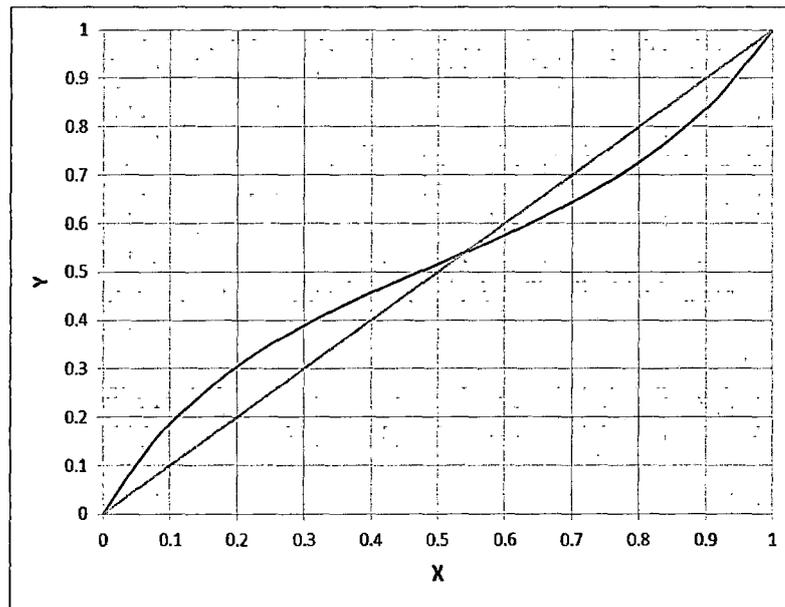
DIAGRAMA DE PUNTO EBULLICIÓN, T-XY PARA EL SISTEMA ACETATO DE ETILO-ETANOL A 1 ATM.



Fuente: Elaboración propia

### APENDICE N° 9.4

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO (XY) PARA EL SISTEMA ACETATO DE ETILO-ETANOL A 1 ATM.

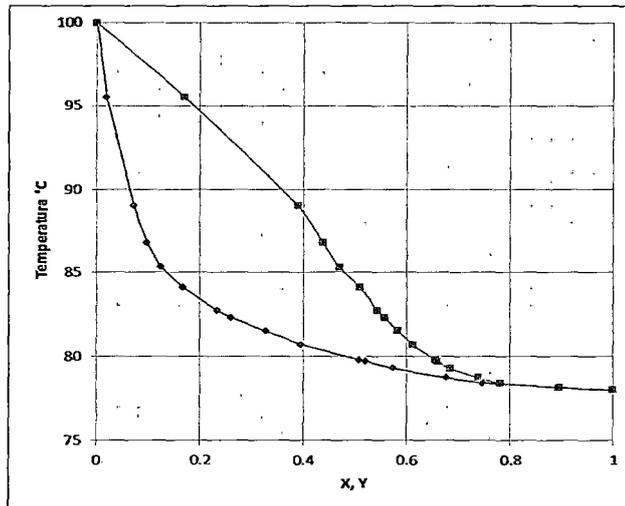


Fuente: Elaboración propia



### APENDICE N° 9.5

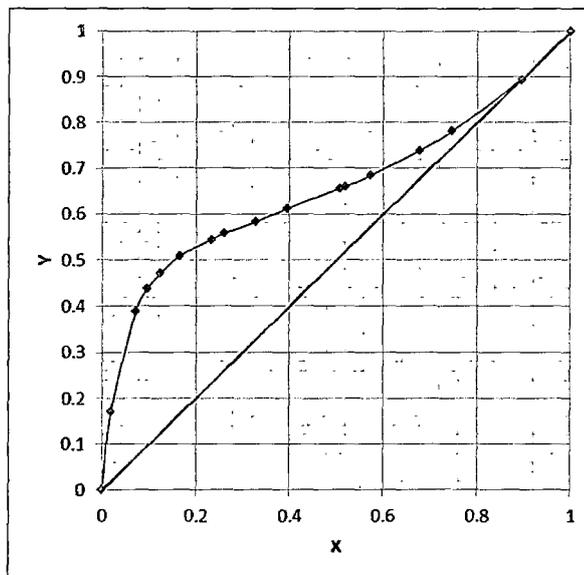
DIAGRAMA DE PUNTO EBULLICIÓN, T-XY PARA EL SISTEMA ETANOL AGUA A 1 ATM.



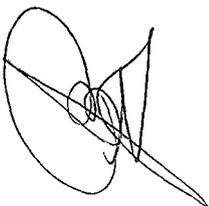
Fuente: Elaboración propia

### APENDICE N° 9.6

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO (XY) PARA EL SISTEMA ETANOL AGUA A 1 ATM.



Fuente: Elaboración propia



## APENDICE N° 9.5

### PREPARACIÓN DE LA RESINA AMBERLITE IR 120 EN SU FORMA ACIDA

La resina amberlite IR 120, adquirida en su forma sódica y debe ser pasados a su forma acida, utilizando la instalación mostrada en el apéndice N° 9.6.

**Procedimiento:** Se forman 100 gramos de resina húmeda (51% de resina y 49% de agua) w/w, cuya densidad es igual a 1,21g/ml, lo que equivale a un volumen de 82,65 ml.

Se colocan en un embudo provisto de papel filtro. Desde una ampolla de decantación se hace gotear agua destilada, de manera tal que cubra la resina, luego se regula el caudal para que la cantidad de agua entrante sea igual a la de salida. Para esta etapa se necesitan 350 ml de agua destilada.

Una vez escurrida el agua, se trata la resina con 60 ml de ácido clorhídrico al 10% w/v, siendo el tiempo de contacto acido-resina de 15 minutos. Transcurrida el tiempo indicado y estando bien escurrido, se lava con 926 ml de agua destilada, relación agua-resina 10:1 v/v. el tiempo de operaciones de 50 minutos. Todas estas operaciones se realizan por método de percolación.

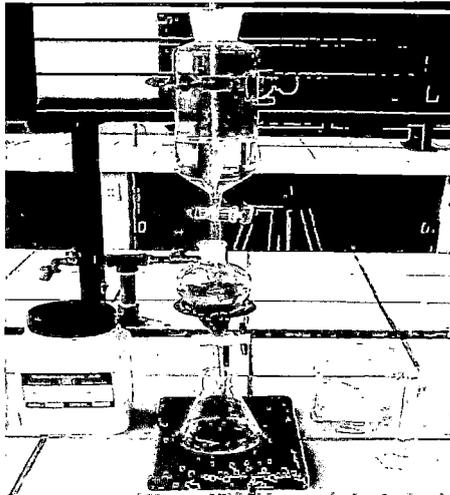


Obteniéndose de esta manera la resina en su **forma acida** que debe ser lavado escurrido y secado en una estufa a 80° C por 8 horas. luego se guardaran en un frasco de cierre hermético.

La capacidad de intercambio de la resina activada, fue determinada por el método acido-base. Cuyo valor hallado fue de 4,8 mequiv de H<sup>+</sup>/g de resina seca [2,7].

#### APENDICE N° 9.6

##### SISTEMA EXPERIMENTAL PARA ACTIVAR EL CATALIZADOR RESINA AMBERLITE IR 120 FORMA SÓDICA A SU ACIDA



Fuente: diseño propio



X. ANEXO 1

**MATRIZ DE CONSISTENCIA**

**Obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador.**

**TIPO DE INVESTIGACIÓN:** Aplicada

**NIVEL DE INVESTIGACIÓN:** Experimental

**DISEÑO:** Experimental

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPOTESIS GENERAL	VARIABLES DEP.	DIMENSIONES	INDICADORES	METODO
¿Cómo obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador?	.Obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador	Es posible obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador.	Y: Obtener acetato de etilo por destilación reactiva con resina ácida como catalizador	Volumen, masa de acetato de etilo. Pureza	Litros o Kilogramos de acetato de etilo. Índice de refracción	Analizando los resultados de X <sub>1</sub> , X <sub>2</sub> , X <sub>3</sub> , X <sub>4</sub> Calidad según norma técnica
PROB. ESPECIFICOS	OBJ. ESPECIFICOS	HIP. ESPECIFICAS	VARIABLES IND.	DIMENSIONES	INDICADORES	METODO
¿Cómo determinar la velocidad de reacción de esterificación?	Determinar la velocidad de reacción de esterificación.	Es posible determinar la velocidad de reacción de esterificación	X1 : Determinar la velocidad de reacción de esterificación	Concentración Tiempo temperatura	Moles/tiempo °C muestreo	Análisis de datos Experimentales en laboratorio.
¿Cómo diseñar y construir un equipo experimental para el proceso destilación reactiva?	Diseñar y construir un equipo experimental para el proceso de destilación-reativa	Es factible diseñar y construir un equipo experimental para el proceso de destilación reactiva.	X2: Diseñar y construir un equipo experimental para el proceso de destilación reactiva	Volumen de reactor experim. Material de vidrio	Mililitros. Instrumentos de medición	Construcción en el taller según diseño
¿Cómo determinar los efectos catalíticos de la resina ácida.	Determinar los efectos catalíticos de la resina ácida.	Es posible determinar los efectos catalíticos de la resina ácida	X3: Determinar los efectos catalíticos de la resina ácida	Características del catalizador. Condiciones	Porosidad Capacidad de intercambio	Corridas experimentales. Conversión
¿Cómo determinar las variables de proceso de obtención de acetato de etilo?	Determinar las variables de proceso de obtención de acetato de etilo	Es posible determinar las variables del proceso de obtención de acetato de etilo.	X4: Determinar las variables del proceso de obtención de acetato de etilo	Condiciones de reacción-destilación	Agitación calentamiento	Corridas experimentales. Análisis de datos