

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DEL PROCESO
DE OBTENCIÓN DE FORMIATO DE ETILO
EN UN REACTOR SEMICONTINUO DE
GEOMETRÍA ESFÉRICA**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO

CHUQUIHUAMANÍ COLLANTES, CESAR AUGUSTO
TINEO CRUZ, HEIKE BRENDA

Callao, Mayo, 2019

PERÚ

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente Tesis fue Sustentada por la señorita Bachiller **HEIKE BRENDA TINEO CRUZ** y el señor Bachiller **CESAR AUGUSTO CHUQUIHUAMANÍ COLLANTES** ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios:

ING° JULIO CÉSAR CALDERÓN CRUZ	PRESIDENTE
ING° GLADIS ENITH REYNA MENDOZA	SECRETARIO
ING° CARMEN MABEL LUNA CHAVEZ	VOCAL
ING° LUIS AMÉRICO CARRASCO VENEGAS	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro de Actas N° 2 de Tesis sin Ciclo de Tesis Folio N° 125 y Acta N° 308 de fecha **VEINTISIÉTE DE ABRIL DE 2019**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la Modalidad de Titulación de Tesis sin Ciclo de Tesis, de conformidad establecido por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 135-2017-CU de fecha 22 de junio de 2017 y modificado por Resolución N° 631-2017-R de fecha 24 de julio de 2017.

DEDICATORIA

Dedicamos el presente trabajo de investigación a nuestras madres, quienes con su inmenso amor nos motivaron en cada etapa de nuestras vidas y a nuestros hermanos por inspirarnos a ser dignos ejemplos a seguir.

INDICE

RESUMEN	11
ABSTRACT	12
I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	13
1.1 Identificación del problema	13
1.2. Formulación de problemas	14
1.2.1. Problema general	14
1.2.2. Problemas específicos	14
1.3. Objetivos de la investigación	14
1.3.1. Objetivo general	14
1.3.2. Objetivos específicos	15
1.4. Justificación	15
1.4.1. Teórica	15
1.5. Importancia	16
II. MARCO TEÓRICO	17
2.1. Antecedentes del estudio.....	17
2.2. Bases Teóricas	23
2.2.1. Cinética Química	23
2.2.2. Esterificación	23
2.2.3. Modelamiento y Simulación:	24
2.2.4. Reactor Semicontinuo	25
2.2.5. Resina de Intercambio Iónico	26

2.2.6.	Ácido Fórmico	27
2.2.7.	Etanol	28
2.2.8.	Formiato de Etilo	28
III.	VARIABLE E HIPÓTESIS	29
3.1.	Variables de la Investigación	29
3.2.	Operacionalización de Variables	30
3.3.	Hipótesis General	31
3.4.	Hipótesis Específicas.....	31
IV.	METODOLOGÍA	32
4.1.	Tipos de Investigación	32
4.2.	Diseño de Investigación	33
4.2.1.	Etapas de la Investigación	34
4.3.	Población y muestra	35
4.3.1.	Población:	35
4.3.2.	Muestra:	35
4.4.	Técnicas e Instrumentos de recolección de datos	36
4.4.1.	Materiales.....	36
4.4.2.	Métodos	37
4.5.	Plan de Análisis Estadísticos de Datos.....	70
V.	RESULTADOS.....	75
5.1.	Modelamiento Matemático.....	75
5.2.	Las Constantes Cinéticas y de Equilibrio.....	76
5.3.	En el Reactor Batch.....	77

5.4.	En el Reactor Semicontinuo	124
5.4.1.	Flujos de los reactantes del dosificador al reactor	124
5.4.2	Proceso de Obtención del Formiato de Etilo Experimental	132
5.4.2.	Proceso de Obtención del Formiato de Etilo Simulado	134
VI.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	137
6.1.	Contrastación con la hipótesis con los resultados	137
6.1.1.	Respecto a la hipótesis con los resultados	137
6.1.2.	Respecto a las hipótesis específicas.....	137
VII.	CONCLUSIONES	138
VIII.	RECOMENDACIONES	139
IX.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
	ANEXOS.....	143
	• Matriz de Consistencia	144
	• Otros anexos necesarios para respaldo de la investigación. ...	145

TABLA DE CONTENIDO

TABLAS:

2.1: Propiedades de la resina de intercambio Amberlite IR120.....	26
2.2: Propiedades fisicoquímicas del ácido fórmico.....	27
2.3: Propiedades fisicoquímicas del etanol.....	28
2.4: Propiedades fisicoquímicas del formiato de etilo.....	28
3.1: Operacionalización de variables.....	30
4.1: Matriz de recolección de datos del sistema batch.....	70
4.2: Matriz de tratamiento de datos del sistema batch.....	71
4.3: Matriz de recolección de datos del sistema semicontinuo.....	72
4.4: Matriz de la conversión experimental vs tiempo.....	73
4.5: Matriz de la conversión simulada vs tiempo.....	74
5.1: Datos de la experiencia 1 en el reactor batch a 32°C.....	77
5.2: Datos de la experiencia 2 en el reactor batch a 32°C.....	78
5.3: Datos de la experiencia 1 en el reactor batch a 40°C.....	79
5.4: Datos de la experiencia 2 en el reactor batch a 40°C.....	80
5.5: Datos de la experiencia 1 en el reactor batch a 50°C.....	81

5.6: Datos de la experiencia 2 en el reactor batch a 50 °C.....	82
5.7: Datos de la experiencia 3 en el reactor batch a 50°C.....	83
5.8: Resultados de la experiencia 1 a 32°C.....	85
5.9: Resultados de la experiencia 2 a 32°C.....	87
5.10: Resultados de la experiencia 1 a 40°C.....	89
5.11: Resultados de la experiencia 2 a 40°C.....	91
5.12: Resultados de la experiencia 1 a 50°C.....	93
5.13: Resultados de la experiencia 2 a 50°C.....	95
5.14: Resultados de la experiencia 3 a 50°C.....	97
5.15: Experiencia 1 a 32°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	114
5.16: Experiencia 2 a 32°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	115
5.17: Experiencia 1 a 40°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	116
5.18: Experiencia 2 a 40°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	117
5.19: Experiencia 1 a 50°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	118
5.20: Experiencia 2 a 50°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	119
5.21: Experiencia 3 a 50°C: constantes cinéticas y de equilibrio.....	120
5.22: Constantes cinéticas y de equilibrio.....	121
5.23: Promedio de las contantes cinéticas directas vs tiempo.....	122

5.24: Promedio de las constantes cinéticas inversa vs tiempo.....	123
5.25: Volúmenes vs tiempo en el reactor semicontinuo a 30°C.....	125
5.26: Caudal vs tiempo en el reactor semicontinuo a 30°C.....	125
5.27: Volúmenes vs tiempo en el reactor semicontinuo a 45°C.....	126
5.28: Caudal vs tiempo en el reactor semicontinuo a 45°C.....	127
5.29: Sistema semicontinuo a 30°C: volumen gastado de hidróxido de sodio y la conversión experimental con respecto al tiempo.....	132
5.30: Sistema semicontinuo a 45°C: volumen gastado de hidróxido de sodio y la conversión experimental con respecto al tiempo.....	133
5.31: Resultados de la conversión en el sistema semicontinuo para temperatura de (30 y 45) °C.....	136

TABLA DE CONTENIDO

GRÁFICAS:

4.1: Reactor semicontinuo a 30 °C: concentración vs tiempo.....	58
4.2: Reactor semicontinuo a 30 °C: altura final vs tiempo.....	59
4.3: Reactor semicontinuo a 30 °C: caudal vs tiempo	60
4.4: Reactor semicontinuo a 30 °C: volumen vs tiempo.....	61
4.5: Reactor semicontinuo a 45°C: concentración vs tiempo.....	66
4.6: Reactor semicontinuo a 45°C: altura vs tiempo.....	67
4.7: Reactor semicontinuo a 45°C: caudal de los dosificadores vs tiempo.....	68
4.8: Reactor semicontinuo a 45°C: volumen final vs tiempo.....	69
5.1: Comportamiento de la experiencia 1 a 32°C.....	86
5.2: Comportamiento de la experiencia 2 a 32°C.....	88
5.3: Comportamiento de la experiencia 1 a 40°C.....	90
5.4: Comportamiento de la experiencia 2 a 40°C.....	92
5.5: Comportamiento de la experiencia 1 a 50°C.....	94

5.6: Comportamiento de la experiencia 2 a 50°C.....	96
5.7: Comportamiento de la experiencia 3 a 50°C.....	98
5.8: Experiencia 1 a 32°C: ajuste no lineal de la Ca.....	100
5.9: Experiencia 1 a 32°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	101
5.10: Experiencia 2 a 32°C: ajuste no lineal de la Ca.....	102
5.11: Experiencia 2 a 32°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	103
5.12: Experiencia 1 a 40°C: ajuste no lineal de la Ca.....	104
5.13: Experiencia 1 a 40°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	105
5.14: Experiencia 2 a 40°C: ajuste no lineal de la Ca.....	106
5.15: Experiencia 2 a 40°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	107
5.16: Experiencia 1 a 50°C: ajuste no lineal de la Ca.....	108
5.17: Experiencia 1 a 50°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	109
5.18: Experiencia 2 a 50°C: ajuste no lineal de la Ca.....	110
5.19: Experiencia 2 a 50°C: velocidad de reacción respecto al tiempo.....	111
5.20: Experiencia 3 a 50°C: ajuste no lineal de la Ca.....	112
5.21: Experiencia 3 a 50°C: velocidad de reacción respecto al tiempo....	113
5.22: Linealización de la ecuación de arrhenius directa.....	122
5.23: Linealización de la ecuación de arrhenius inversa.....	123

5.24: Gráfico de caudales vs tiempo a 30°C.....	126
5.25: Gráfico de caudales vs tiempo a 45°C.....	127
5.26: Ajuste no lineal del volumen del alcohol a 30 °C.....	128
5.27: Volumen del ácido a 30°C.....	129
5.28: Ajuste no lineal del volumen del alcohol a 45 °C.....	130
5.29: Ajuste no lineal del volumen del ácido a 45 °C.....	131
5.30: Conversión experimental con respecto al tiempo: 30 °C.....	133
5.31: Conversión experimental con respecto al tiempo: 45 °C.....	134
5.32: Conversión simulada con respecto al tiempo: 30 °C.....	135
5.33: Conversión simulada con respecto al tiempo: 45 °C.....	136

TABLA DE CONTENIDO

FIGURAS:

2.1: Mecanismo de la esterificación Fisher.....	24
2.2: Proceso semicontinuo.....	25
3.1: Relación de las variables de investigación.....	29
4.1: Diseño de la investigación.....	33
4.2: Sistema semicontinuo.....	39
4.3: Llenado de reactivos.....	42
4.4: Muestreo para la titulación.....	43
4.5: Dosificador cónico.....	44
4.6: Dosificador cilíndrico.....	47
4.7: Reactor esférico.....	49

RESUMEN

El presente trabajo de investigación, se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de investigación “Mario Molina” en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

En la primera etapa, se realizó la esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico en un sistema batch para obtener formiato de etilo con temperaturas de 32, 40 y 50 °C; asimismo, se determinaron las constantes cinéticas para la simulación del modelo matemático con respecto a la velocidad de reacción de cada componente.

En la segunda etapa, se realizó la esterificación en el mismo reactor de geometría esférica, pero en un sistema semicontinuo con temperaturas de 30 y 45 °C, donde los reactantes se encontraban en depósitos de geometrías distintas, siendo así los flujos de alimentación variable por la geometría de los dosificadores y el efecto de la gravedad al ser añadidos, esta información fue usada para comparar los resultados experimentales con la simulación a través de la conversión.

En la tercera etapa, se desarrolló y simuló un modelo matemático a partir del balance de materia en el sistema semicontinuo de configuración específica, siendo capaz de describir el comportamiento del proceso de obtención del formiato de etilo con grado de precisión aceptable.

ABSTRACT

The present research work was carried out in the facilities of the research laboratory "Mario Molina" in the Faculty of Chemical Engineering of the National University of Callao.

In the first stage, the esterification of formic acid and ethyl alcohol was carried out in a batch system to obtain ethyl formate with temperatures of 32, 40 and 50 ° C; likewise, the kinetic constants were determined for the simulation of the mathematical model with respect to the reaction speed of each component.

In the second stage, esterification was carried out in the same spherical geometry reactor, but in a semicontinuous system with temperatures of 30 and 45 ° C, where the reactants were in different geometry tanks, thus the feed streams were variable. the geometry of the feeders and the effect of gravity when added, this information was used to compare the experimental results with the simulation through the conversion.

In the third stage, a mathematical model was developed and simulated from the material balance in the semicontinuous system of specific configuration, being able to describe the behavior of the process of obtaining the ethyl formate with acceptable degree of precision.

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Identificación del problema

El poder visualizar el comportamiento de un proceso a través de las simulaciones de los modelos matemáticos, nos permite tener una mejor descripción, comprensión y análisis de las influencias de las variables del proceso, para luego proponer, y tomar decisiones en la optimización de los recursos. En la actualidad podemos encontrar algunos modelamientos en el sistema batch y continuo de otros procesos; pero en el caso del sistema semicontinuo para el proceso de obtención del formiato de etilo en una reacción de esterificación no se ha encontrado información, creando una necesidad por conocer el comportamiento de dicho proceso en un reactor esférico semicontinuo de configuración específica con flujos variables de los reactantes; por lo que, en este trabajo de investigación se buscó ampliar y explorar sobre la obtención de un éster y la relación con las ecuaciones involucradas para el modelamiento matemático con la finalidad de analizar su grado de aceptabilidad del modelo, al comparar los resultados de la simulación a través de un software libre (Polymath), con la parte experimental del proceso; información que será útil para ampliar conocimiento de los estudiantes de ingeniería, con fines académicos, así como para aquellas industrias que involucre un sistema semicontinuo.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cómo es el modelo matemático que me permita predecir el comportamiento de la reacción de esterificación del ácido fórmico y alcohol etílico para la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿Sobre qué componente del modelo matemático influye la temperatura en el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?
- ¿Cómo son los flujos de los reactantes debido a la geometría de sus dosificadores en el modelo matemático de obtención de formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?

1.3. Objetivos de la investigación

1.3.1. Objetivo general

Modelar y simular el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico.

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar el componente del modelo matemático que es influenciado por la temperatura para la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica.
- Determinar los flujos de los reactantes debido a la geometría de sus dosificadores de alimentación en el proceso de obtención del formiato de etilo

1.4. Justificación

1.4.1. Teórica

El desarrollo de este trabajo de investigación a partir de los conocimientos teóricos y de investigación, permitió explorar, conocer el comportamiento del proceso y ampliar los conocimientos sobre la ingeniería de las reacciones químicas como un aporte académico, siendo un documento guía en el estudio de la cinética de la reacción de esterificación, permitiendo constatar los resultados experimentales con la simulación del modelo matemático del proceso de obtención de formiato de etilo, logrando así un antecedente de referencia para otros tipos de modelamiento.

1.5. Importancia

La importancia de la presente Tesis radica en la formación académica de los alumnos de la Universidad del Callao, con el fin de afianzar lo aprendido en nuestra vida universitaria; asimismo, a nivel profesional para ejemplificar la modelización de Reacciones químicas de esterificación y a futuro ser parte de referencias bibliográficas en próximos trabajos de investigación.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

- Tesis desarrollada por M. Dolors Garus Vilalta, titulada “Estudio de comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuo: Modelización y comprobación experimental”, Universidad Politécnica de Catalunya, setiembre de 1999. Compara el funcionamiento de un Reactor Discontinuo y uno Semicontinuo; elaborando para ello, modelos matemáticos que se aproximan al comportamiento real de dos tipos de reacciones: saponificación del acetato de etilo y oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno. Se concluyó que para reacciones muy exotérmicas es más seguro el modo semicontinuo ya que permite mayor control de las variables de operación.
- Tesis desarrollada por Jorge Aldás Arias y Gabriel Vivar Obregón, titulada “Diseño y Construcción de un Reactor Semicontinuo para la Obtención de Acetato de Sodio”, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 2014. Nos habla del diseño y construcción de un reactor semicontinuo para la obtención de acetato de sodio como un complemento práctico de la cátedra de Ingeniería de Reacciones, obteniendo en la prueba realizada un volumen final de 1740mL de Acetato de Sodio y Etanol con una concentración final del reactivo limitante $C_A^{NaOH}=0,00332385$ M,

para un volumen de NaOH de 400ml y un volumen consumido de Acetato de Etilo de 1340ml. Siendo la conversión del 86%, la representación en porcentaje de la transformación de los reactivos en productos. Por lo que, recomienda la construcción del reactor a escala industrial por su rendimiento aceptable.

- Informe Final de Investigación desarrollado por Bernardino Ramírez Durand; titulado “Evaluación del Factor de Efectividad en el Proceso de Obtención de Lactato de Etilo Catalizado con Amberlite IR 120”, Universidad Nacional del Callao, Setiembre del 2011. Estudió la cinética química del proceso de esterificación de ácido láctico con etanol catalizado con amberlite IR 120 y detalla las características, preparación como también los efectos de la resina de intercambio iónico; para ello calculó el factor de efectividad basados en datos experimentales.
- Artículo de revista titulado “Estudio de la síntesis de acetato de butilo – 2. Análisis de las condiciones de equilibrio químico” cuyos autores (Alvaro Orjuela, Fernando Leiva, Alejandro Boyacá, Gerardo Rodríguez y Luis Carballo) realizaron una comparación de desempeño en una reacción de esterificación de butanol- ácido acético, catalizada con 2% P/P de ácido sulfúrico con igual equivalentes ácidos de la resina y sin catalizador, obteniendo un aumento en la velocidad y la conversión usando las resina de intercambio respecto a la reacción sin catalizador, alcanzando una conversión del 60-62 % y un 68% para el catalizador homogéneo.

- Artículo de revista titulado “Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36” cuyos autores (Elif Ödes, Akbay y Mehmet R. Altiokka) estudiaron la cinética de esterificación del ácido acético con alcohol amílico en presencia de la resina Amberlyst-36 en su forma H⁺ en un reactor discontinuo. Donde sus hallazgos experimentales mostraron que la reacción es controlada por la etapa química en lugar de etapas de transferencia de masa externas e internas. Además, considera el modelo cinético basado en la reacción reversible homogénea el cual se ajustaron bien a los datos experimentales y la dependencia de la Constante de equilibrio con la temperatura.
- Artículo de revista titulado “Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts” cuyos autores (Jignesh Gangadwala, Surendra Mankar, y Sanjay Mahajani) realizaron la esterificación de ácido acético con n-butanol en presencia de catalizadores de resina de intercambio iónico Amberlyst-15 para determinar la cinética de la reacción intrínseca y los efectos de diversos parámetros como: la temperatura, relación molar, la carga del catalizador, y tamaño de partícula; para obtener los parámetros de su modelo cinético, relacionando la cinética intrínseca Pseudohomogeneo y Eley-Rideal, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

- Artículo de revista titulado “Kinetic study of catalytic esterification of butyric acid and n-butanol over Dowex 50Wx8-400” cuyos autores (In Bum Ju, Hye-Won Lim, Wonjin Jeon, Dong Jin Suh, Myung-June Park y Young-Woong Suh) investigaron sobre la cinética para la esterificación del ácido butírico con n-butanol sobre Dowex 50Wx8-400. Sus experimentos catalíticos se realizaron en un modo de destilación reactiva; donde se eliminó el subproducto (agua) para evitar que se produjera la reacción inversa. Consideraron como parámetros experimentales las temperaturas de reacción (100-110 °C), las relaciones molares de los reactivos (ácido butírico / n-butanol = 0,25-4) y carga del catalizador (10-40 g / L). Sobre el efecto en la velocidad de reacción encontraron que la conversión aumentó con la temperatura y la carga del catalizador, mientras que disminuyó a medida que aumentaba la relación molar de los reactivos. Además, determinó que la reacción superficial era la etapa determinante de la velocidad en la reacción de esterificación.

- Artículo de revista titulado “Kinetic Study of Esterification of Acetic Acid with nbutanol and isobutanol Catalyzed by Ion Exchange Resin” cuyos autores (Amrit Pal Toor, Mamta Sharma, Ghansyam Kumar, y R. K. Wanchoo) realizaron la esterificación de ácido acético con n-butanol e isobutanol sobre una resina de intercambio catiónico ácida Amberlyst 15 y los efectos de ciertos parámetros tales como la temperatura, la carga del catalizador, la relación molar inicial entre los reactivos sobre la velocidad de reacción. Realizándolo en un reactor discontinuo agitado en el intervalo

de temperatura de 351,15 K a 366,15 K, donde la variación de los parámetros sobre la velocidad de reacción demostró que la reacción estaba controlada intrínsecamente y la energía de activación para la esterificación de ácido acético con n-butanol e iso Butanol se encontró a 28,45 k J / mol y 23,29 kJ / mol respectivamente.

- Artículo de revista titulado “Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts” cuyos autores (P. E. JagadeeshBabu, K. Sandesh, y M. B. Saidutta) realizaron un estudio sobre la cinética de esterificación de ácido acético con metanol, utilizando catalizadores ácidos sólido de intercambio de iones (Indion 130, 190 Indion, y Amberlyst húmedo 15) en un reactor por lotes y condición isotérmica de (333- 353) K. También investigaron sobre los efectos de la velocidad de agitación, temperatura de reacción, la concentración inicial de reactivo y la carga de catalizador, optimizando así la velocidad de reacción. A partir de Arrhenius determinaron la energía de activación y la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura, desarrollando una ecuación cinética completa que describe la reacción catalizada por un catalizador de intercambio de iones con la finalidad que se pueda usar en la simulación y el diseño de la columna de destilación catalítica para la síntesis del acetato de metilo.

- Artículo de revista titulado “Estudio de la síntesis de acetato de butilo 4- Cinética de la reacción” cuyos autores (Orjuela Londoño, Álvaro; Leiva Lenis, Fernando y Boyacá Mendivelso, Lu) estudiaron la reacción de esterificación del ácido acético y n-butanol en la fase líquida, utilizando como catalizador la resina de intercambio catiónico (Lewatit K-2431); donde establece la ausencia de efectos de transferencia de masa dentro y fuera de las partículas del catalizador; además, efectuaron ensayos para determinar la influencia de la carga del catalizador (0.55,1%,2% p/p), la temperatura (73°C,80°C,87°C) y la relación molar de alimentación de ácido/alcohol(1:2,1:1,2:1) sobre la velocidad de reacción, el cual obtiene dos tipos de expresiones cinéticas: la pseudohomogénea y el tipo LHHW, por lo que representa adecuadamente los datos experimentales
- Artículo de revista titulado “Cationic ion exchange resins as catalyst” cuyos autores (Animesh Chakrabarti y M.M. Sharma) En este trabajo el autor presenta una revisión de la literatura durante los últimos siete años con referencia a la catálisis por resinas de intercambio catiónico, tabulando diversas reacciones catalizadas por resinas de intercambio catiónico y delineando reacciones de importancia industrial; mostrando la mejora que ha conducido en la selectividad de los productos deseados. También discute brevemente algunos aspectos de la desactivación y regeneración de estos catalizadores como: el uso de estas resinas para la eliminación de impurezas de mezclas y separación de compuestos de punto de ebullición elevado.

2.2. Bases Teóricas

2.2.1. Cinética Química

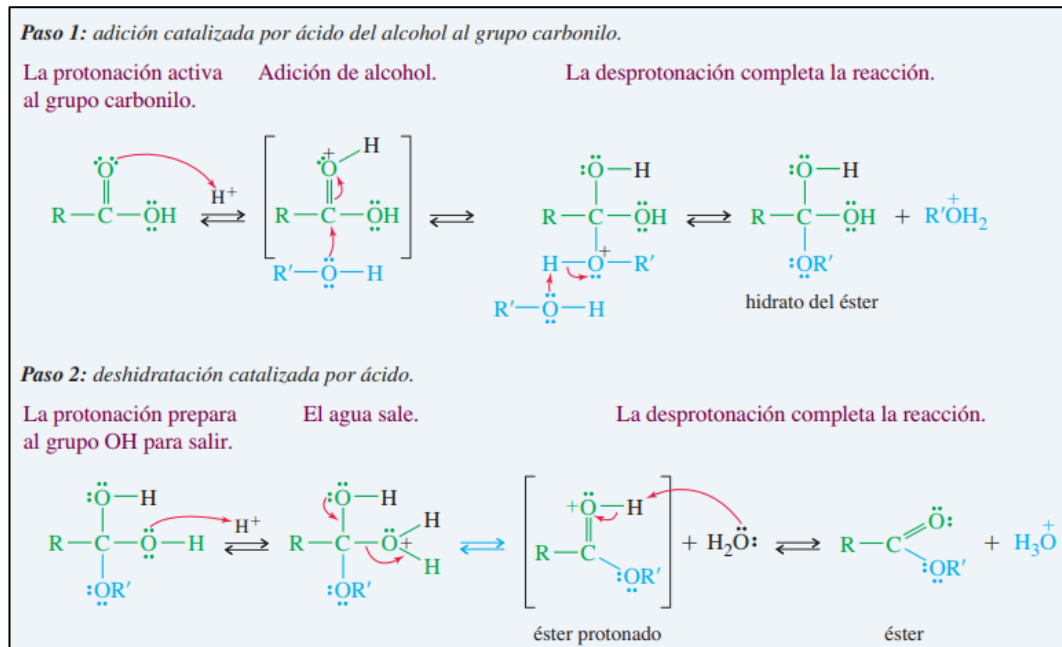
Según (Rodolfo V. Caneda R. Ducilo S. A.) es el área de la fisico química que estudia la velocidad de las reacciones químicas (variación por unidadde tiempo de la concentración del reactante o producto) y los factores que lo afectan como la concentración, temperatura, catalizador, entre otros; asimismo, abarca los distintos mecanismos por los cuales las reacciones transcurren.

2.2.2. Esterificación

De acuerdo a (L.G. Wader) mediante la esterificación se obtiene compuestos de estructura RCOOR'' conocidos como ésteres por la reacción de un alcohol (ROH) con un ácido carboxílico ($\text{R}''\text{COOH}$). En el presente trabajo de investigación se tomará en cuenta el mecanismo de esterificación de Fisher; quién explica que dicho proceso deberá ser considerando alcoholes primarios o secundarios y el medio ácido como catalizador en la reacción. (Véase la figura N° 2.1, en la página 24).

FIGURA N° 2.1

MECANISMO DE LA ESTERIFICACIÓN FISHER



Fuente: L. WADE. Química Orgánica. Vol. 2. México. Editorial Pearson. Séptima Edición. 2011

2.2.3. Modelamiento y Simulación:

Según Kapur el modelado se describe como el conjunto de mecanismos de representaciones matemáticas que se aproximan al proceso real para conocer las condiciones óptimas y predecir el comportamiento de los procesos.

Shannon definió la simulación como “el proceso de diseñar un modelo de un sistema real y llevar a cabo experiencias con el mismo con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o de evaluar nuevas estrategias, dentro de los límites impuestos por un criterio o conjunto de ellos, para el funcionamiento del sistema.” Asimismo; Banks, Carson y

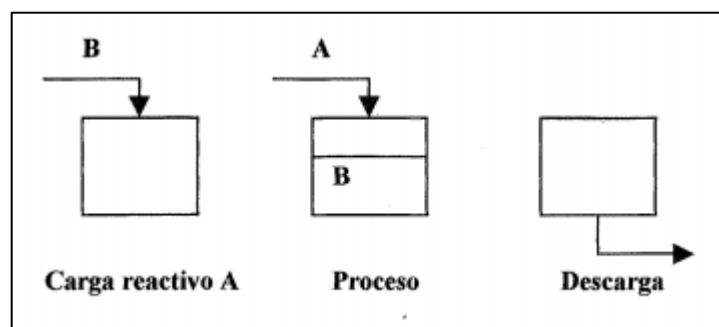
Nelson, la definen como “la imitación de la operación de un proceso del mundo real o sistema sobre el tiempo. La simulación comprende la generación de una historia artificial de un sistema, y la observación de tal historia artificial con el fin de extraer inferencias concernientes a las características de operación del sistema real representado”

2.2.4. Reactor Semicontinuo

(M.D. Grau) sostiene en su tesis doctoral que, el funcionamiento semicontinuo consiste en la carga de un reactivo de manera discontinua (todo al mismo instante), y adicionar el segundo reactivo de manera continua durante el período de reacción, siendo en este caso la masa total de la mezcla de reacción no contante. (Véase la figura N° 2.2). Asimismo; la mayoría de procesos que operan de este modo, tienen por objetivo el control de la temperatura y la optimización de la corriente de alimentación.

FIGURA N° 2.2

PROCESO SEMICONTINUO



Fuente: DOLORS GRAU VILALTA Y LLUIS PUIGJANER CORBELLA. Estudio del Comportamiento de Reactores Discontinuos y Semicontinuos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. España. 1999.

2.2.5. Resina de Intercambio Iónico

Las nuevas investigaciones abrieron paso a nuevas opciones de catalizadores más amigables con el medio ambiente por ser regenerativa y a su vez siendo altamente beneficioso para el sector industrial por su bajo costo como se puede constatar en los escritos de diferentes autores (E. O. Akbay y M.R. Altiokka); (P. E. Jagadeeshbabu,* K. Sandesh y M. B. Saidutta), entre otros.

TABLA N° 2.1

PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO AMBERLITE IR.120

Apariencia	Esférica de color ambar
Matriz	Copolímero de estireno-divinilbenceno
Grupo Funcional	Ácido Sulfúrico
Forma Iónica entregada	H ⁺
Capacidad de Intercambio Total, Eq.g/L (forma H⁺)	≥ 1.8
Densidad de llenado, g/L	800
Temperatura máxima de operación, °C	135

Fuente: LENNTECH. **Hoja de datos del producto.** Disponible en: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IR-120-H-L.pdf>, artículo web. Consultada el 24 de noviembre del 2018.

2.2.6. Ácido Fórmico

TABLA N° 2.2

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ÁCIDO FÓRMICO

CAS	64-18-6
Fórmula química	HCOOH/CH ₂ O ₂
Aspecto	Líquido incoloro humeante, de olor acre.
Peso molecular, g/mol	46
Densidad relativa (agua = 1)	1.2
Punto de fusión, °C	8
Punto de ebullición, °C	101

Fuente: **INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO**. Fichas Internacionales de Seguridad Química. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/401a500/nspn0485.pdf?fbclid=IwAR3tPFy5fl81ijjDFdYrbyHP1_7P_k7x3oPis14GCfHFPs3jGA-6-1Un1Zk. Artículo web. Consultado el 25 de noviembre del 2018.

2.2.7. Etanol

TABLA N° 2.3

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ETANOL

CAS	64-17-5
Fórmula Química	CH ₃ CH ₂ OH / C ₂ H ₆ O
Aspecto	Líquido incoloro de olor característico
Peso Molecular, g/mol	46.1
Densidad relativa (agua = 1)	0.8
Punto de Ebullición, °C	79

Fuente: **INSST**. Internacionales de Seguridad Química. Disponible en: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/ns-pn0044.pdf?fbclid=IwAR3bdJQgbHhOENayYog3igMnPUqUzhLa7r7ZHMnfM2ZHuQu-WcJlcXC7MMs>. Artículo web. Consultado el 25 de noviembre del 2018.

2.2.8. Formiato de Etilo

TABLA N° 2.4

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL FORMIATO DE ETILO

CAS	109-94-4
Fórmula Química	C ₃ H ₆ O ₂ / HCOOC ₂ H ₅
Aspecto	Líquido incoloro de olor característico.
Peso Molecular, g/mol	74,1
Densidad relativa (agua = 1)	0.92
Punto de Ebullición, °C	52-54

Fuente: **INSST**. Internacionales de Seguridad Química. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/601a700/nspn0623.pdf?fbclid=IwAR0MyTYfNwLrMSK1R2kR94Xv6SbsHLDCaWv_XajzXot6t0aMnLZnbFB_Lk8. Artículo web. Consultado el 25 de noviembre del 2018.

III. VARIABLE E HIPÓTESIS

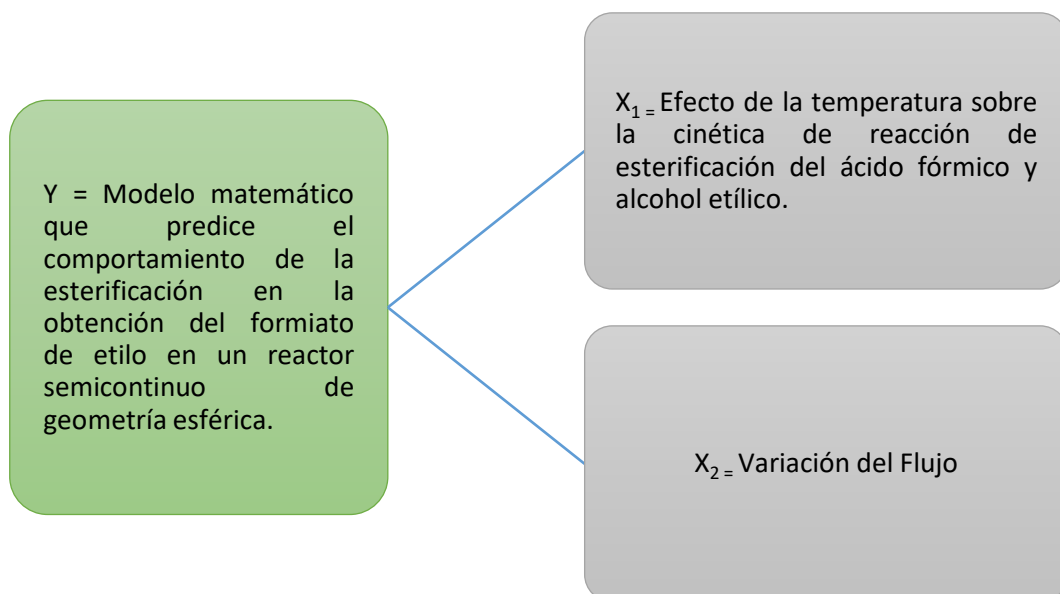
3.1. Variables de la Investigación

La presente investigación se caracteriza por ser longitudinal estudiando la variable a lo largo del tiempo establecido, por ser éste el determinante en la relación causa efecto.

- Por su naturaleza, todas las variables identificadas son del tipo cuantitativas.
- Por su dependencia Y es dependiente, y las variables X1, X2 son independientes. Es decir: $Y = f(X1, X2)$.

FIGURA N° 3.1

RELACIÓN DE LAS VARIABLES DE INVESTIGACIÓN



3.2. Operacionalización de Variables

TABLA N° 3.1
OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

VARIABLE DEPENDIENTE	DEFINICIÓN	DIMENSIÓN	INDICADOR	MÉTODO
Y= Modelo matemático que predice el comportamiento de la reacción de esterificación en la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica.	Ecuaciones involucradas en el modelo matemático para la predicción del comportamiento de esterificación en la obtención de formiato de etilo relacionando los grados de conversión experimental y simulado.	Grado de Conversión.	Conversión experimental.	Volumétrico cuantitativo con titulación de hidróxido de sodio.
			Conversión simulado.	Aplicación del modelo matemático.
VARIABLE INDEPENDIENTE	DEFINICIÓN	DIMENSION	INDICADOR	MÉTODOS
X ₁ = Efecto de la temperatura sobre la cinética de reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico.	Cambio de la cinética expresado en función de la constante de equilibrio calculado a partir de los cambios de temperatura.	Constante de equilibrio de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico.	K ₁ K ₂ K ₃	Ecuación de Arrhenius $\ln k(T)$ $= \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$
		Temperatura del proceso.	T ₁ = 32 °C T ₂ = 40 °C T ₃ = 50 °C	Medición de observación directa.
X ₂ = Variación del flujo.	Variación de flujo por efecto de la geometría de los dosificadores.	Volumen del reactante A alimentado al reactor	V _{A1} = 30 ml V _{A2} = 60 ml V _{A3} = 90 ml V _{A4} = 120 ml	Medición de observación directa.
		Volumen del reactante B alimentado al reactor.	V _{B1} (ml) V _{B2} (ml) V _{B3} (ml) V _{B4} (ml)	Medición de observación directa.
		Tiempo de alimentación.	t ₁ (s) t ₂ (s) t ₃ (s) t ₄ (s)	Medición de observación directa.
		Variación del caudal A alimentado al reactor.	Q _{A1} (ml/s) Q _{A2} (ml/s) Q _{A3} (ml/s) Q _{A4} (ml/s)	$Q = \frac{V}{t}$
		Variación del caudal B alimentado al reactor.	Q _{B1} (ml/s) Q _{B2} (ml/s) Q _{B3} (ml/s) Q _{B4} (ml/s)	$Q = \frac{V}{t}$

3.3. Hipótesis General

El modelo matemático del proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico, depende de los flujos de reactantes y la temperatura de reacción. Donde la simulación del modelo nos permite predecir con un grado de precisión el comportamiento de la reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico.

3.4. Hipótesis Específicas

- La temperatura influye en el modelo de obtención del formiato de etilo, a través de la cinética de reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico, mediante la constante de equilibrio.
- Los flujos de los reactantes en el modelo del proceso de obtención del formiato de etilo son variables, debido a la geometría de sus dosificadores de alimentación por acción de la gravedad en el reactor semicontinuo de geometría esférica.

IV. METODOLOGÍA

4.1. Tipos de Investigación

Los tipos de investigación que se realizaran en el presente trabajo de tesis son:

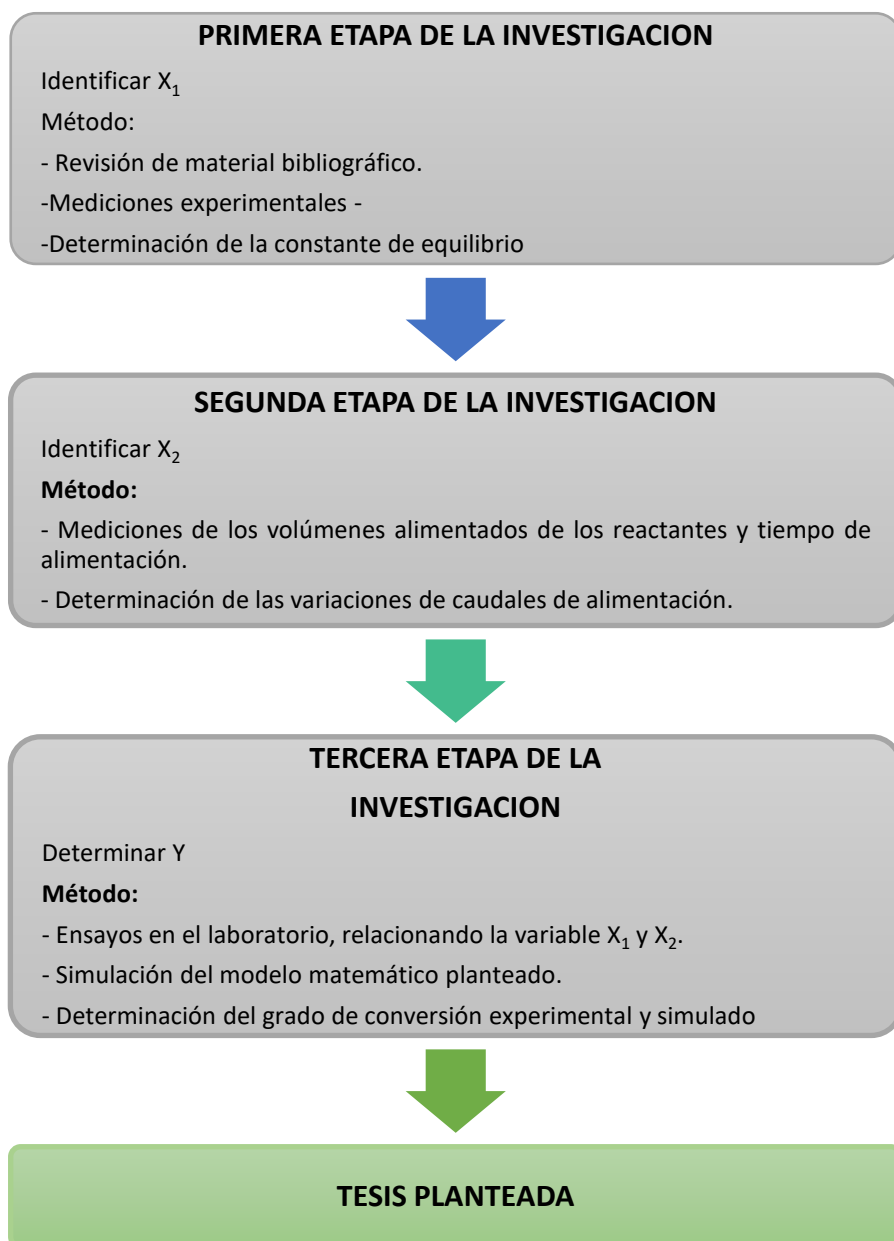
- Por su nivel de estudios; es de tipo exploratorio, puesto que busca identificar metodologías e investigaciones similares para conseguir nuevos rumbos en la investigación sobre el modelamiento y simulación del proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférico.
- Por su diseño interpretativo; es experimental porque nos permitirá manipular el factor causal para determinar el efecto deseado.
- Por el énfasis de la naturaleza de los datos manejados; es del tipo cuantitativa porque las variables de la investigación son de carácter medible.
- Por el ámbito de desarrollo; es a nivel de laboratorio ya que se realizó en el laboratorio de investigación “Mario Molina” de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.
- Por su finalidad; es del tipo aplicada puesto que sus resultados sirven para aplicarlos en la práctica.

4.2. Diseño de Investigación

En la presente investigación se ha considerado tres momentos. (Véase la figura N° 4.2).

FIGURA 4.1

DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN



4.2.1. Etapas de la Investigación

Se ha considerado 3 etapas en la presente investigación.

a. Primera etapa de la investigación

En esta etapa de la investigación se recurrió a la revisión Bibliográfica, con la finalidad de encontrar algunos argumentos científicos, antecedentes de estudio y bases científicas; los cuales nos ayudó a definir los parámetros para la obtención del formiato de etilo en un sistema batch, así como el tipo y cantidad de catalizador. Luego se tomaron mediciones cuantitativas de la conversión del reactivo limitante en el tiempo en un reactor batch esférico, con la finalidad de determinar la constante de equilibrio, que está vinculado con la cinética de reacción, el cual es afectado por la temperatura, siendo ésta, nuestra variable independiente de nuestra investigación.

b. Segunda etapa de la investigación

En esta etapa de la investigación se realizaron las mediciones de los volúmenes alimentados de los reactantes al reactor semicontinuo esférico y el tiempo de alimentación, para luego determinar las variaciones de los caudales de alimentación en el proceso de obtención de formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico.

c. Tercera etapa de investigación

En esta etapa de la investigación se recurrió a la revisión Bibliográfica, con la finalidad de encontrar algunos antecedentes de estudio similares y bases

científicas, sobre modelamiento y simulación que nos ayude en el planteamiento del modelo matemático para el sistema de reacción semicontinuo, luego se desarrolló un programa en Polymath para introducir el modelo matemático y simular el proceso a diferentes temperaturas con flujos variables de alimentación de los reactantes. Después se comparó los grados de conversión experimentales con los simulados, con la finalidad de conocer el grado de precisión en el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico.

4.3. Población y muestra

4.3.1. Población:

(No Aplica)

4.3.2. Muestra:

La muestra para el análisis respectivo es 1 alícuota de 0.5 ml con 3 repeticiones, extraída de la mezcla líquida de ácido fórmico, alcohol etílico, formiato de etilo y agua en diferentes tiempos.

4.4. Técnicas e Instrumentos de recolección de datos

El laboratorio donde se llevó a cabo los ensayos y toma de datos para el sistema de batch y semicontinuo, se realizaron en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

4.4.1. Materiales

a. Equipos

- Agitador magnético con calentamiento.
- Balanza Analítica.
- Estufa.
- Reactor esférico de vidrio enchaquetado de 500 ml, con un dosificador cónico de 250 ml y un dosificador cilíndrico de 250 ml.

b. Materiales

- Bagueta.
- Bureta de 25mL.
- Matraz aforado de pyrex 1L.
- Matraz de Erlenmeyer
- Pipeta 0.5ml, 2ml.
- Probeta 500ml, 250ml,25ml.

- Soportes universales.
 - Termómetro de mercurio.
 - Tubos de ensayo.
 - Vasos precipitados 50 ml, 1L.
 - Propipeta
- c. Insumos
- Acido fórmico
 - Biftalato de potasio
 - Etanol 99.8 %
 - Fenolftaleina
 - Hidróxido de sodio (s)
 - Resina Amberlite IR 120+

4.4.2. Métodos

- a. De la materia prima:

En la obtención del formiato de etilo, se utilizó como materia prima el Ácido fórmico y el etanol como reactante. Además, se eligió las resinas de intercambio iónico Amberlite IR 120 como el catalizador de tipo ácido, debido a su menor impacto ambiental y un comportamiento cuasi homogéneo que nos permite despreciar el efecto de difusión.

- b. Del reactor y su disposición de los reactantes en un sistema semicontinuo:

El reactor donde ocurre la reacción de esterificación del proceso de obtención del formiato de etilo, es de material de vidrio de geometría esférica con capacidad de 500 ml con 5 entradas y un orificio de salida para la toma de muestras, las 2 entradas son para los dosificadores, una entrada para la columna refrigerante de reflujo, una entrada para el control de la temperatura. Este reactor se encuentra enchaquetado, conteniendo en su interior aceite vegetal para mantener controlada la temperatura de proceso en un rango de ± 1 °C. Sus dos dosificadores de alimentación al reactor son de geometría cónica y cilíndrica, obteniendo así un flujo continuo y variable debido a su geometría y el efecto de la gravedad.

Además, se eligió una configuración específica con respecto a la disposición de los reactantes, es decir; el ácido fórmico estuvo contenido en el dosificador cónico, el etanol en el dosificador cilíndrico y un exceso inicial de etanol en el reactor esférico a la misma temperatura del proceso. (Véase la figura N° 4.2, en la página 37).

FIGURA N°4.2

SISTEMA SEMICONTINUO



c. Catálisis con resinas de intercambio iónico:

El catalizador es otro parámetro importante de la reacción que afecta directamente a la cinética. Así que, el tipo y la cantidad se tomó de referencias bibliográficas que indican que la cantidad adecuada está en el rango de 8% a 10% P/P. Con la finalidad de mantener esta variable constante en toda nuestra experiencia, se utilizó el 10% P/P de resina. Además, se decidió utilizar el catalizador Amberlite IR 120+H de aspecto gel microporoso por ser una resina acida protónica y debido a su comportamiento cuasi homogéneo, por lo que, el efecto de difusión en la partícula es despreciable, siendo la etapa controlante la reacción química. Según referencias bibliográficas el tiempo de reacción al usar las resinas es mayor con respecto al ácido sulfúrico, pero la facilidad de separación con los productos es mejor por ser un catalizador sólido, además pueden ser regeneradas siendo reutilizables y contribuyendo así a un menor impacto ambiental.

d. Del proceso de experimentación:

Este proceso se divide en dos etapas; la experimentación en un sistema batch y en un sistema semicontinuo, ambos se realizaron en un agitador magnético con calentamiento. En el sistema batch se determinó las constantes cinéticas de la reacción reversible hasta que llegue al equilibrio, para ello se mantuvo una agitación constante de 600 rpm, asimismo, se usó un tipo y cantidad fijo de catalizador. En el reactor batch se realizó 3

experiencias por duplicado, y en cada experiencia la temperatura del proceso fue de 32, 40 y 50°C. Además, se utilizó la misma relación molar de 1 a 4 de ácido y alcohol respectivamente, luego se tomó durante la reacción 3 alícuotas de 0.5 ml en cada intervalo de tiempo, para luego ser analizado por el método volumétrico cuantitativo en la titulación con hidróxido de sodio estandarizado 0.1N, desde el tiempo cero hasta el equilibrio. Luego se determinó la constante cinética y de equilibrio en la esterificación utilizando la relación de la ecuación de Arrhenius linealizado.

En el sistema semicontinuo los reactantes se encontraron en una configuración específica que ya fue detallada en la disposición de los reactantes, además se utilizó el mismo tipo y cantidad fija de catalizador, agitación constante y temperaturas en cada experiencia de (30 y 45) °C. La reacción de esterificación inició cuando los flujos de alimentación variable de los reactantes ingresaron dentro del reactor esférico, luego en cada intervalo de tiempo se procedió a tomar 3 alícuotas de 0.5 ml de la mezcla que se encuentra dentro del reactor.

En el análisis del comportamiento de la conversión de la reacción en el tiempo para el sistema semicontinuo se realizaron por el método volumétrico cuantitativo con titulación de hidróxido de sodio estandarizado de 0.1N. La finalidad fue obtener una referencia experimental del comportamiento del proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférico, debido a la influencia de la temperatura del proceso y la variación del flujo de los reactantes.

FIGURA N° 4.3
LLENADO DE REACTIVOS



FIGURA N° 4.4
MUESTREO PARA LA TITULACIÓN

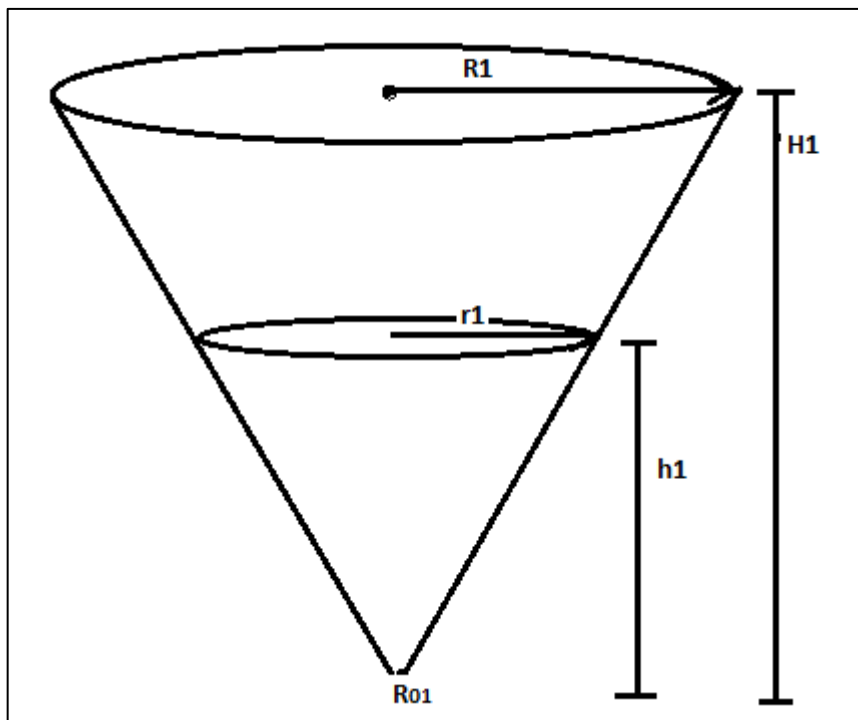


e. Del modelo matemático:

Se determinó las ecuaciones matemáticas capaces de describir el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférico, a partir de las ecuaciones de conservación de materia global, de cada componente y de la ecuación cinética en la reacción de esterificación, que es aplicado para nuestra configuración específica que fue detallado.

Balance de materia global en el dosificador cónico:

FIGURA N° 4.5
DOSIFICADOR CÓNICO



Flujo neto de entrada + Acumulación = 0

$$\oint \rho_A \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho_A \cdot dV_1 = 0 \quad (1)$$

$$-\rho_{Ae} \iint (\underline{V} \cdot \bar{n}) \cdot dA + \rho_{As} \iint (\underline{V} \cdot \bar{n}) \cdot dA + \frac{\partial(\rho_A V_1)}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

$$-\rho_{Ae} \cdot Q_{e1} + \rho_{As} \cdot Q_{s1} + \rho_A \cdot \frac{\partial(V_1)}{\partial t} + V_1 \cdot \frac{\partial(\rho_A)}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

El ácido es el mismo, entonces las densidades se mantienen constante en la entrada, salida y dentro del dosificador cónico:

$$\rho_{Ae} = \rho_{As} = \rho_A \quad (4)$$

$$-\rho_A \cdot Q_{e1} + \rho_A \cdot Q_{s1} + \rho_A \cdot \frac{\partial(V_1)}{\partial t} + V_1 \cdot \frac{\partial(\rho_A)}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

El dosificador de geometría cónica se encuentra lleno de ácido fórmico en el tiempo inicial de nuestra configuración específica, por lo que no hay flujo de entrada en el dosificador, además la densidad del ácido se mantiene constante en el tiempo.

$$Q_{e1} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho_A)}{\partial t} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial(V_1)}{\partial t} = -Q_{s1} \quad (8)$$

El volumen del dosificador de geometría cónica es:

$$V = \frac{1}{3} \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (9)$$

El volumen instantáneo es

$$V_1 = \frac{1}{3} \pi \cdot r_1^2 \cdot h_1 \quad (10)$$

La relación de triángulos para el dosificador de geometría cónica es:

$$\frac{r_1}{h_1} = \frac{R_1}{H_1} \quad (11)$$

Despejando r_1

$$r_1 = \frac{R_1}{H_1} \cdot h_1 \quad (12)$$

Reemplazando en:

$$V_1 = \frac{1}{3} \pi \cdot \left(\frac{R_1}{H_1}\right)^2 \cdot h_1^3 \quad (13)$$

Derivando el volumen con respecto al tiempo:

$$\frac{dV_1}{dt} = \pi \cdot \left(\frac{R_1}{H_1}\right)^2 \cdot h_1^2 \frac{dh_1}{dt} \quad (14)$$

De la ecuación de Torricelli, el flujo volumétrico de salida es:

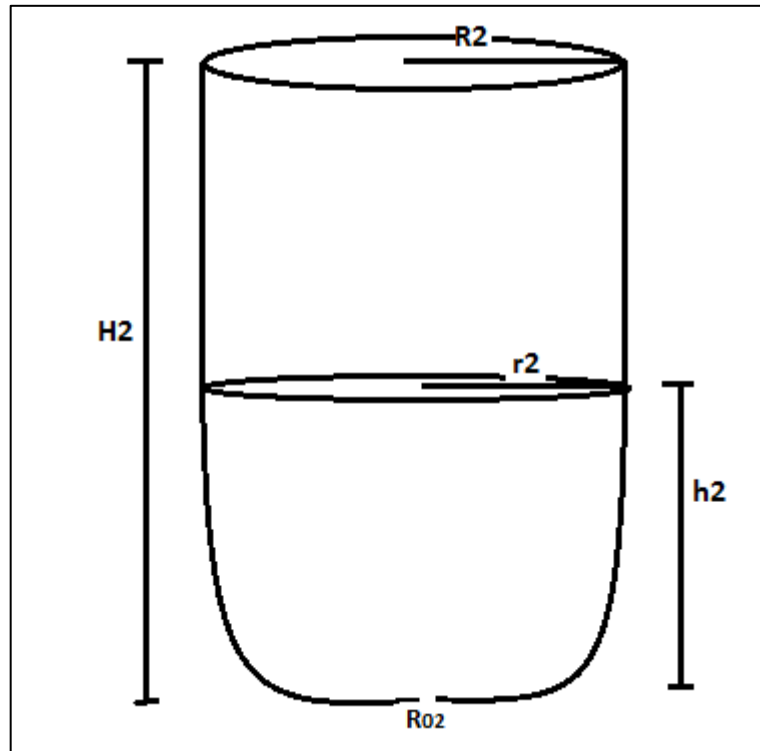
$$-Q_{s1} = \pi \cdot (R_{01})^2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h_1} \quad (15)$$

Igualando ecuaciones y despejando:

$$\frac{dh_1}{dt} = -\frac{H_1^2 \times R_{01}^2}{R_1^2 \times h_1^2} \times \sqrt{2 \times g \times h_1} ; h_1(0) = H_1 \quad (16)$$

Balance de materia global en el dosificador cilíndrico:

FIGURA N° 4.6
DOSIFICADOR CILÍNDRICO



Flujo neto de entrada + Acumulación = 0

$$\oint \rho_B \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho_B \cdot dV_2 = 0 \quad (17)$$

$$-\rho_{Be} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \rho_{Bs} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial(\rho_B \cdot V_2)}{\partial t} = 0 \quad (18)$$

$$-\rho_{Be} \cdot Q_{e2} + \rho_{Bs} \cdot Q_{s2} + \rho_B \cdot \frac{\partial(V_2)}{\partial t} + V_2 \cdot \frac{\partial(\rho_B)}{\partial t} = 0 \quad (19)$$

El alcohol es el mismo, entonces las densidades se mantienen constante en la entrada, salida y dentro del dosificador cilíndrico:

$$\rho_{Be} = \rho_{Bs} = \rho_B \quad (20)$$

$$-\rho_B \cdot Q_{e2} + \rho_B \cdot Q_{s2} + \rho_B \cdot \frac{\partial(V_2)}{\partial t} + V_2 \cdot \frac{\partial(\rho_B)}{\partial t} = 0 \quad (21)$$

El dosificador de geometría cilíndrico se encuentra lleno de alcohol etílico en el tiempo inicial de nuestra configuración específica, por lo que no hay flujo de entrada en el dosificador, además la densidad del ácido se mantiene constante en el tiempo.

$$Q_{e2} = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial(\rho_B)}{\partial t} = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial(V_2)}{\partial t} = -Q_{s2} \quad (24)$$

El volumen del dosificador de geometría cilíndrico es:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (25)$$

El volumen instantáneo es

$$V_2 = \pi \cdot r_2^2 \cdot h_2 \quad (26)$$

Derivando el volumen con respecto al tiempo:

$$\frac{dV_2}{dt} = \pi \cdot (R_2)^2 \cdot \frac{dh_2}{dt} \quad (27)$$

De la ecuación de Torricelli, el flujo volumétrico de salida es:

$$-Q_{s2} = \pi \cdot (R_{02})^2 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h_2} \quad (28)$$

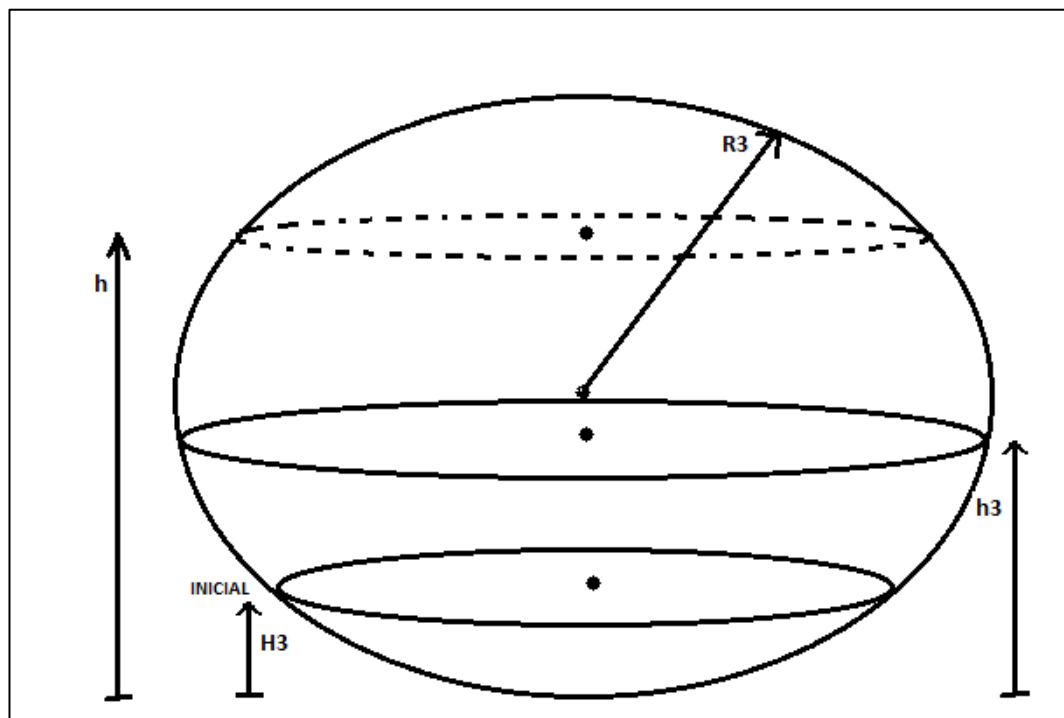
Igualando ecuaciones y despejando:

$$\frac{dh_2}{dt} = \frac{R_{02}^2}{R_2^2} \times \sqrt{2 \times g} \times h_2^{1/2} ; h_2(0) = H_2 \quad (29)$$

Balance de materia global en el reactor esférico:

FIGURA N° 4.7

REACTOR ESFÉRICO



Flujo neto de entrada + Acumulación = 0

$$\oint \rho \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \cdot dV_3 = 0 \quad (30)$$

Para el sistema semicontinuo solo hay flujos de entrada de los reactantes, estos flujos de entrada del reactor son los flujos de salida de los dosificadores respectivos, por lo que tenemos:

$$-\rho \cdot Q_{s1} - \rho \cdot Q_{s2} + \frac{\partial(\rho \cdot V_3)}{\partial t} = 0 \quad (31)$$

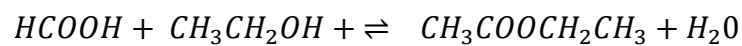
$$-\rho \cdot Q_{s1} - \rho \cdot Q_{s2} + \rho \cdot \frac{\partial(V_3)}{\partial t} + V_3 \cdot \frac{\partial(\rho)}{\partial t} = 0 \quad (32)$$

Considerando la densidad en el reactor constante y simplificando:

$$\frac{dV_3}{dt} = Q_{s1} + Q_{s2} \quad (33)$$

Balance de materia por componentes en el reactor:

Para ello consideramos la reacción química



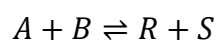
Abreviando de la siguiente manera:

A: Acido fórmico

B: Alcohol etílico

R: formiato de etilo

S: agua



La relación entre las velocidades de los componentes en la reacción es:

$$-\frac{1}{1}\Gamma_A = -\frac{1}{1}\Gamma_B = \frac{1}{1}\Gamma_R = \frac{1}{1}\Gamma_S \quad (34)$$

Donde la velocidad de reacción del componente A es:

$$\Gamma_A = -K_1 \cdot C_A \cdot C_B + K_2 \cdot C_R \cdot C_S \quad (35)$$

Balance de materia del componente A en el reactor:

Flujo neto de entrada + Acumulación = Generación

$$\oint C_A \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_A \cdot dV_3 = \iiint \Gamma_A \cdot dV_3 \quad (36)$$

$$-C_{Ae} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + C_{As} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial(C_A \cdot V_3)}{\partial t} = \Gamma_A \cdot V_3 \quad (37)$$

$$-C_{Ae} \cdot Q_{AeR} + C_{AsR} \cdot Q_{AsR} + V_3 \cdot \frac{\partial(C_A)}{\partial t} + C_A \cdot \frac{\partial(V_3)}{\partial t} = \Gamma_A \cdot V_3 \quad (38)$$

No existe caudal de salida en el reactor esférico y el caudal de entrada del ácido en el reactor es igual al caudal de salida en el dosificador cónico:

$$Q_{AsR} = 0 \quad (39)$$

$$Q_{AeR} = Q_{S1} \quad (40)$$

Reemplazando la ec. (33) y espejando la variación de la concentración de A con respecto al tiempo de la ec. (38):

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{-C_A(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \frac{C_{Ae} \times Q_{S2}}{V_3} + \Gamma_A ; C_A(0) = 0 \quad (41)$$

Balance de materia del componente B en el reactor:

Flujo neto de entrada + Acumulación = Generación

$$\oint C_B \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_B \cdot dV_3 = \iiint \Gamma_B \cdot dV_3 \quad (42)$$

$$-C_{Be} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + C_{Bs} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial(C_B \cdot V_3)}{\partial t} = \Gamma_B \cdot V_3 \quad (43)$$

$$-C_{Be} \cdot Q_{BeR} + C_{BsR} \cdot Q_{BsR} + V_3 \cdot \frac{\partial(C_B)}{\partial t} + C_B \cdot \frac{\partial(V_3)}{\partial t} = \Gamma_B \cdot V_3 \quad (44)$$

No existe caudal de salida en el reactor esférico y el caudal de entrada del alcohol en el reactor es igual al caudal de salida en el dosificador cilíndrico:

$$Q_{BsR} = 0 \quad (45)$$

$$Q_{BeR} = Q_{S2} \quad (46)$$

Reemplazando la ec. (33) y espejando la variación de la concentración de A con respecto al tiempo de la ec. (44):

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{-C_B(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \frac{C_{Be} \times Q_{S2}}{V_3} + \Gamma_B ; C_B(0) = C_{Be} \quad (47)$$

Balance de materia del componente R en el reactor:

Flujo neto de entrada + Acumulación = Generación

$$\oint C_R \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_R \cdot dV_3 = \iiint \Gamma_R \cdot dV_3 \quad (48)$$

$$-C_{Re} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + C_{Rs} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial(C_R \cdot V_3)}{\partial t} = \Gamma_R \cdot V_3 \quad (49)$$

$$-C_{Be} \cdot Q_{ReR} + C_{RsR} \cdot Q_{RsR} + V_3 \cdot \frac{\partial(C_R)}{\partial t} + C_R \cdot \frac{\partial(V_3)}{\partial t} = \Gamma_R \cdot V_3 \quad (50)$$

No existe caudal de entrada y salida del formiato de etilo en el reactor:

$$Q_{RsR} = 0 \quad (51)$$

$$Q_{ReR} = 0 \quad (52)$$

Reemplazando la ec. (33) y espejando la variación de la concentración de A con respecto al tiempo de la ec. (50):

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{-C_R(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \Gamma_R ; C_R(0) = 0 \quad (53)$$

Balance de materia del componente S en el reactor:

Flujo neto de entrada + Acumulación = Generación

$$\oint C_S \cdot (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_S \cdot dV_3 = \iiint \Gamma_S \cdot dV_3 \quad (54)$$

$$-C_{Se} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + C_{Ss} \iint (\underline{V} \cdot \underline{n}) \cdot dA + \frac{\partial(C_S \cdot V_3)}{\partial t} = \Gamma_S \cdot V_3 \quad (55)$$

$$-C_{Se1} \cdot Q_{Se1} - C_{Se2} \cdot Q_{Se2} + C_{SsR} \cdot Q_{SsR} + V_3 \cdot \frac{\partial(C_S)}{\partial t} + C_S \cdot \frac{\partial(V_3)}{\partial t} = \Gamma_S \cdot V_3 \quad (56)$$

No existe caudal de salida del agua en el reactor y considerando que los flujos de agua presente como impurezas en el ácido como en el alcohol son muy pequeños comparados a los componentes de mayor concentración:

$$Q_{SsR} = 0 \quad (57)$$

$$Q_{Se1} = 0 \quad (58)$$

$$Q_{Se2} = 0 \quad (59)$$

Reemplazando la ec. (33) y espejando la variación de la concentración de A con respecto al tiempo de la ec. (56):

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{-C_S(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \Gamma_S ; C_S(0) \approx 0 \quad (60)$$

e. De la simulación:

En la simulación del modelo matemático se eligió el software Polymath de aplicación matemática por su versatilidad y su licencia libre, que nos permitió introducir las ecuaciones de nuestro modelo matemático que contiene las variables del proceso que son la temperatura y los flujos variables de los reactantes para un sistema semicontinuo, permitiéndonos comparar los resultados experimental y simulada de los grados de conversión y lograr así predecir el comportamiento del proceso con un grado de precisión aceptable.

#Programación Polymath: sistema semicontinuo a 30°C

$$T = 30+273.15$$

$$Pi = 3.1416$$

$$A1 = 162754.7914$$

$$Ea1 = 51742.6221 \text{ #J/mol K}$$

$$Rg = 8.314472 \text{ #J/mol K}$$

$$k1 = A1*\exp(-Ea1/(Rg*T))$$

$$A2 = 6729.122313$$

$$Ea2 = 43622.7088 \text{ #J/mol K}$$

$$k2 = A2*\exp(-Ea2/(Rg*T))$$

#Ecuación del caudal del alcohol etílico: cilindro

$$a1 = 0.01150386$$

$$b1 = 0.22135191$$

$$c1 = 0.001439866$$

$$d1 = -1.59122E-07$$

$$Qs2 = \frac{((-a1*(c1+2*d1*t)b1*d1*(t^2)+b1)/(c1*t+d1*(t^2)+1)^2)/1000}{\#L/s}$$

$$V1 = \frac{((a1+b1*t)/(1+c1*t-d1*(t^2)))}{1000} \quad \# \quad L$$

#Ecuación del caudal del ácido fórmico: cono

$$a2 = 317.446044$$

$$b2 = 1.00049824$$

$$c2 = 0.000311264$$

$$\#d2 = 0.764420768$$

$$Qs1 = \frac{(a2*c2*exp(-c2*t))}{1000} \quad \#L/s$$

$$V2 = \frac{((a2*(b2-exp(-c2*t))))}{1000}\#L$$

#Velocidad de reacción

$$rA = -k1*CA*CB+k2*CR*CS$$

$$rB = rA$$

$$rR = -rA$$

$$rS = -rA$$

$$R3 = \frac{(3 \cdot (500)/4 \cdot \pi)^{1/3}}{\text{cm}} \quad \# \text{ cm; volumen esfera} = 500\text{ml}$$

$$V3 = V1 + V2 + 0.03 \text{ \#L}$$

$$Cae = \frac{(1.20194841 \cdot 88 \cdot 1) \cdot 1000}{(1 \cdot 100 \cdot 46.03)} \text{ \#mol/L:}$$

entrada al reactor

$$d(CA)/d(t) = -(CA/V3) \cdot (Qs1 + Qs2) + (Cae \cdot Qs1/V3) + rA$$

$$CA(0) = 0 \quad \# \text{ en el inicio no hay acido en el reactor}$$

$$CBe = \frac{(0.7876 \cdot 99.7 \cdot 1) \cdot 1000}{(1 \cdot 100 \cdot 46.07)} \text{ \#mol/L:}$$

$$d(CB)/d(t) = -(CB/V3) \cdot (Qs1 + Qs2) + (CBe \cdot Qs2/V3) + rB$$

$$CB(0) = \frac{(0.7876 \cdot 99.7 \cdot 1) \cdot 1000}{(1 \cdot 100 \cdot 46.07)} \text{ \#mol/L:}$$

$$d(CR)/d(t) = -(CR/V3) \cdot (Qs1 + Qs2) + rR$$

$$CR(0) = 0$$

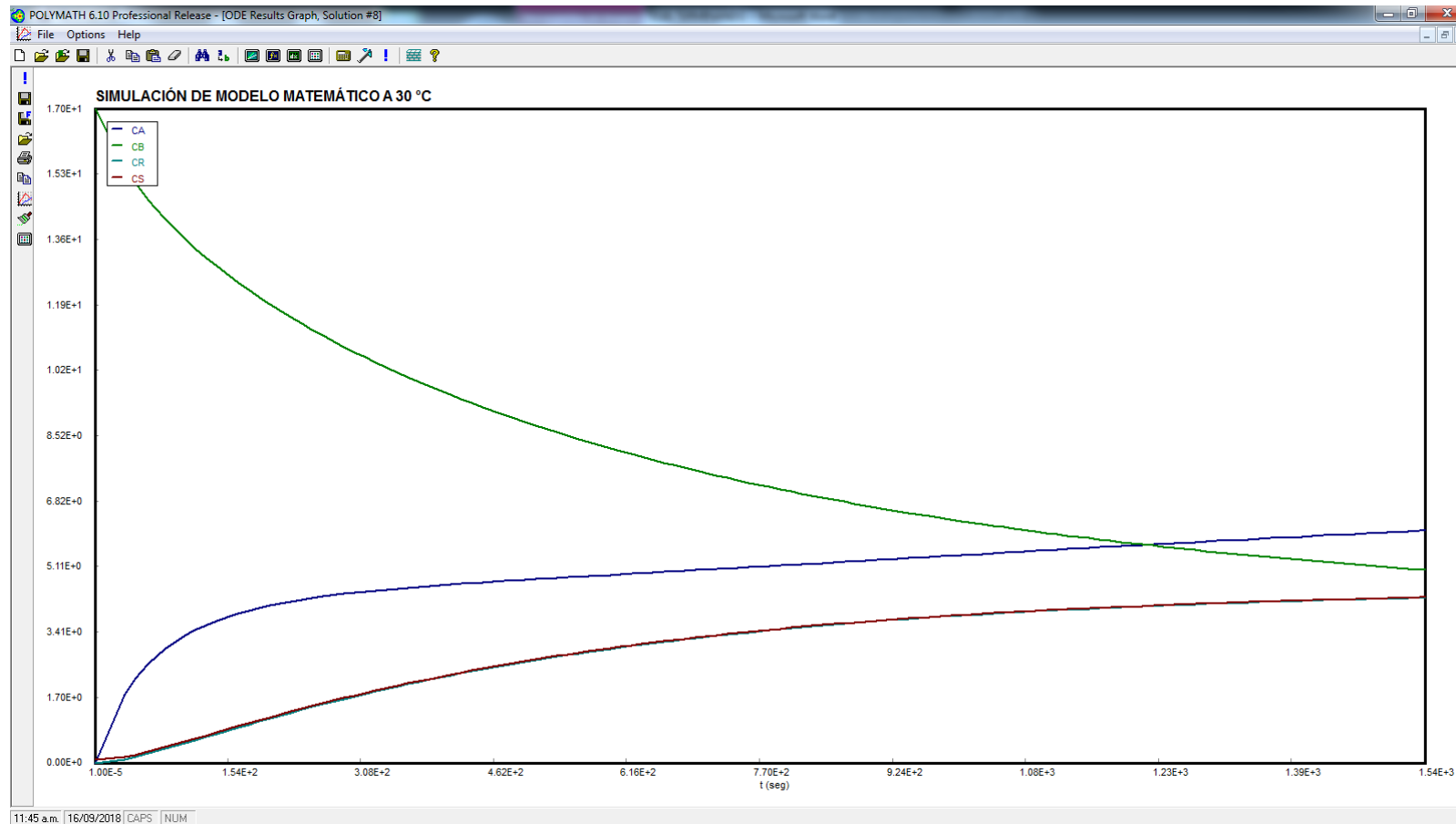
$$d(CS)/d(t) = -(CS/V3) \cdot (Qs1 + Qs2) + rS$$

$$CS(0) = \frac{(0.7876 \cdot 0.2 \cdot 1) \cdot 1000}{(1 \cdot 100 \cdot 18)} \text{ \#mol/L:}$$

$$\begin{aligned}
R1 &= 0.033631717 \text{ #m} \\
H1 &= 0.1181956105 \text{ #m} \\
R2 &= 0.0245 \text{ #m} \\
d(h1)/d(t) &= ((Qs1/1000)*(H1^2))/(\pi*(h1*R1)^2) \text{ #altura del cono} \\
h1(0) &= 0.1181956105\text{#m}; \text{ altura inicial en el cono: } h1(0)=H1 \\
d(h2)/d(t) &= (Qs2/1000)/(\pi*((R2)^2)) \text{ #altura del cilindro} \\
h2(0) &= 0.1060591 \text{ #m}; \text{ altura inicial en el cilindro: } h2(0)=H2 \\
d(h3)/d(t) &= ((Qs1+Qs2)/1000)/(2*\pi*(R3/100)*h3-(\pi*(h3)^2)) \\
&\text{ #altura del reactor} \\
h3(0) &= 0.0146744 \text{ #cm: altura inicial en el reactor} \\
t(0) &= 0.00001 \\
t(f) &= 1539.3
\end{aligned}$$

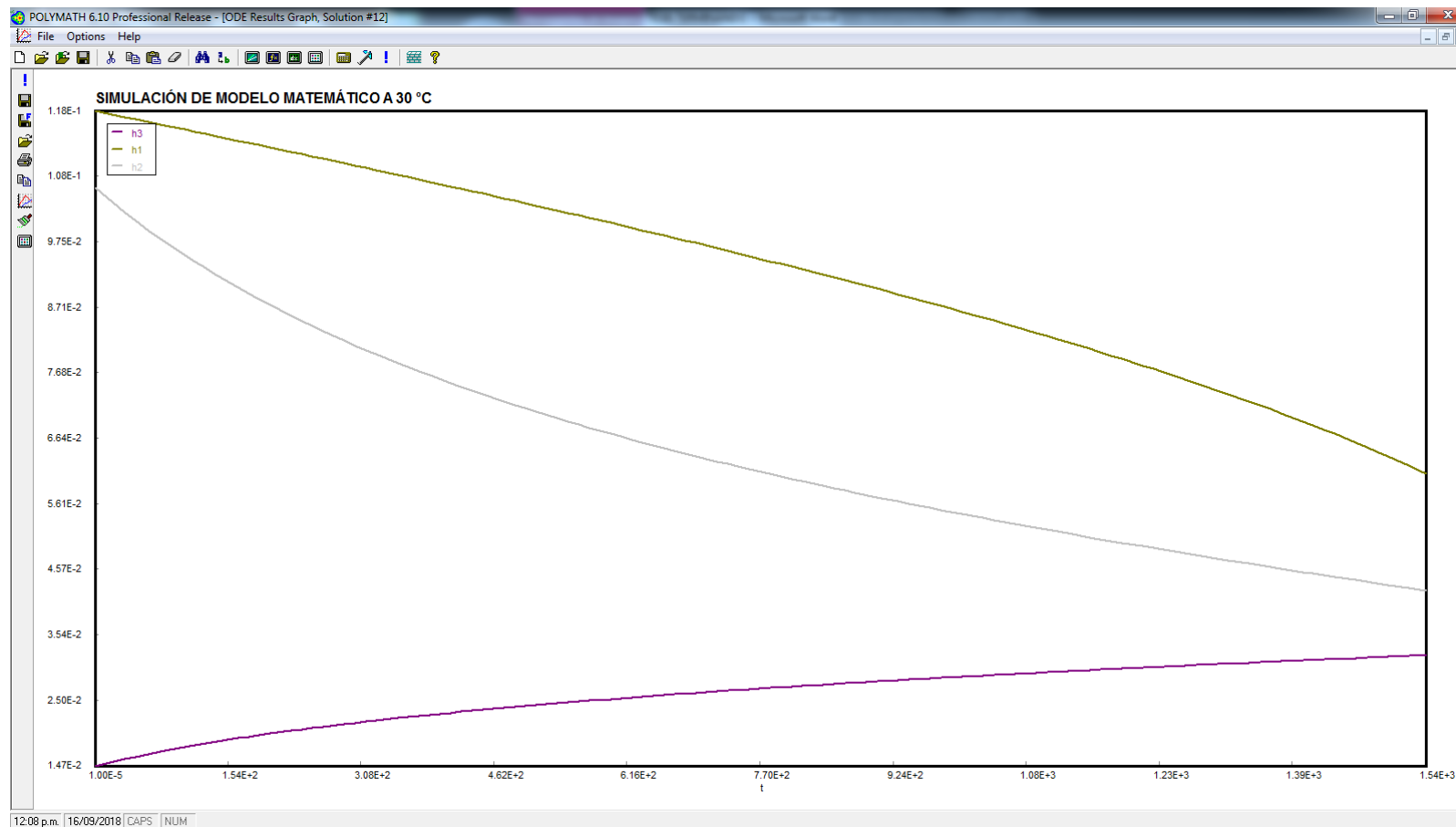
GRÁFICA N° 4.1

REACTOR SEMICONTINUO A 30 °C: CONCENTRACIÓN VS TIEMPO



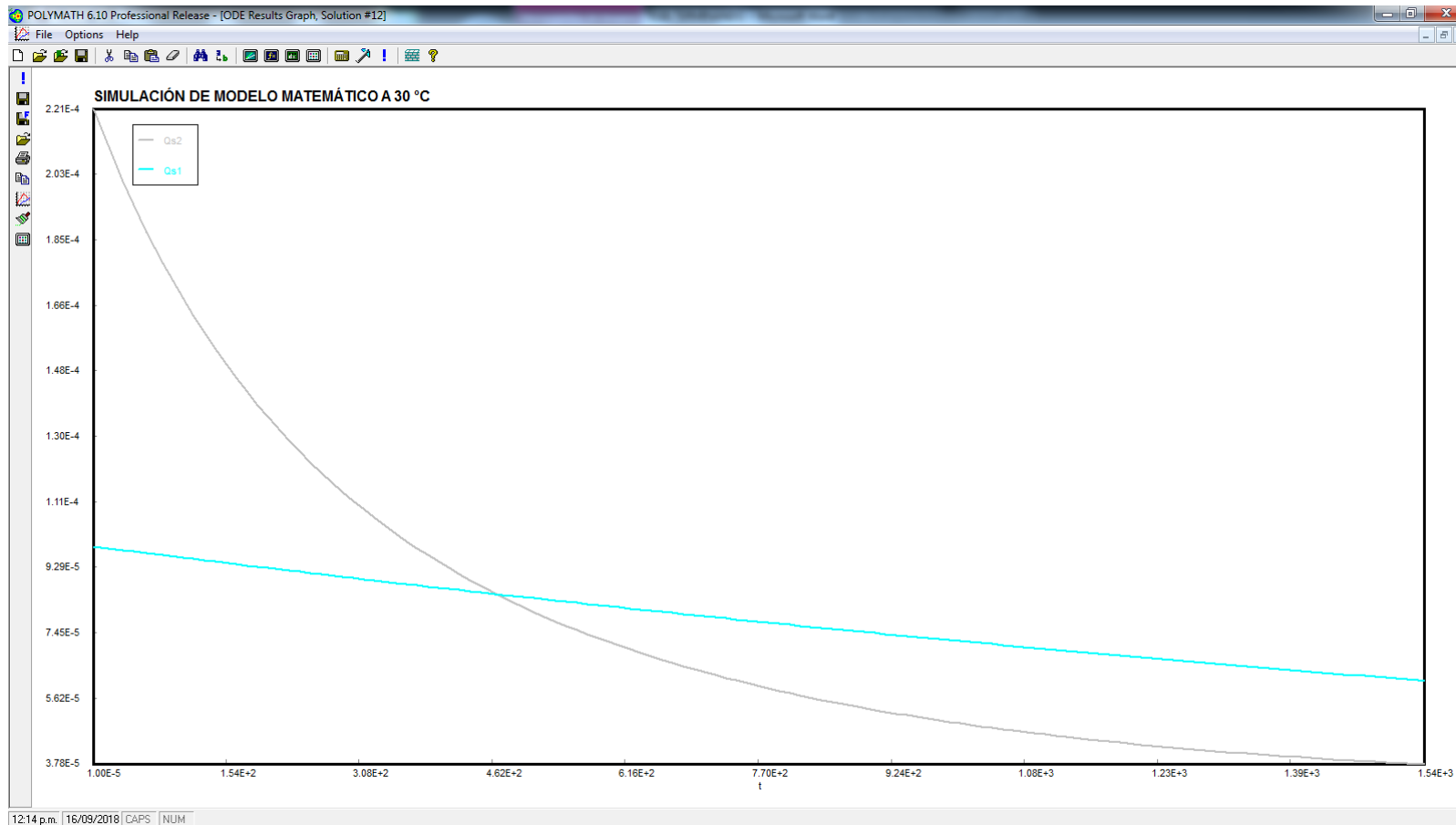
GRÁFICA N° 4.2

REACTOR SEMICONTINUO A 30 °C: ALTURA FINAL VS TIEMPO



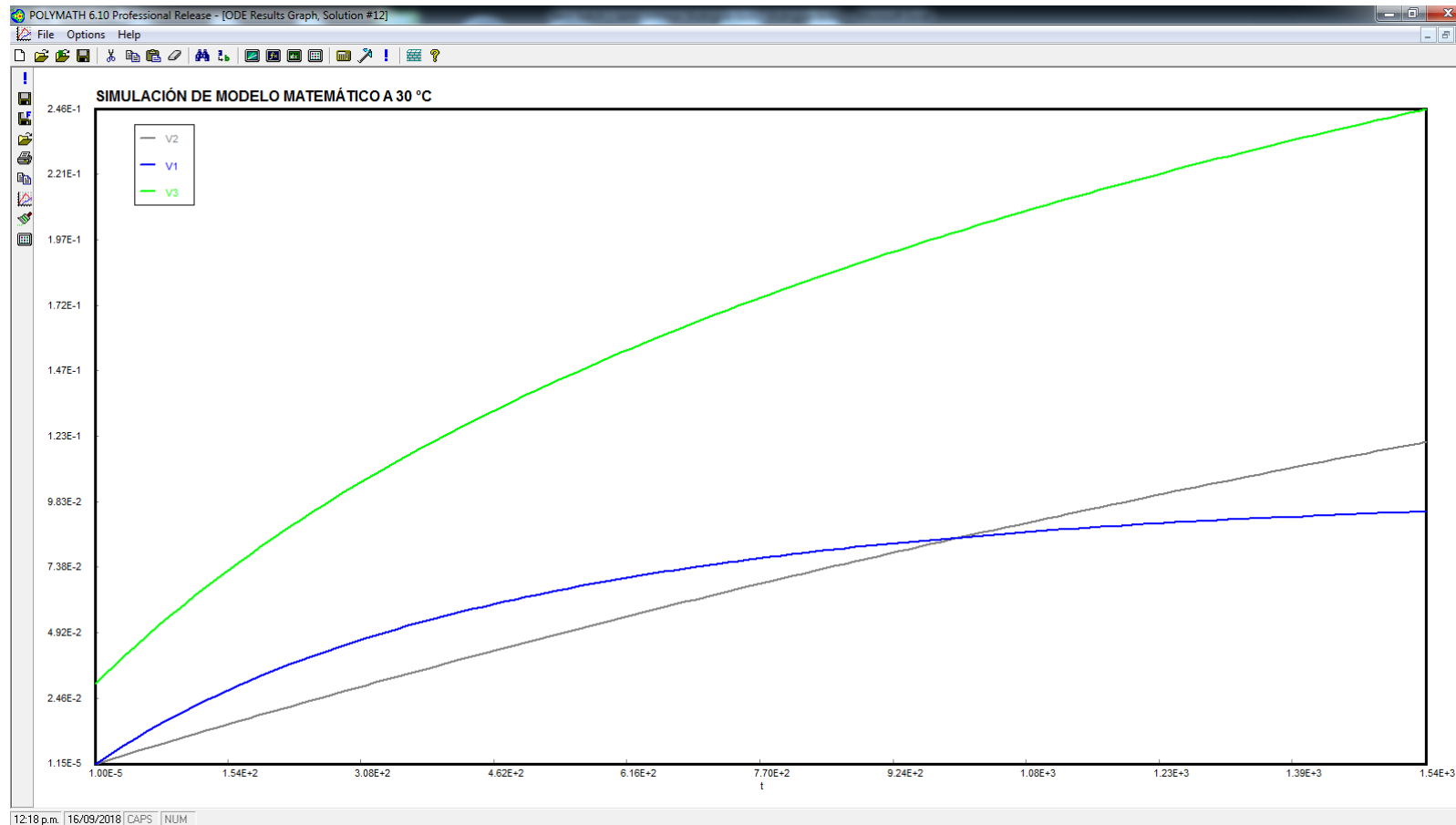
GRÁFICA N° 4.3

REACTOR SEMICONTINUO A 30 °C: CAUDAL VS TIEMPO



GRÁFICA N° 4.4

REACTOR SEMICONTINUO A 30 °C: VOLUMEN VS TIEMPO



#Programación Polymath: sistema semicontinuo a 45°C

$$T = 45+273.15$$

$$Pi = 3.1416$$

$$A1 = 162754.7914$$

$$Ea1 = 51742.6221 \text{ #J/mol K}$$

$$Rg = 8.314472 \text{ #J/mol K}$$

$$k1 = A1*\exp(-Ea1/(Rg*T))$$

$$A2 = 6729.122313$$

$$Ea2 = 43622.7088 \text{ #J/mol K}$$

$$k2 = A2*\exp(-Ea2/(Rg*T))$$

#Ecuación del caudal del alcohol etílico: cilindro

$$a1 = -1.74170854$$

$$b1 = 0.17699949$$

$$c1 = -4.04165E-05$$

$$d1 = 1.84312E-07$$

$$Qs2 = ((-a1*(c1+2*d1*t)-b1*d1*(t^2)+b1)/(c1*t+d1*(t^2)+1)^2)/1000 \text{ #L/s}$$

$$V1 = (((a1+b1*t)/(1+c1*t+d1*(t^2))))/1000 \text{ #L}$$

#Ecuación del caudal del ácido fórmico: cono

$$a2 = 70.4521354$$

$$b2 = 1.00004847$$

$$c2 = 0.002085668$$

$$\#d2 = 0.764420768$$

$$Qs1 = (a2*c2*exp(-c2*t))/1000 \quad \#L/s$$

$$V2 = ((a2*(b2-exp(-c2*t))))/1000 \quad \#L$$

#Velocidad de reacción

$$rA = -k1*CA*CB+k2*CR*CS$$

$$rB = rA$$

$$rR = -rA$$

$$rS = -rA$$

$$R3 = (3*(500)/4*pi)^{(1/3)} \quad \#volumen esfera=500ml$$

$$V3 = V1+V2+0.03 \quad \#0.00003$$

$$Cae = (1.20194841*88*1)*1000/(1*100*46.03) \quad \#mol/L:$$

entrada al reactor

$$d(CA)/d(t) = -(CA/V3)*(Qs1+Qs2)+(CAe*Qs1/V3)+rA$$

$$CA(0) = 0 \quad \# \text{ en el inicio no hay acido en el reactor}$$

$$\begin{aligned}
C_{Be} &= 17.04443673 \quad \# \text{mol/L:} \\
& (0.7876 * 99.7 * 1) * 1000 / (1 * 100 * 46.07) \\
d(CB)/d(t) &= -(CB/V3) * (Qs1 + Qs2) + (C_{Be} * Qs2 / V3) + rB \\
CB(0) &= 17.04443673 \quad \# \text{mol/L:} \\
& (0.7876 * 99.7 * 1) * 1000 / (1 * 100 * 46.07) \\
d(CR)/d(t) &= -(CR/V3) * (Qs1 + Qs2) + rR \\
CR(0) &= 0 \\
d(CS)/d(t) &= -(CS/V3) * (Qs1 + Qs2) + rS \\
CS(0) &= 0.08751111111 \quad \# \text{mol/L:} \\
& (0.7876 * 0.2 * 1) * 1000 / (1 * 100 * 18) \\
R1 &= 0.033631717 \quad \# \text{m} \\
H1 &= 0.1181956105 \quad \# \text{m} \\
R2 &= 0.0245 \quad \# \text{m} \\
d(h1)/d(t) &= ((Qs1/1000) * (H1^2)) / (\pi * ((h1 * R1)^2)) \quad \# \text{altura del cono} \\
h1(0) &= 0.1181956105 \quad \# \text{m; altura inicial en el cono: } h1(0) \\
&= H1 \\
d(h2)/d(t) &= (Qs2/1000) / (\pi * ((R2)^2)) \quad \# \text{altura del cilindro} \\
h2(0) &= 0.1060591 \quad \# \text{m; altura inicial en el cilindro: } h2(0) = H2
\end{aligned}$$

$$d(h_3)/d(t) = ((Q_{s1}+Q_{s2})/1000)/(2*\pi*(R_3/100)*h_3-(\pi*(h_3)^2))$$

#altura del reactor

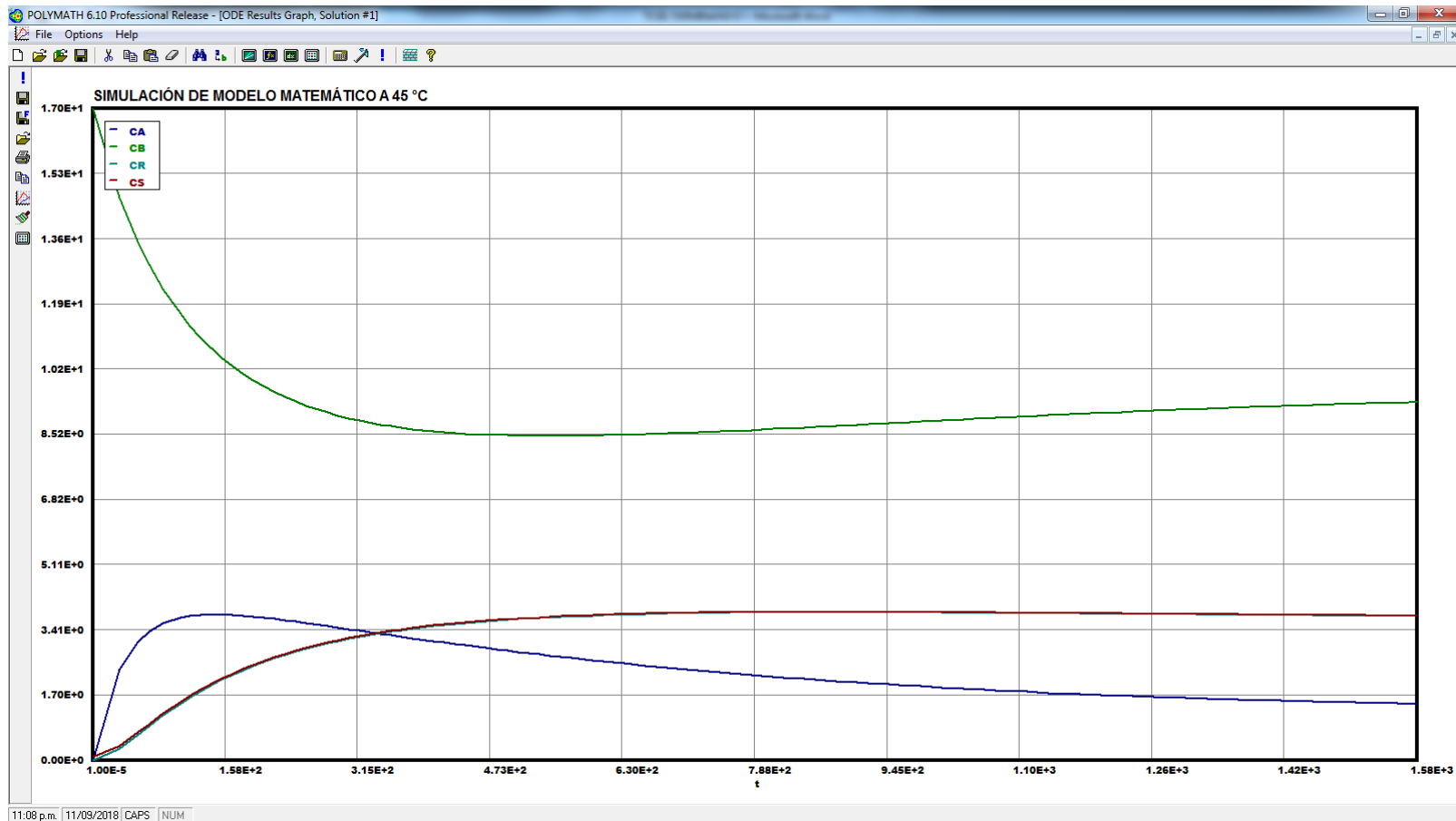
$$h_3(0) = 0.0146744 \quad \text{\#cm: altura inicial en el reactor}$$

$$t(0) = 0.00001$$

$$t(f) = 1575.7$$

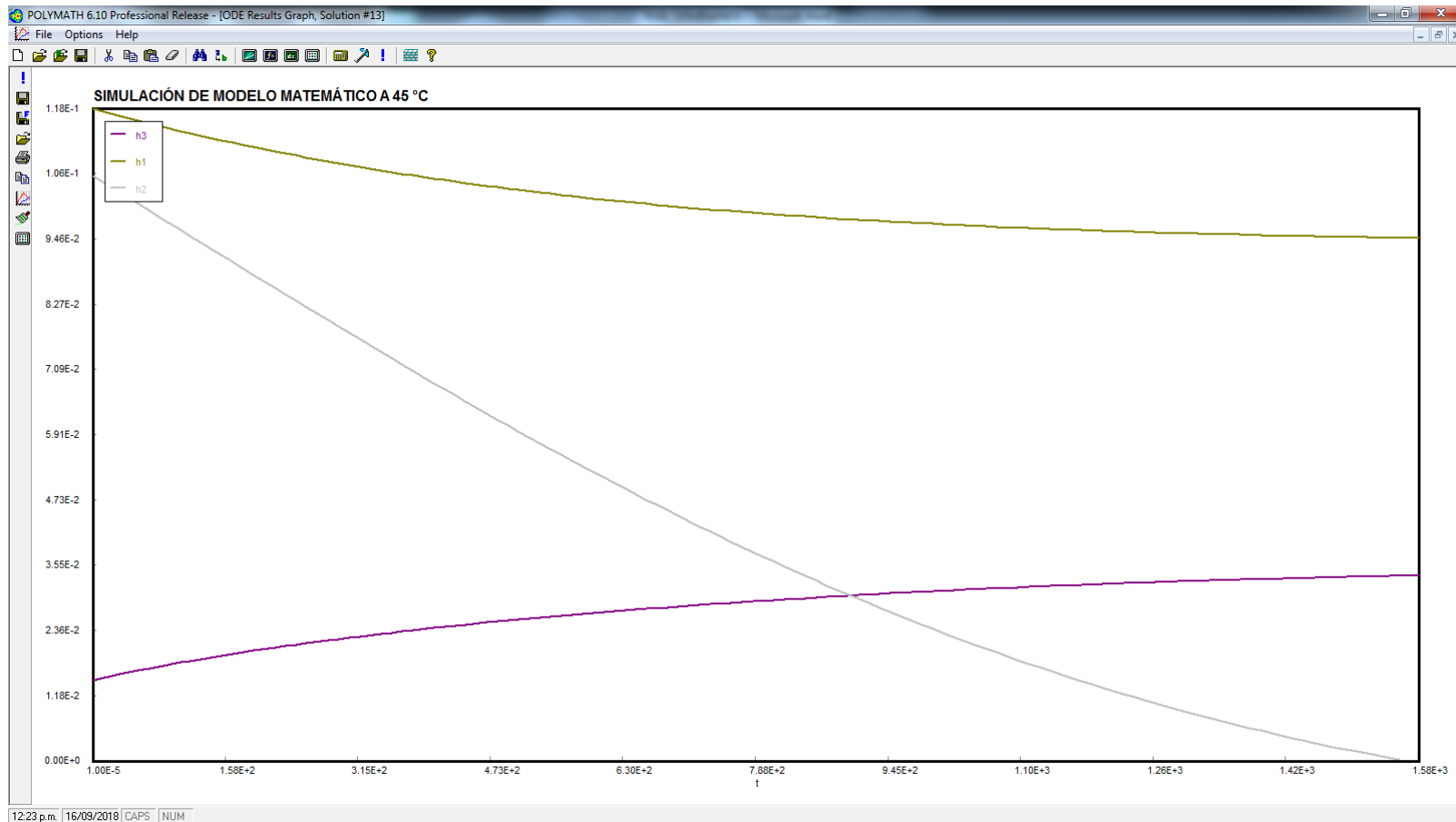
GRÁFICA N° 4.5

REACTOR SEMICONTINUO A 45°C: CONCENTRACIÓN VS TIEMPO



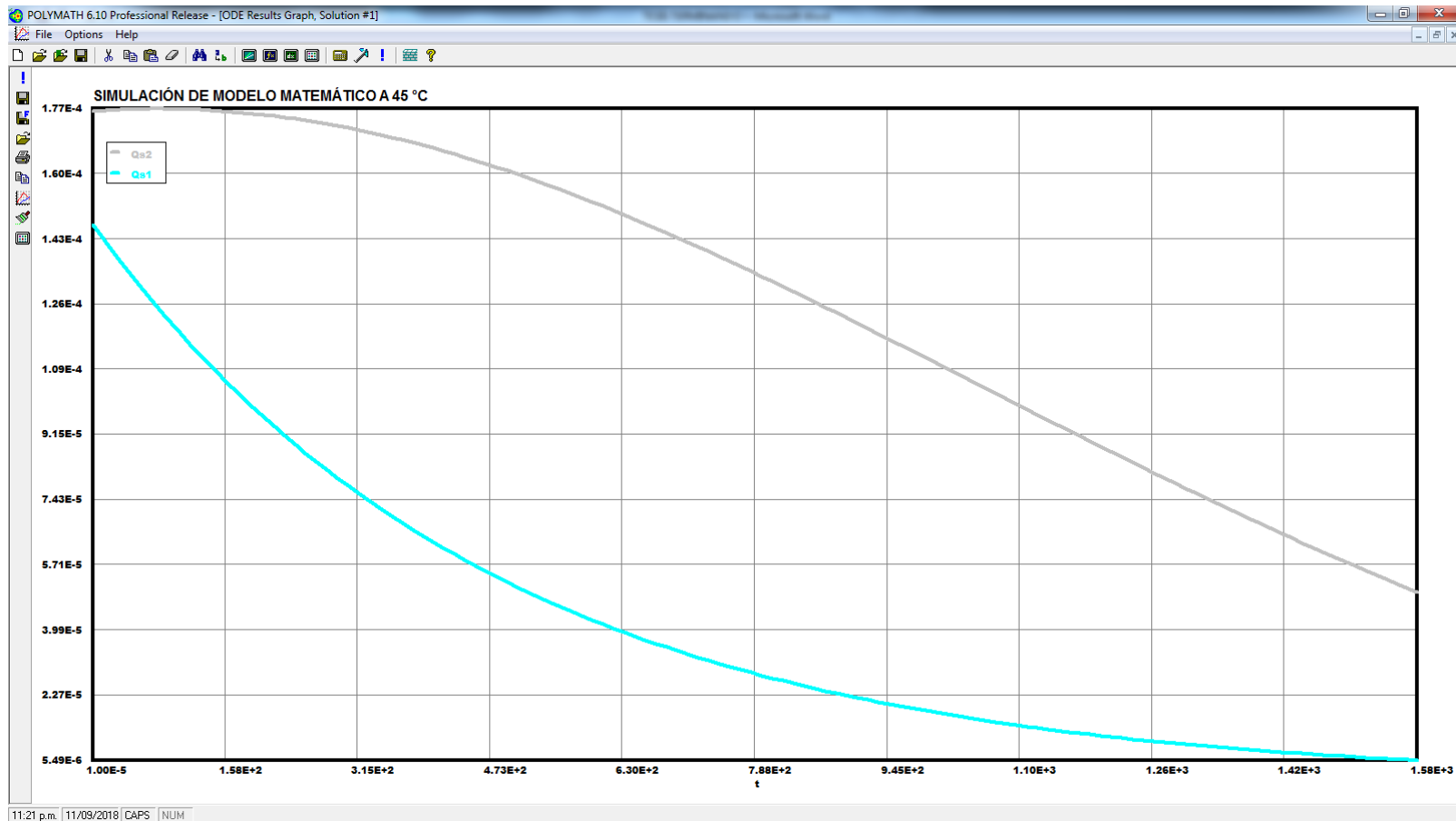
GRÁFICA N° 4.6

REACTOR SEMICONTINUO A 45°C: ALTURA VS TIEMPO



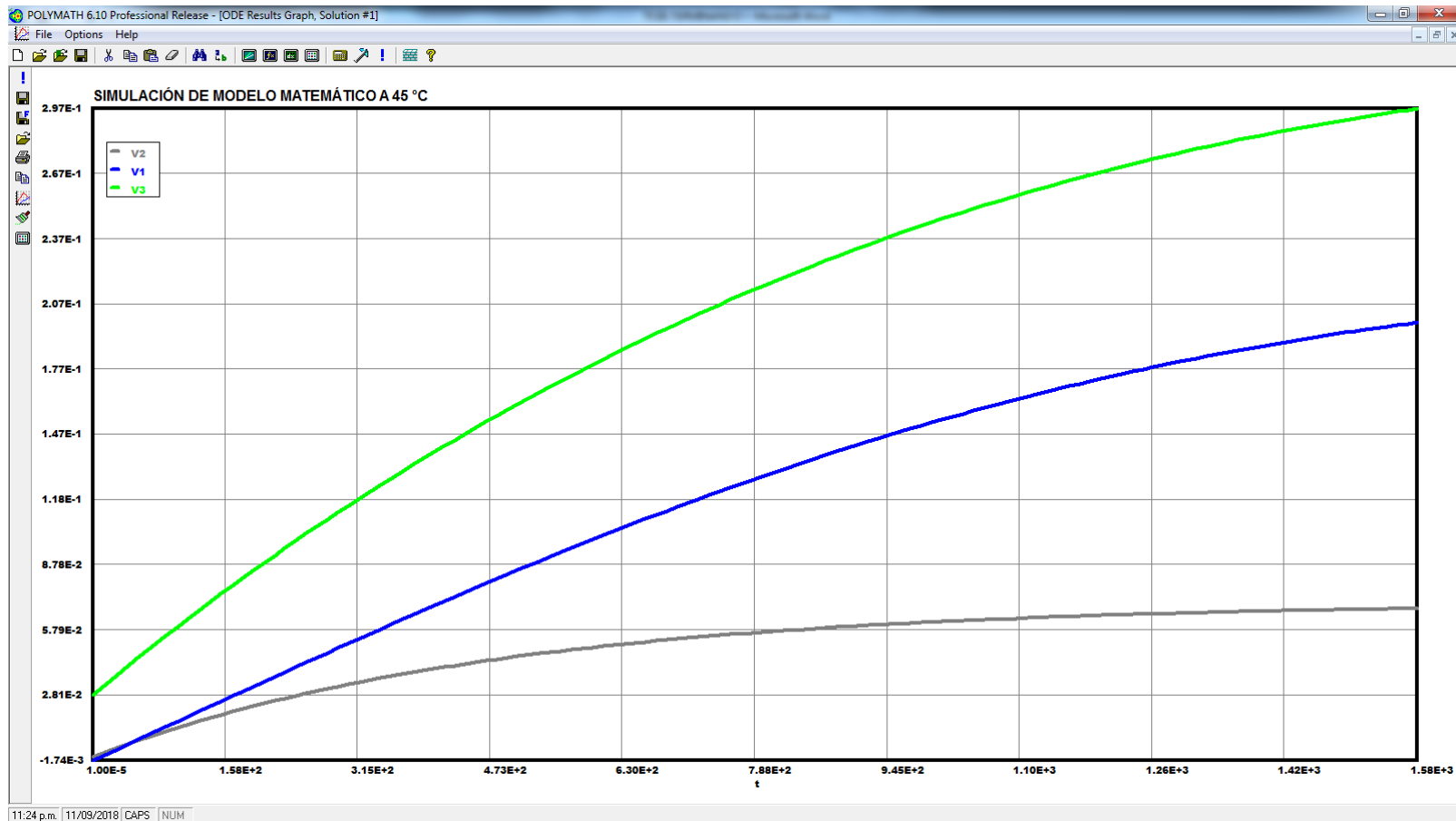
GRÁFICA N° 4.7

REACTOR SEMICONTINUO A 45°C: CAUDAL DE LOS DOSIFICADORES VS TIEMPO



GRÁFICA N° 4.8

REACTOR SEMICONTINUO A 45°C: VOLUMEN FINAL VS TIEMPO



4.5. Plan de Análisis Estadísticos de Datos

En el presente trabajo de investigación se recolectó los datos experimentales a partir de mediciones en el sistema batch y en el sistema semicontinuo.

- En el sistema batch:
 - a. Se obtuvo por triplicado los volúmenes gastados de hidróxido de sodio 0.1N, en la titulación de una muestra representativa de la mezcla reaccionante en cada intervalo de tiempo hasta llegar al equilibrio. Esto se realizó por duplicado para temperaturas de 32, 40 y 50°C.

TABLA N° 4.1

MATRIZ DE RECOLECCIÓN DE DATOS DEL SISTEMA BATCH

tiempo(s)	T (°C)					
	Experiencia 1			Experiencia 2		
	$V_1(\text{NaOH})$ (ml)	$V_2(\text{NaOH})$ (ml)	$V_3(\text{NaOH})$ (ml)	$V'_1(\text{NaOH})$ (ml)	$V'_2(\text{NaOH})$ (ml)	$V'_3(\text{NaOH})$ (ml)
t ₁	$V_{(1,1)}$	$V_{(2,1)}$	$V_{(3,1)}$	$V'_{(1,1)}$	$V'_{(2,1)}$	$V'_{(3,1)}$
t ₂	$V_{(1,2)}$	$V_{(2,2)}$	$V_{(3,2)}$	$V'_{(1,2)}$	$V'_{(2,2)}$	$V'_{(3,2)}$
t ₃	$V_{(1,3)}$	$V_{(2,3)}$	$V_{(3,3)}$	$V'_{(1,3)}$	$V'_{(2,3)}$	$V'_{(3,3)}$
t ₄	$V_{(1,4)}$	$V_{(2,4)}$	$V_{(3,4)}$	$V'_{(1,4)}$	$V'_{(2,4)}$	$V'_{(3,4)}$
t ₅	$V_{(1,5)}$	$V_{(2,5)}$	$V_{(3,5)}$	$V'_{(1,5)}$	$V'_{(2,5)}$	$V'_{(3,5)}$
t ₆	$V_{(1,6)}$	$V_{(2,6)}$	$V_{(3,6)}$	$V'_{(1,6)}$	$V'_{(2,6)}$	$V'_{(3,6)}$

b. Para cada experiencia y a una temperatura T , se reportó un solo valor de volumen gastado que se eligió entre la mediana y la media, de acuerdo al tratamiento estadístico de datos para la precisión de ello, se comparó la desviación promedio de la media aritmética (d.p.x) con la desviación promedio de la mediana (d.p.med), reportando el que tiene menor desviación. Cuando ambas desviaciones fueron iguales, se procedió a otra instancia de precisión llamado desviación relativa (D.R.), reportando el menor valor.

TABLA N° 4.2

MATRIZ DE TRATAMIENTO DE DATOS DEL SISTEMA BATCH

Tiempo	T(°C)		
	Experiencia $i=1,2$		
	X_i	IX_i -promediol	IX_i -mediana
t_1	$V_1(\text{NaOH})$	$IV_{(1,1)}$ -promediol	$IV_{(1,1)}$ -mediana
t_2	$V_2(\text{NaOH})$	$IV_{(1,2)}$ -promediol	$IV_{(1,2)}$ -mediana
t_3	$V_3(\text{NaOH})$	$IV_{(1,3)}$ -promediol	$IV_{(1,3)}$ -mediana
Promedio X_i		d.p.x	d.p.med
Mediana X_i			
n	3	D.R.x	D.R.med

c. Con los valores reportados de los volúmenes gastados, se calculó la concentración de ácido fórmico y la conversión para cada tiempo, después por estequiometria se calculó la concentración de etanol, formiato de etilo y agua. Luego se realizó por cada experiencia y temperatura un ajuste no lineal de los datos concentración de ácido fórmico y el tiempo, luego se derivó la función y se obtuvo la derivada en cada punto.

Después se hizo una regresión no lineal a los datos calculados en cada experiencia y temperatura, obteniendo las constantes cinéticas para (32, 40, 50) °C. Asimismo; se determinó la energía de activación y el factor de frecuencia a partir de la ecuación linealizada de Arrhenius, utilizando las constantes cinéticas de las 3 temperaturas.

- En el sistema semicontinuo:
 - a. Se realizó la experiencia para temperaturas de (30 y 45) °C, obteniendo los volúmenes gastados de hidróxido de sodio 0.1N en la titulación de la muestra extraída en cada tiempo.

TABLA N° 4.3

MATRIZ DE RECOLECCIÓN DE DATOS DEL SISTEMA SEMICONTINUO

tiempo(s)	Experiencia 1			Experiencia 2		
	T1(°C)			T2(°C)		
	V1(NaOH) (ml)	V2(NaOH) (ml)	V3(NaOH) (ml)	V1(NaOH) (ml)	V2(NaOH) (ml)	V3(NaOH) (ml)
t ₁	V _(1,1)	V _(2,1)	V _(3,1)	V' _(1,1)	V' _(2,1)	V' _(3,1)
t ₂	V _(1,2)	V _(2,2)	V _(3,2)	V' _(1,2)	V' _(2,2)	V' _(3,2)
t ₃	V _(1,3)	V _(2,3)	V _(3,3)	V' _(1,3)	V' _(2,3)	V' _(3,3)
t ₄	V _(1,4)	V _(2,4)	V _(3,4)	V' _(1,4)	V' _(2,4)	V' _(3,4)
t ₅	V _(1,5)	V _(2,5)	V _(3,5)	V' _(1,5)	V' _(2,5)	V' _(3,5)
t ₆	V _(1,6)	V _(2,6)	V _(3,6)	V' _(1,6)	V' _(2,6)	V' _(3,6)

b. Se tomaron las medidas físicas del reactor y sus dosificadores, se marcaron las medidas de volúmenes, y luego se recolectaron datos de los volúmenes de vaciado de los reactantes con respecto al tiempo, se realizó un ajuste no lineal, se derivó la función y se halló el flujo para cada tiempo de descarga.

c. Se calculó la conversión experimental a partir del volumen gastado reportado.

TABLA N° 4.4

MATRIZ DE LA CONVERSIÓN EXPERIMENTAL VS TIEMPO

tiempo(s)	Experiencia 1	Experiencia 2
	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2(^{\circ}\text{C})$
	$X_A \text{ (exp.)}$	$X_A \text{ (exp.)}$
t_1	X_{A1}^1	X_{A1}^2
t_2	X_{A2}^1	X_{A2}^2
t_3	X_{A3}^1	X_{A3}^2
t_4	X_{A4}^1	X_{A4}^2
t_5	X_{A5}^1	X_{A5}^2
t_6	X_{A6}^1	X_{A6}^2

d. En la simulación del modelo matemático se obtuvo la conversión en el tiempo y para cada temperatura.

TABLA N° 4.5

MATRIZ DE LA CONVERSIÓN SIMULADA VS TIEMPO

tiempo(s)	Experiencia 1	Experiencia 2
	T1(°C)	T2(°C)
	X°_A (sim.)	X°_A (sim.)
t ₁	$X^{\circ}_{A1^1}$	$X^{\circ}_{A1^2}$
t ₂	$X^{\circ}_{A2^1}$	$X^{\circ}_{A2^2}$
t ₃	$X^{\circ}_{A3^1}$	$X^{\circ}_{A3^2}$
t ₄	$X^{\circ}_{A4^1}$	$X^{\circ}_{A4^2}$
t ₅	$X^{\circ}_{A5^1}$	$X^{\circ}_{A5^2}$
t ₆	$X^{\circ}_{A6^1}$	$X^{\circ}_{A6^2}$

e. Se determinó el error absoluto y relativo de la conversión simulada con respecto a la conversión experimental:

$$\text{Error absoluto} = |X_{A(\text{sim.})} - X_{A(\text{exp.})}|$$

$$\text{Error relativo} = (\text{Error absoluto} * 100) / X_{A(\text{exp.})}$$

V. RESULTADOS

5.1. Modelamiento Matemático

Las ecuaciones del modelo matemático que describe el fenómeno de nuestro proceso para nuestra configuración específica, se obtuvieron a partir del balance de materia para un sistema semicontinuo en un reactor esférico, con flujos variables de los reactantes, para la obtención del formiato de etilo es el siguiente:

- La expresión matemática en el balance de materia del ácido en el dosificador de geometría cónica, es:

$$\frac{dh_1}{dt} = \frac{H_1^2 \times R_{01}^2}{R_1^2 \times h_1^2} \times \sqrt{2 \times g \times h_1} ; h_1(0) = H_1 \quad (61)$$

- La expresión matemática en el balance de materia del alcohol en el dosificador de geometría cilíndrica, es:

$$\frac{dh_2}{dt} = \frac{R_{02}^2}{R_2^2} \times \sqrt{2 \times g} \times h_2^{1/2} ; h_2(0) = H_2 \quad (62)$$

- La expresión matemática en el balance de materia en el reactor de geometría esférica, es:

$$\frac{dh_3}{dt} = \frac{Q_{s1} + Q_{s2}}{(2\pi \times R_3 \times h_3 - \pi \times h_3^2)} ; h_3(0) = H_3 \quad (63)$$

- La expresión matemática en el balance de materia por componente en el reactor esférico, es:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{-C_A(Q_{s1} + Q_{s2})}{V_3} + \frac{C_{Ae} \times Q_{s1}}{V_3} + \Gamma_A ; C_A(0) = 0 \quad (64)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{-C_B(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \frac{C_{Be} \times Q_{S2}}{V_3} + \Gamma_B ; C_B(0) = C_{Be} \quad (65)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{-C_R(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \Gamma_R ; C_R(0) = 0 \quad (66)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{-C_S(Q_{S1}+Q_{S2})}{V_3} + \Gamma_S ; C_S(0) \approx 0 \quad (67)$$

- La Relación de velocidades cinéticas de los componentes es:

$$-\frac{1}{1}\Gamma_A = -\frac{1}{1}\Gamma_B = \frac{1}{1}\Gamma_R = \frac{1}{1}\Gamma_S \quad (68)$$

5.2. Las Constantes Cinéticas y de Equilibrio

A partir de la ecuación linealizada de ARRHENIUS se determinaron las constantes cinéticas K1 y K2, para ello se obtuvieron los datos experimentales de una reacción de esterificación hasta llegar al equilibrio en un sistema batch, por lo que se realizaron 3 experiencias con temperaturas de 32, 40 y 50 °C; manteniendo constante la cantidad de 10 %W de catalizador amberlite IR-120 y la velocidad de agitación de 600 rpm, con una relación molar de 4 a 1 de alcohol etílico y ácido fórmico. Los datos obtenidos fueron los volúmenes gastado de hidróxido de sodio de 0.1N en la titulación de una alícuota de 0.5 ml de la muestra, que contiene al ácido fórmico que va disminuyendo por la reacción en el tiempo.

5.3. En el Reactor Batch

a. Datos experimentales

Se obtuvieron los valores de los volúmenes gastados por triplicado de hidróxido de sodio de 0.1N (Véase la tabla N° 5.1). Se reportó el valor que presentaba menor desviación promedio de la media y mediana en cada tiempo. Cuando los valores de las desviaciones fueron iguales, se procedió a otra instancia de precisión llamado desviación relativa.

TABLA N° 5.1

DATOS DE LA EXPERIENCIA 1 EN EL REACTOR BATCH A 32°C

t (min)	Vg₁	Vg₂	Vg₃	Vg^{REPORTADO}
0.00	16.60	17.00	17.00	17.00
5.00	15.95	16.25	16.20	16.20
10.00	14.30	14.20	14.60	14.30
15.00	12.90	12.85	12.50	12.85
20.00	11.70	12.00	12.00	12.00
30.00	10.35	10.10	9.90	10.10
40.00	9.00	9.00	9.00	9.00
50.00	7.95	7.90	7.95	7.95
150	5.3	5.2	5.4	5.3
210	4.85	4.75	4.9	4.85
275	4.7	4.65	4.7	4.7
390	4.5	4.6	4.6	4.6
450	4.6	4.7	4.5	4.6

TABLA N° 5.2**DATOS DE LA EXPERIENCIA 2 EN EL REACTOR BATCH A 32°C**

t (min)	Vg₁	Vg₂	Vg₃	Vg^{REPORTADO}
0	18.3	18.2	18.7	18.3
5	16.2	17.7	17	17
10	15.45	15.65	15.5	15.5
15	14.25	14.35	14.4	14.35
20	13.6	13.2	13.35	13.35
30	11.6	11.7	11.6	11.6
40	11.15	11.1	11	11.1
90	6.5	6.3	6.2	6.3
150	5	5	4.85	5
210	4.7	4.8	4.7	4.7
270	4.65	4.7	4.75	4.7

TABLA N° 5.3**DATOS DE LA EXPERIENCIA 1 EN EL REACTOR BATCH A 40°C**

t (min)	Vg ₁	Vg ₂	Vg ₃	Vg ^{REPORTADO}
1	17	17.1	17.2	17.1
5	14.5	14.6	13.2	14.5
10	12.8	13	12.9	12.9
15	11.35	12.4	11.5	11.5
20	10.2	10.9	10.4	10.4
30	9	9.3	9.6	9.3
40	9.2	7.9	7.5	7.9
50	6.3	6.7	6.7	6.7
60	5.8	5.6	5.8	5.8
90	5.1	4.9	4.9	4.9
150	4.4	4.6	4.5	4.5
210	4.45	4.4	4.5	4.5
270	4.5	4.6	4.5	4.5
330	4.45	4.6	4.5	4.5
390	4.3	5	4.6	4.5

TABLA N° 5.4**DATOS DE LA EXPERIENCIA 2 EN EL REACTOR BATCH A 40°C**

t (min)	Vg ₁	Vg ₂	Vg ₃	Vg ^{REPORTADO}
1	17.8	17.7	17.5	17.7
5	15.5	15.7	15.8	15.7
10	14.7	14.6	13.8	14.6
15	12.7	13	13.3	13
20	11.7	11.9	12.5	11.9
30	9.7	9.9	10.6	9.9
40	9.2	9.5	9.6	9.5
50	8.9	8.6	9.1	8.9
60	9.1	8.3	8.7	8.7
90	8.3	7.1	7.8	7.8
150	6.85	6.8	5.2	6.8
210	5.3	4.95	5.1	5.1
270	4.8	4.7	4.2	4.7
330	5.3	5.2	5.6	4.7

TABLA N° 5.5**DATOS DE LA EXPERIENCIA 1 EN EL REACTOR BATCH A 50°C**

t (min)	Vg₁	Vg₂	Vg₃	Vg^{REPORTADO}
0	19.6	19.9	19.8	19.8
5	14.1	14.4	14	14.1
10	12.1	12.4	12.7	12.4
20	10.7	10.8	10.4	10.7
30	8.9	8.4	9.1	8.9
40	8.3	8.1	8.6	8.3
50	6.3	6.5	6.4	6.4
90	5.2	5.3	5.4	5.3
150	4.5	4.7	4.6	4.6
210	4.5	4.6	4.6	4.6

TABLA N° 5.6**DATOS DE LA EXPERIENCIA 2 EN EL REACTOR BATCH A 50 °C**

t (min)	Vg₁	Vg₂	Vg₃	Vg^{REPORTADO}
1	16.25	16.3	16.2	16.25
5	13.4	14	14	14
10	11.6	11.6	11.55	11.6
15	10.2	10.2	10.4	10.2
20	8.8	9	9.1	9
30	7.6	7.2	7.1	7.2
40	6.2	7.8	6	6.2
50	5.5	5.6	5.4	5.5
60	5.1	5.1	5.1	5.1
90	5.5	5.1	5	5.1
150	5.1	5	5	5
210	5.1	5.1	5	5
270	5.1	5	5	5
330	4.8	4.8	4.8	4.9
334	5	4.9	4.9	4.9

TABLA N° 5.7**DATOS DE LA EXPERIENCIA 3 EN EL REACTOR BATCH A 50°C**

t (min)	Vg₁	Vg₂	Vg₃	Vg^{REPORTADO}
0	16.6	16.6	16.7	16.6
5	13.5	13.6	13.2	13.5
10	11.1	11.1	11.3	11.1
15	9.3	9.25	9	9.25
20	8.3	8.8	8.6	8.6
30	6.8	6.9	7.1	6.9
40	5.4	5.5	5.6	5.5
60	4.7	4.8	4.6	4.7
90	4.7	4.5	4.5	4.5
163	4.5	4.45	4.9	4.5
226	4.8	4.75	4.65	4.5

b. Cálculo de datos experimentales

Se determinó la concentración del ácido fórmico (A), alcohol etílico (B), agua (S), formiato de etilo (R) y la conversión (X_A), dentro del reactor en el tiempo, utilizando las ecuaciones correspondientes.

$$C_A = \frac{V_{gNaOH} \times N_{NaOH}}{V_A} \quad (69)$$

$$X_A = \frac{\text{moles iniciales de A} - \text{moles en equilibrio de A}}{\text{moles iniciales de A}} \quad (70)$$

$$C_B = C_{A0} \times \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A \right) \quad (71)$$

$$C_R = C_{A0} \times X_A \quad (72)$$

$$C_S = C_{A0} \times \left(\frac{C_{S0}}{C_{A0}} + X_A \right) \quad (73)$$

TABLA N° 5.8

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 1 A 32°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	2.90766241	0.19111279	13.6915975	0.68698264	0.68830974
5	2.77083124	0.22917807	13.5547664	0.82381381	0.82514092
10	2.4458572	0.31958311	13.2297923	1.14878785	1.15011495
15	2.1978507	0.38857643	12.9817858	1.39679434	1.39812145
20	2.05246758	0.42902079	12.8364027	1.54217747	1.54350457
30	1.72749355	0.51942583	12.5114287	1.8671515	1.8684786
40	1.53935069	0.57176559	12.3232858	2.05529436	2.05662147
50	1.35975977	0.62172627	12.1436949	2.23488527	2.23621238
150	0.90650652	0.74781752	11.6904417	2.68813853	2.68946564
210	0.82953898	0.76922924	11.6134741	2.76510607	2.76643317
275	0.80388314	0.77636648	11.5878183	2.79076191	2.79208902
390	0.78677924	0.78112464	11.5707144	2.80786581	2.80919291
450	0.78677924	0.78112464	11.5707144	2.80786581	2.80919291

GRÁFICA N° 5.1

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 1 A 32°C

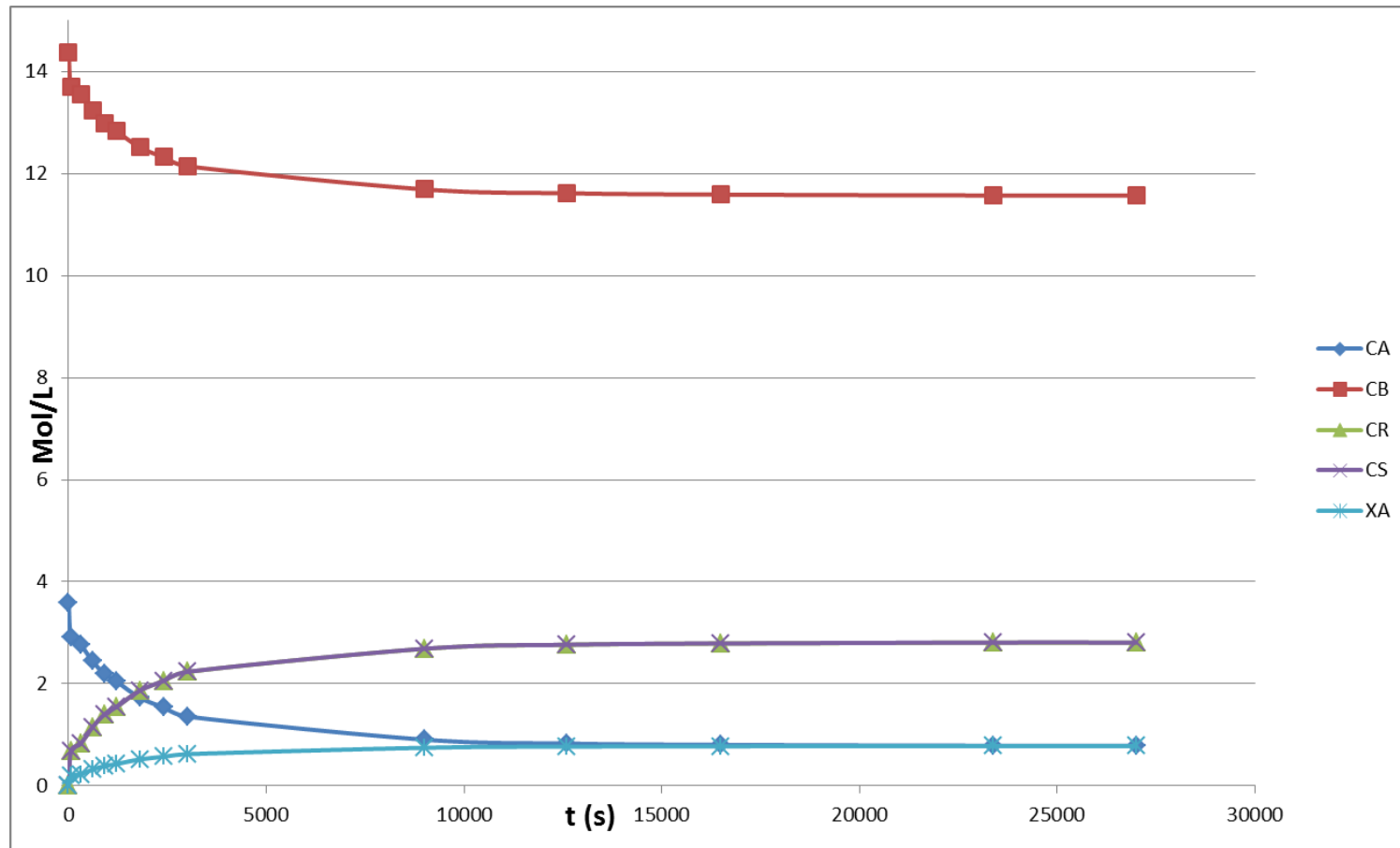


TABLA N° 5.9

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 2 A 32°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	3.130013062	0.129256708	13.9139482	0.464631985	0.46595909
5	2.907662408	0.191112789	13.69159755	0.686982639	0.688309745
10	2.65110396	0.26248519	13.4350391	0.943541087	0.944868193
15	2.45440915	0.31720403	13.23834429	1.140235897	1.141563003
20	2.283370185	0.364785631	13.06730533	1.311274862	1.312601968
30	1.984051996	0.448053432	12.76798714	1.610593051	1.611920157
40	1.898532513	0.471844233	12.68246765	1.696112534	1.697439639
90	1.077545481	0.700235916	11.86148062	2.517099567	2.518426672
150	0.855194826	0.762091997	11.63912997	2.739450221	2.740777327
210	0.803883136	0.776366477	11.58781828	2.790761911	2.792089016
270	0.803883136	0.776366477	11.58781828	2.790761911	2.792089016
330	0.803883136	0.776366477	11.58781828	2.790761911	2.792089016

GRÁFICA N° 5.2

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 2 A 32°C

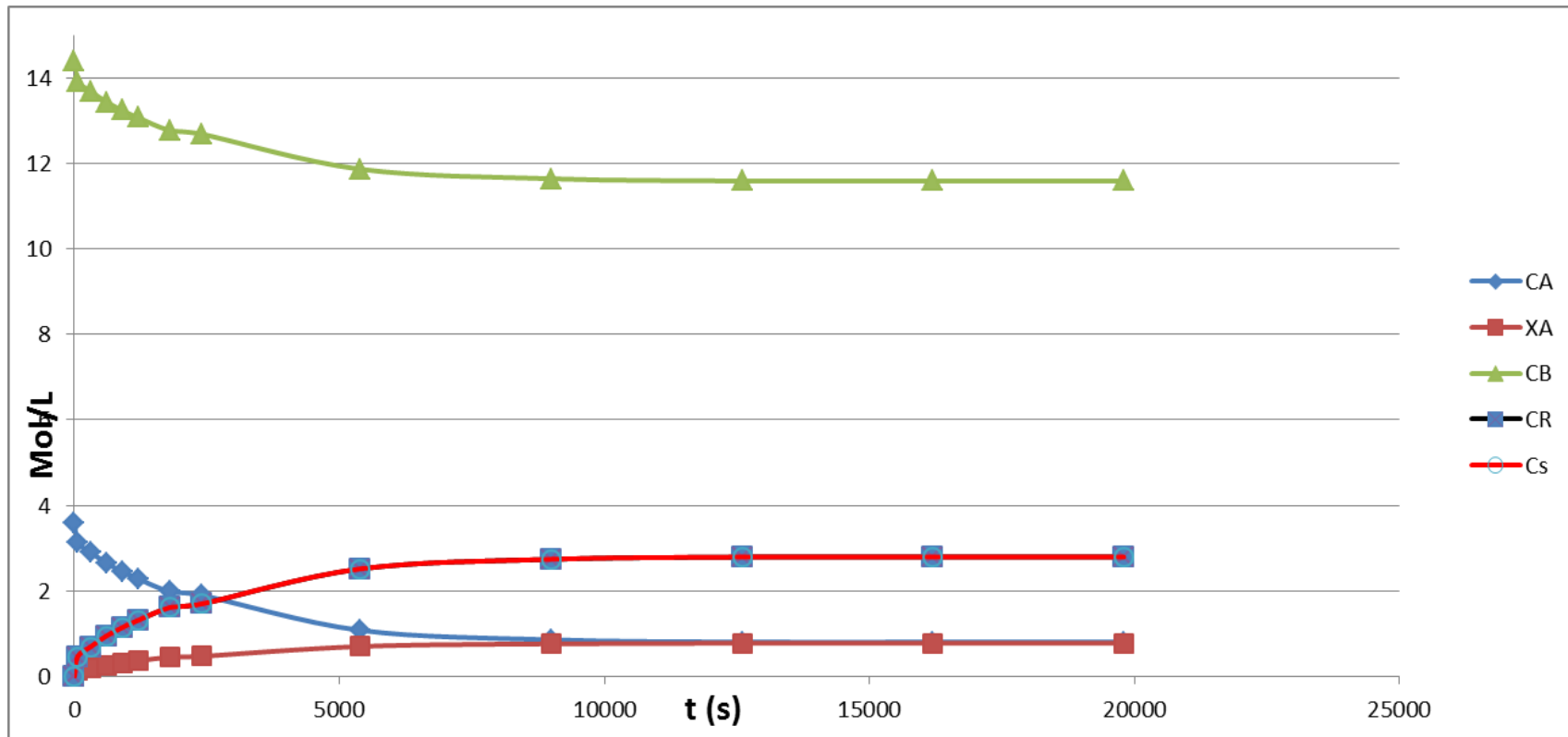


TABLA N° 5.10

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 1 A 40°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	3.398948846	0.054441036	14.18288399	0.195696201	0.197023307
5	2.882149606	0.198210235	13.66608475	0.712495441	0.713822546
10	2.564119305	0.286683589	13.34805445	1.030525742	1.031852848
15	2.285842791	0.364097773	13.06977793	1.308802256	1.310129361
20	2.067196959	0.424923203	12.8511321	1.527448088	1.528775194
30	1.848551127	0.485748634	12.63248627	1.74609392	1.747421026
40	1.570274613	0.563162818	12.35420975	2.024370434	2.02569754
50	1.331751887	0.629517833	12.11568703	2.26289316	2.264220266
60	1.152859843	0.679284094	11.93679498	2.441785205	2.44311231
90	0.973967798	0.729050355	11.75790294	2.620677249	2.622004355
150	0.894460223	0.751168694	11.67839536	2.700184824	2.70151193
210	0.894460223	0.751168694	11.67839536	2.700184824	2.70151193
270	0.894460223	0.751168694	11.67839536	2.700184824	2.70151193
330	0.894460223	0.751168694	11.67839536	2.700184824	2.70151193
390	0.894460223	0.751168694	11.67839536	2.700184824	2.70151193

GRÁFICA N° 5.3

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 1 A 40°C

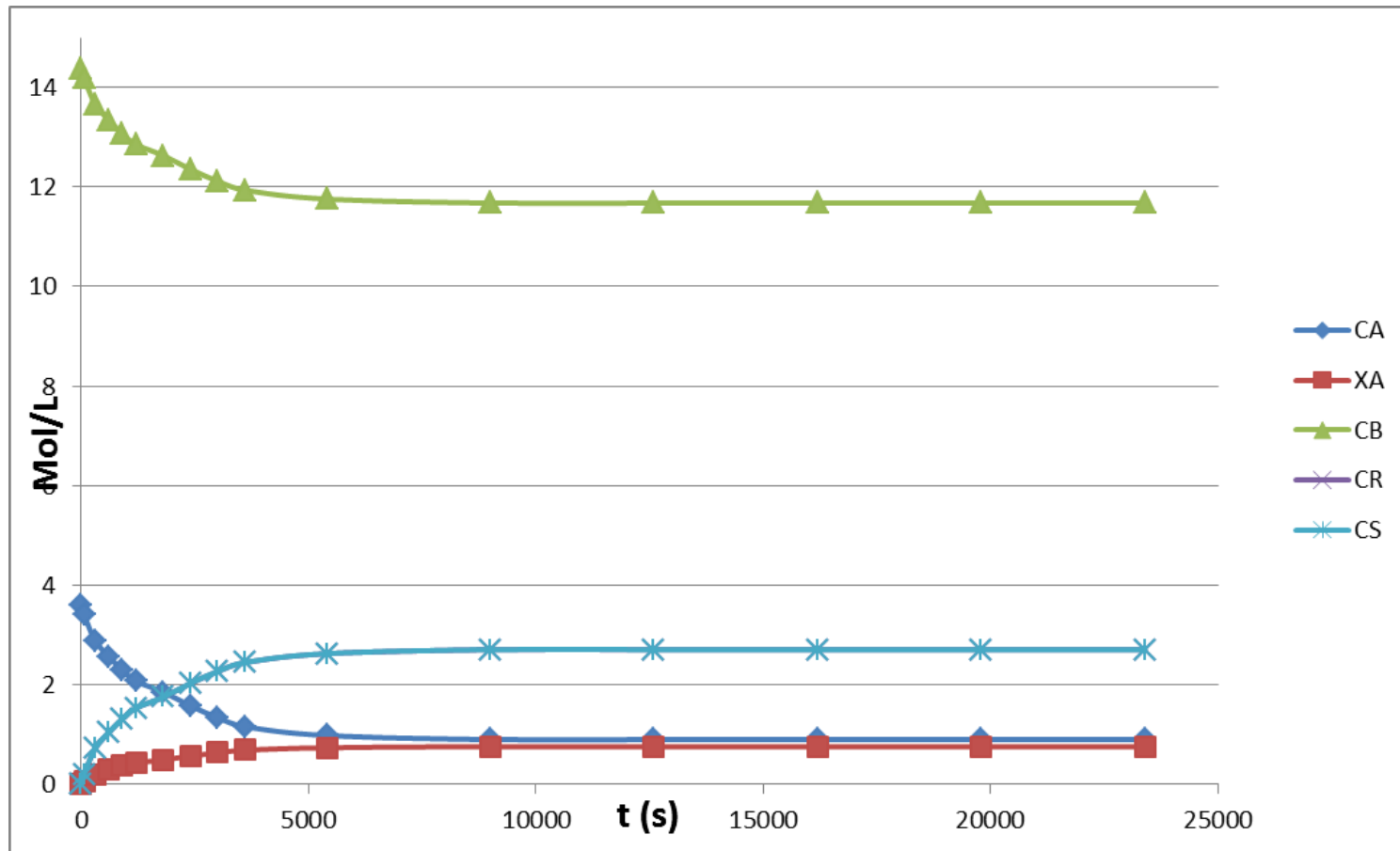


TABLA N° 5.11

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 2 A 40°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	3.518210209	0.021263529	14.30214535	0.076434838	0.077761944
5	3.120672332	0.13185522	13.90460747	0.473972715	0.47529982
10	2.9020265	0.192680651	13.68596164	0.692618547	0.693945652
15	2.583996199	0.281154004	13.36793134	1.010648848	1.011975954
20	2.365350367	0.341979435	13.14928551	1.229294681	1.230621786
30	1.96781249	0.452571126	12.75174763	1.626832557	1.628159663
40	1.888304914	0.474689465	12.67224006	1.706340133	1.707667238
50	1.769043551	0.507866972	12.55297869	1.825601496	1.826928601
60	1.729289764	0.518926141	12.51322491	1.865355283	1.866682389
90	1.550397719	0.568692402	12.33433286	2.044247328	2.045574433
150	1.351628781	0.623988248	12.13556392	2.243016266	2.244343372
210	1.013721586	0.717991186	11.79765673	2.580923461	2.582250567
270	0.93421401	0.740109525	11.71814915	2.660431037	2.661758142
330	0.93421401	0.740109525	11.71814915	2.660431037	2.661758142

GRÁFICA N° 5.4

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 2 A 40°C

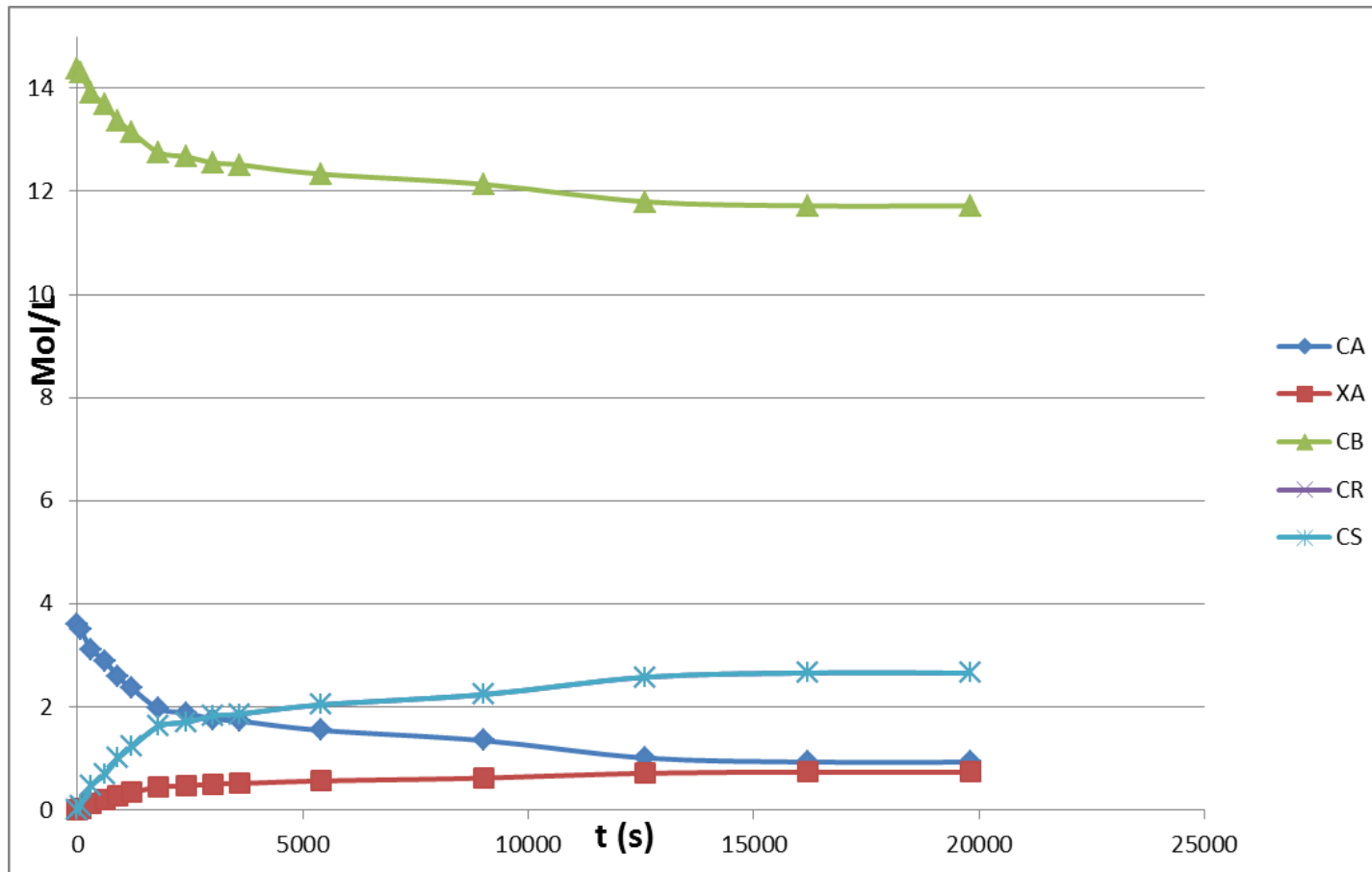


TABLA N° 5.12

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 1 A 50°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	2.194788856	0.389428211	12.978724	1.399856191	1.401183296
5	1.562955701	0.565198878	12.34689084	2.031689346	2.033016452
10	1.374514233	0.617621708	12.15844937	2.220130814	2.221457919
20	1.186072766	0.670044538	11.97000791	2.408572281	2.409899387
30	0.986546506	0.725551065	11.77048165	2.608098541	2.609425647
40	0.920037753	0.74405324	11.70397289	2.674607294	2.6759344
50	0.709426701	0.802643462	11.49336184	2.885218346	2.886545452
90	0.587493987	0.836564117	11.37142913	3.00715106	3.008478166
150	0.509900441	0.858149988	11.29383558	3.084744606	3.086071711
210	0.509900441	0.858149988	11.29383558	3.084744606	3.086071711

GRÁFICA N° 5.5

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 1 A 50°C

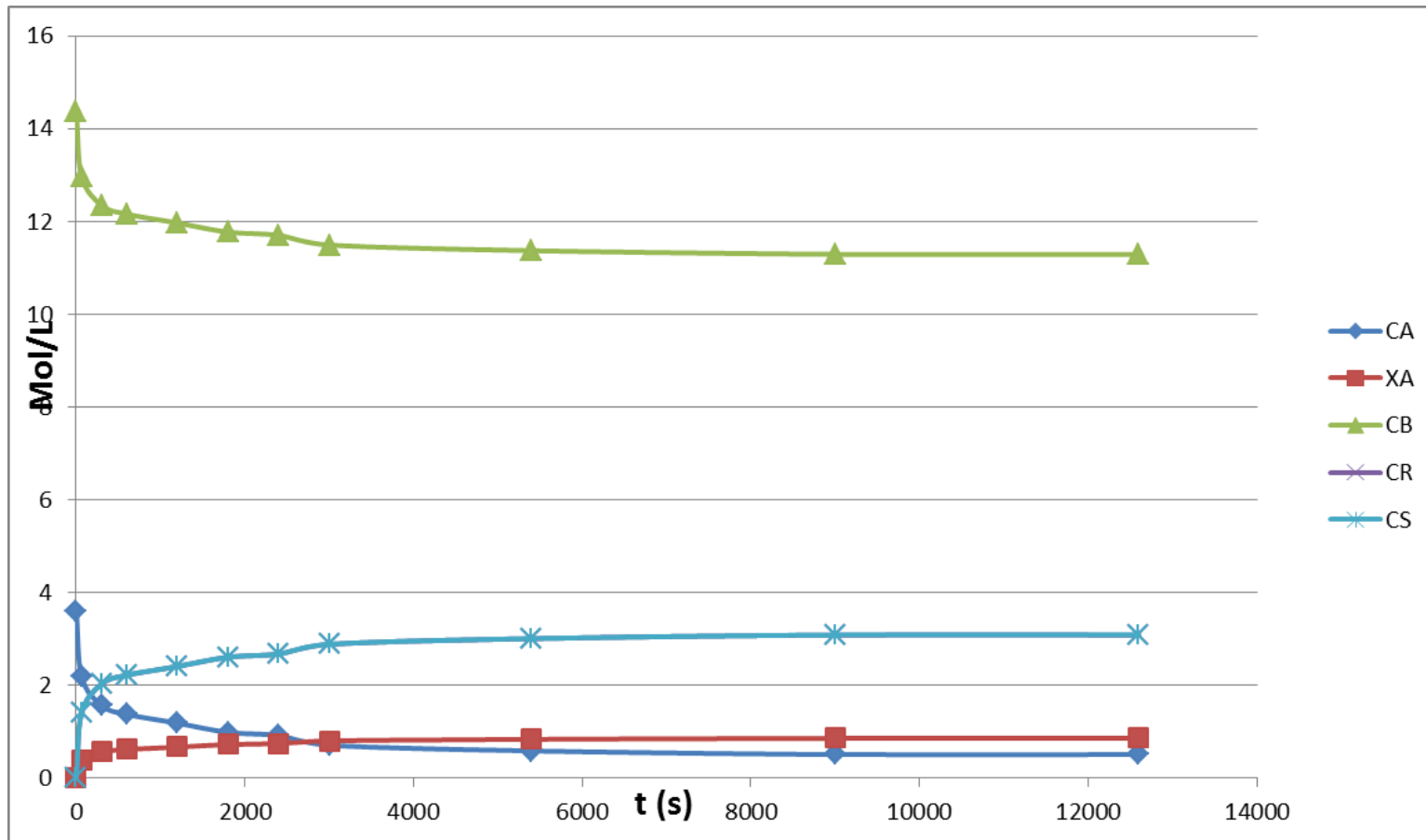


TABLA N° 5.13

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 2 A 50°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	1.801278733	0.498899416	12.58521387	1.793366314	1.79469342
5	1.551870908	0.568282574	12.33580605	2.042774139	2.044101244
10	1.285835896	0.642291275	12.06977104	2.308809152	2.310136257
15	1.130648805	0.685463018	11.91458395	2.463996242	2.465323348
20	0.997631298	0.722467369	11.78156644	2.597013749	2.598340854
30	0.798105039	0.777973895	11.58204018	2.796540008	2.797867114
40	0.687257117	0.808810854	11.47119226	2.907387931	2.908715036
50	0.609663571	0.830396725	11.39359871	2.984981476	2.986308581
60	0.565324402	0.842731509	11.34925954	3.029320645	3.03064775
90	0.565324402	0.842731509	11.34925954	3.029320645	3.03064775
150	0.55423961	0.845815205	11.33817475	3.040405437	3.041732542
210	0.55423961	0.845815205	11.33817475	3.040405437	3.041732542
270	0.55423961	0.845815205	11.33817475	3.040405437	3.041732542
330	0.543154818	0.848898901	11.32708996	3.051490229	3.052817335
334	0.543154818	0.848898901	11.32708996	3.051490229	3.052817335

GRÁFICA N° 5.6

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 2 A 50°C

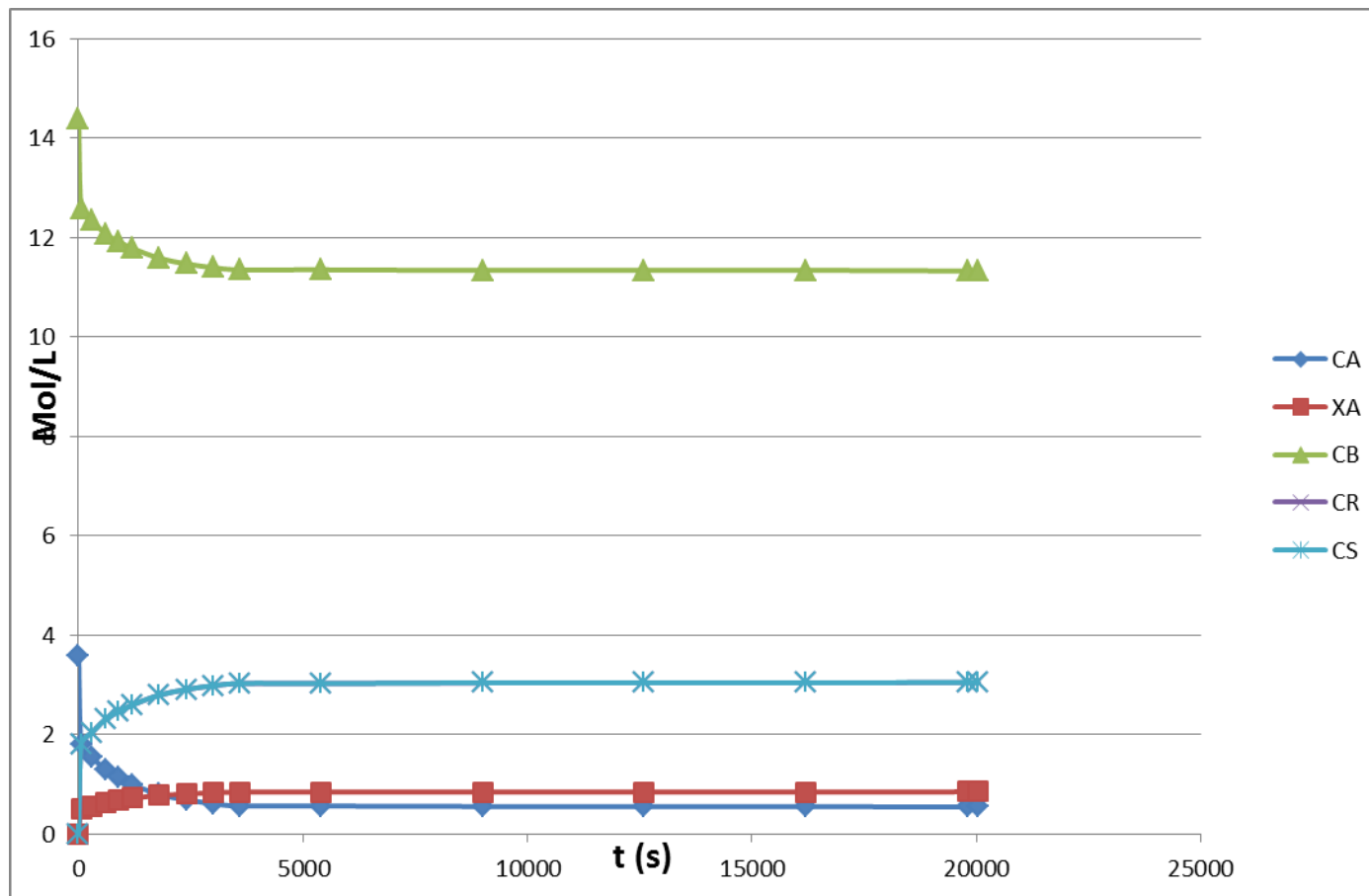


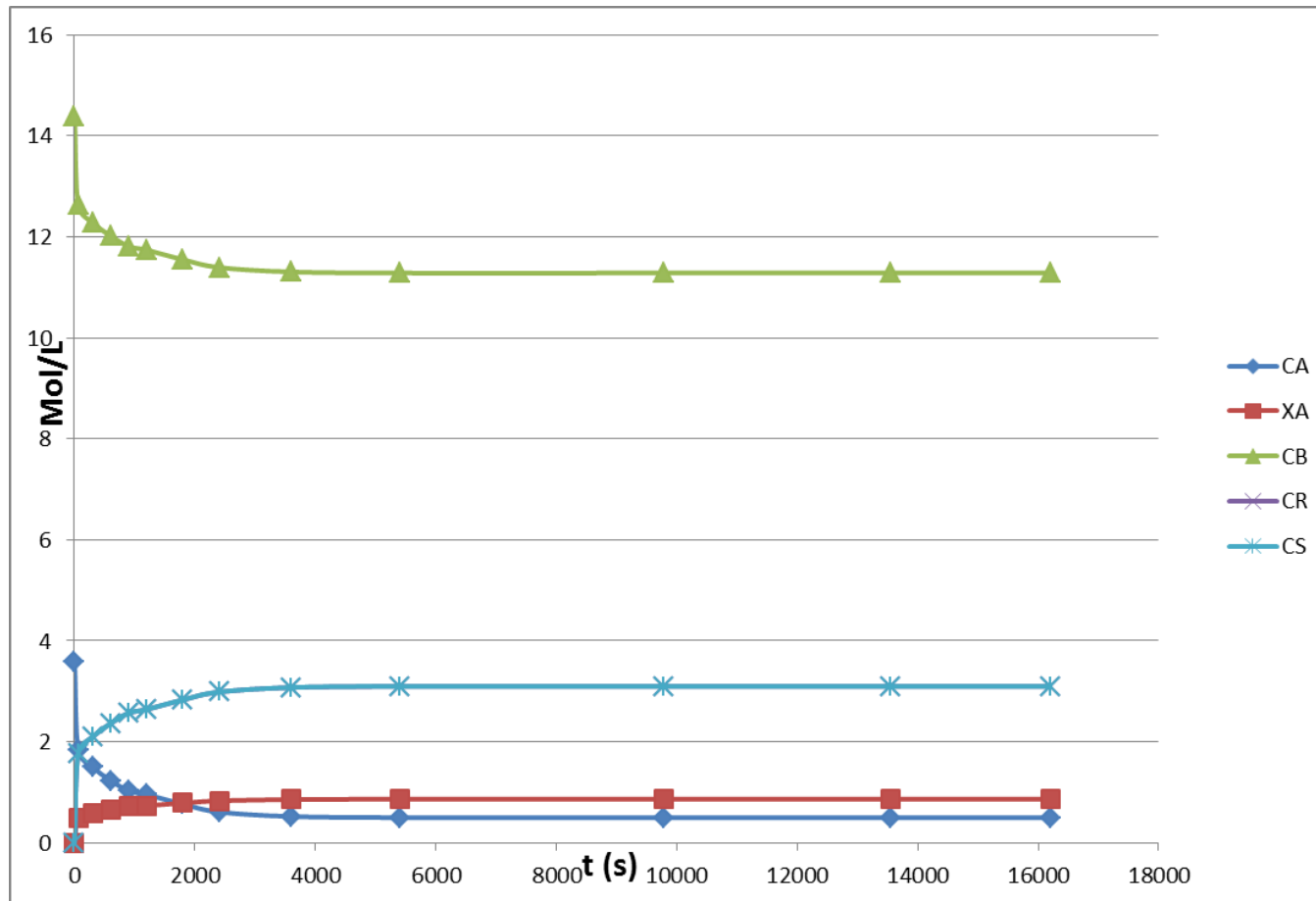
TABLA N° 5.14

RESULTADOS DE LA EXPERIENCIA 3 A 50°C

t (min)	C_A (Kmol/m³)	X_A	C_B(Kmol/m³)	C_R(Kmol/m³)	C_S(Kmol/m³)
0	3.59464505	0	14.3785802	0	0.00132711
1	1.840075506	0.48810648	12.62401065	1.754569541	1.755896647
5	1.496446947	0.583701053	12.28038209	2.0981981	2.099525205
10	1.230411935	0.657709755	12.01434708	2.364233113	2.365560218
15	1.025343279	0.714758129	11.80927842	2.569301768	2.570628874
20	0.953292129	0.734802152	11.73722727	2.641352918	2.642680023
30	0.764850662	0.787224983	11.5487858	2.829794385	2.831121491
40	0.609663571	0.830396725	11.39359871	2.984981476	2.986308581
60	0.520985234	0.855066293	11.30492037	3.073659814	3.074986919
90	0.498815649	0.861233684	11.28275079	3.095829398	3.097156503
163	0.498815649	0.861233684	11.28275079	3.095829398	3.097156503
226	0.498815649	0.861233684	11.28275079	3.095829398	3.097156503
270	0.498815649	0.861233684	11.28275079	3.095829398	3.097156503

GRÁFICA N° 5.7

COMPORTAMIENTO DE LA EXPERIENCIA 3 A 50°C

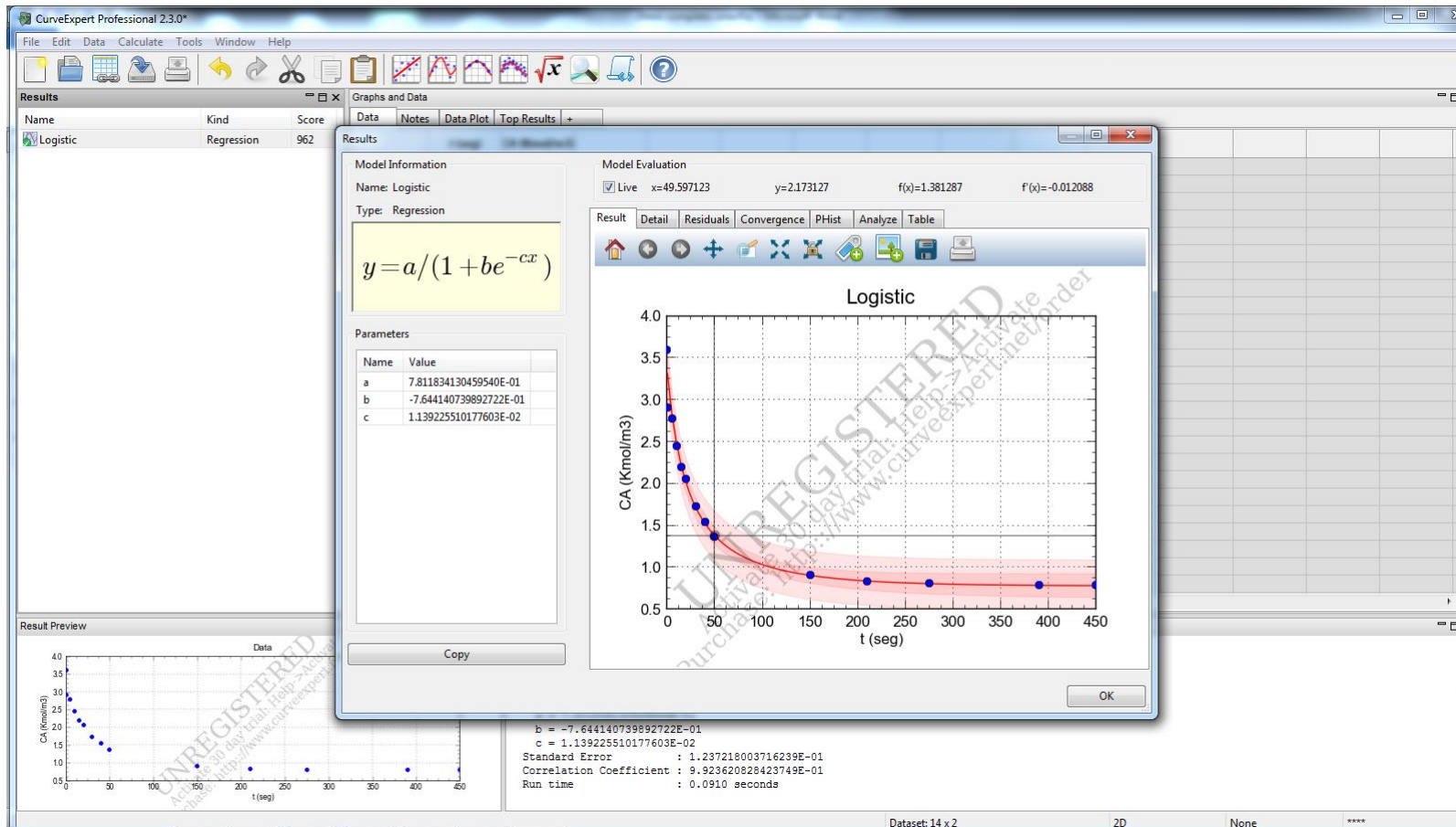


c. Determinación de la velocidad de reacción:

Para ello obtenemos el comportamiento de la concentración del ácido fórmico (C_A) en el tiempo, realizando un ajuste de los valores experimentales, utilizando el programa CurveExpert Professional 2.3.0. y luego se derivó la función.

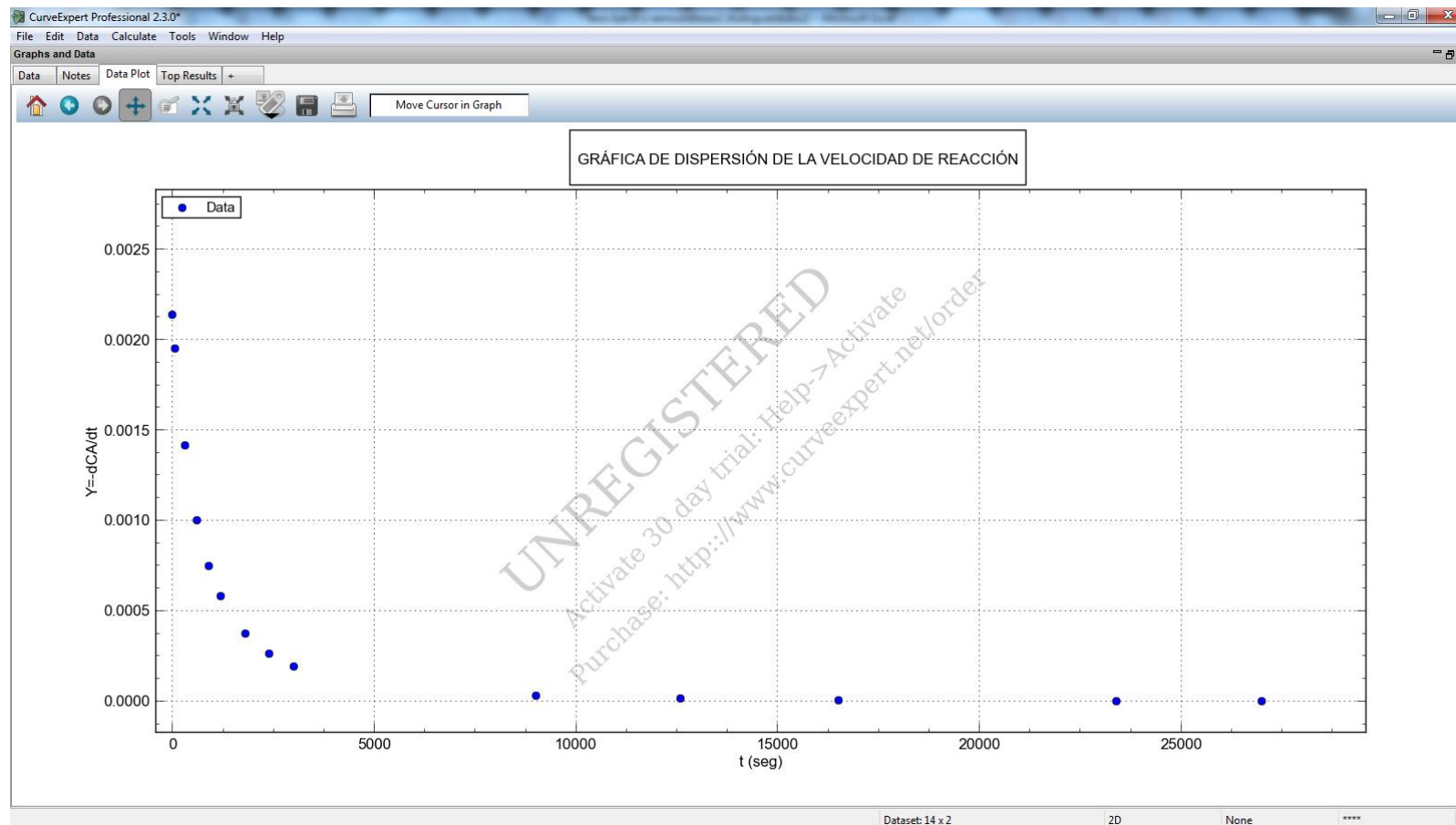
GRÁFICA N° 5.8

EXPERIENCIA 1 A 32°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



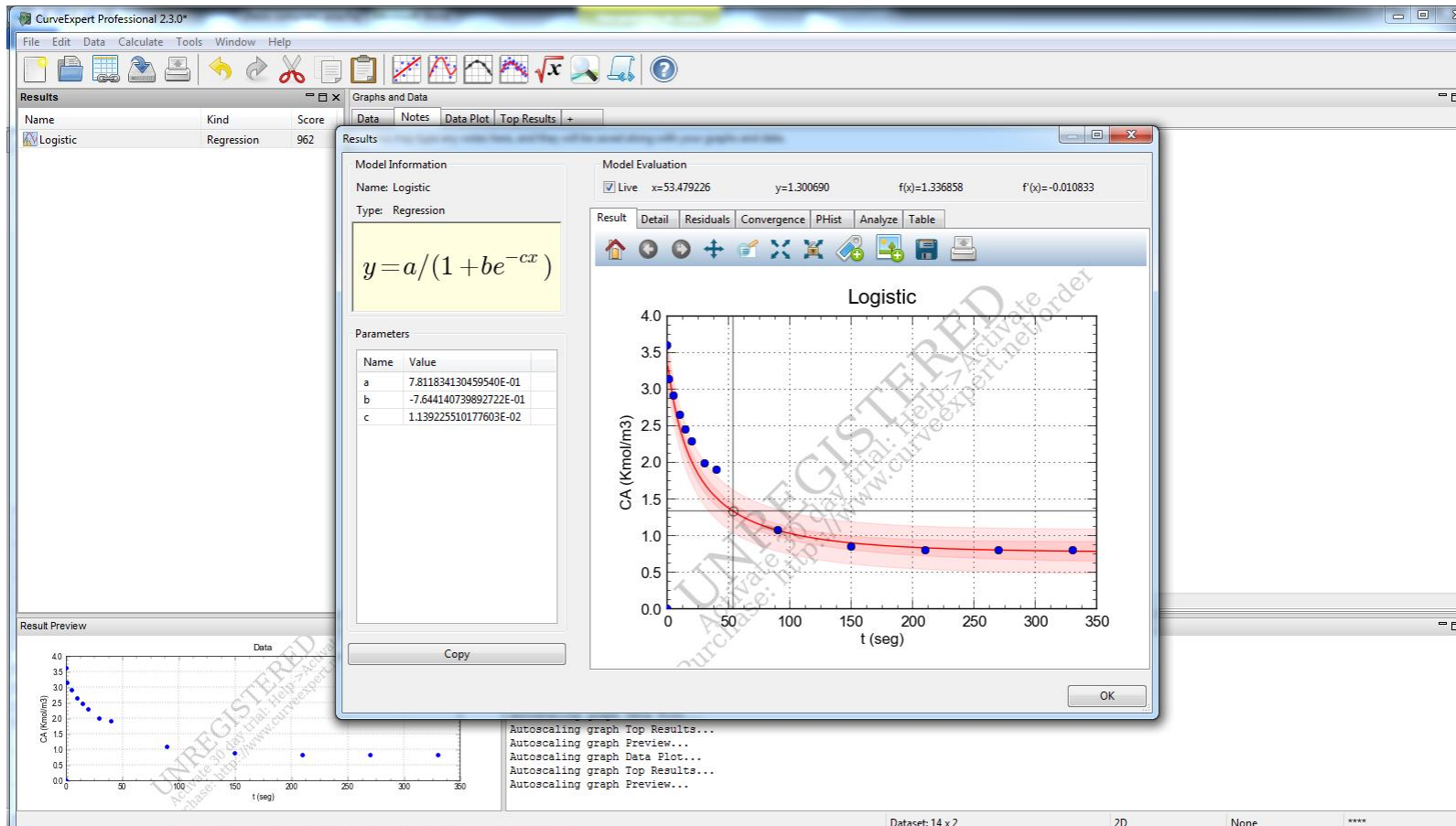
GRÁFICA N° 5.9

EXPERIENCIA. 1 A 32°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



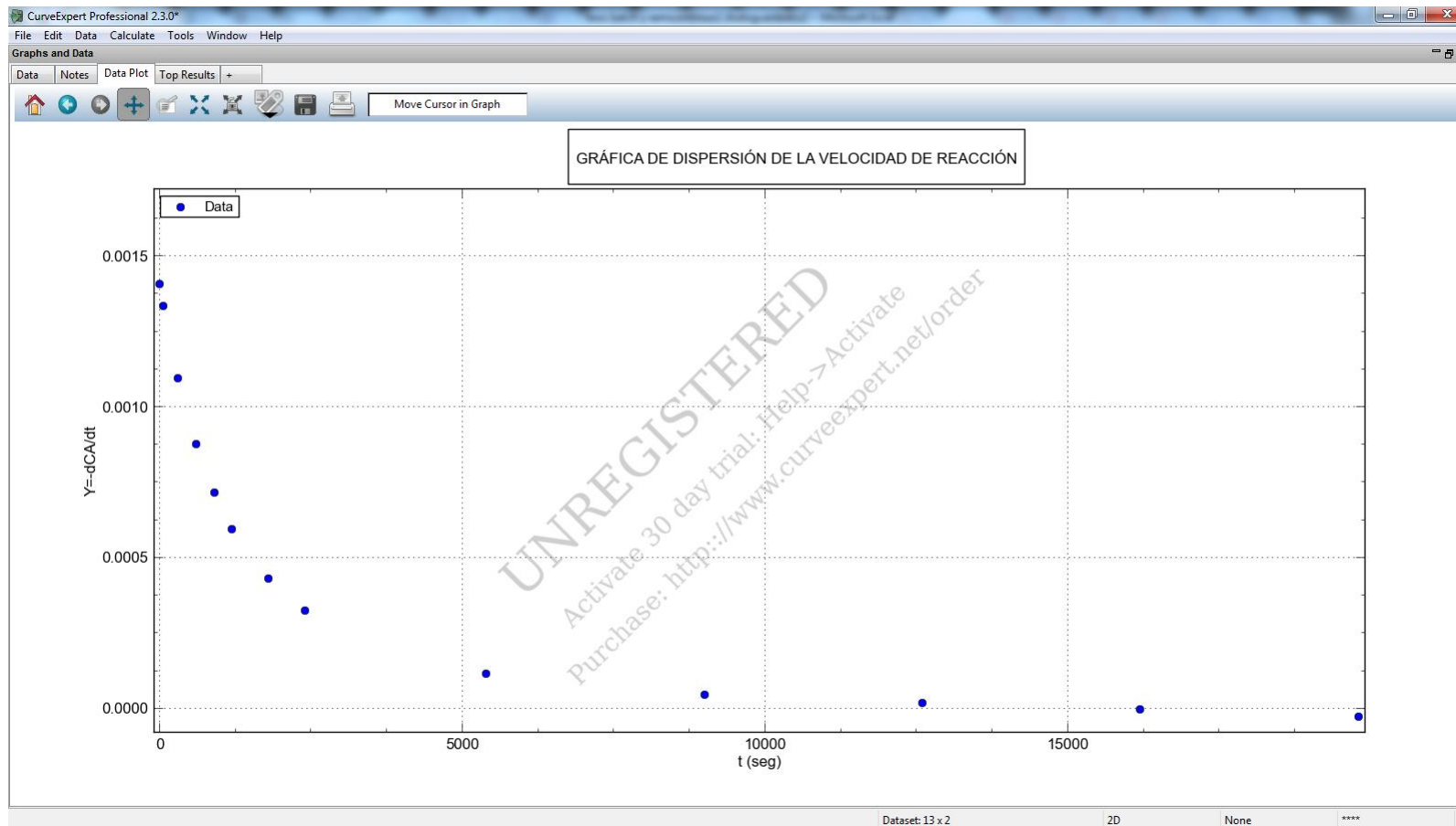
GRÁFICA N° 5.10

EXPERIENCIA 2 A 32°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



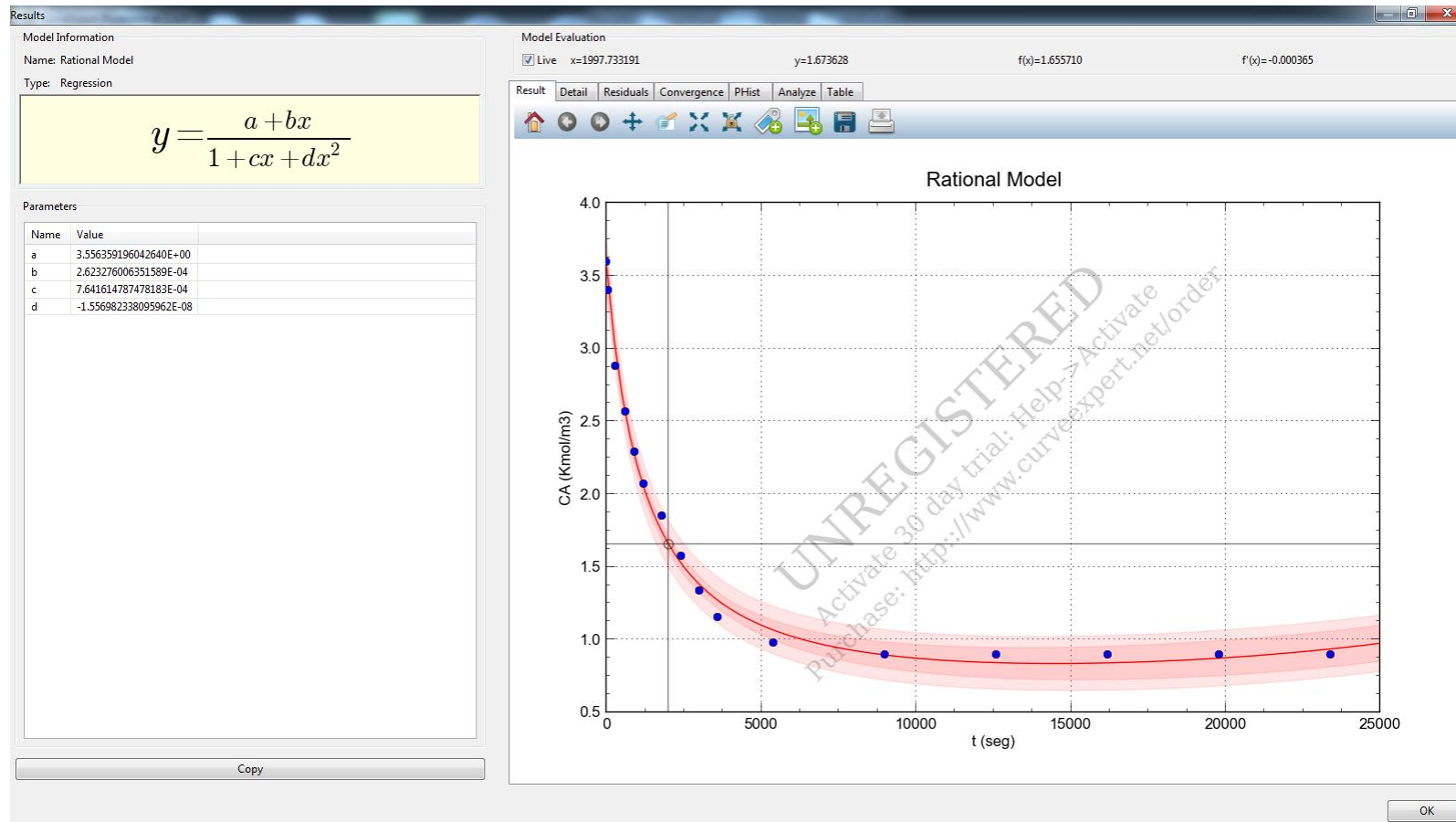
GRÁFICA N° 5.11

EXPERIENCIA 2 A 32°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



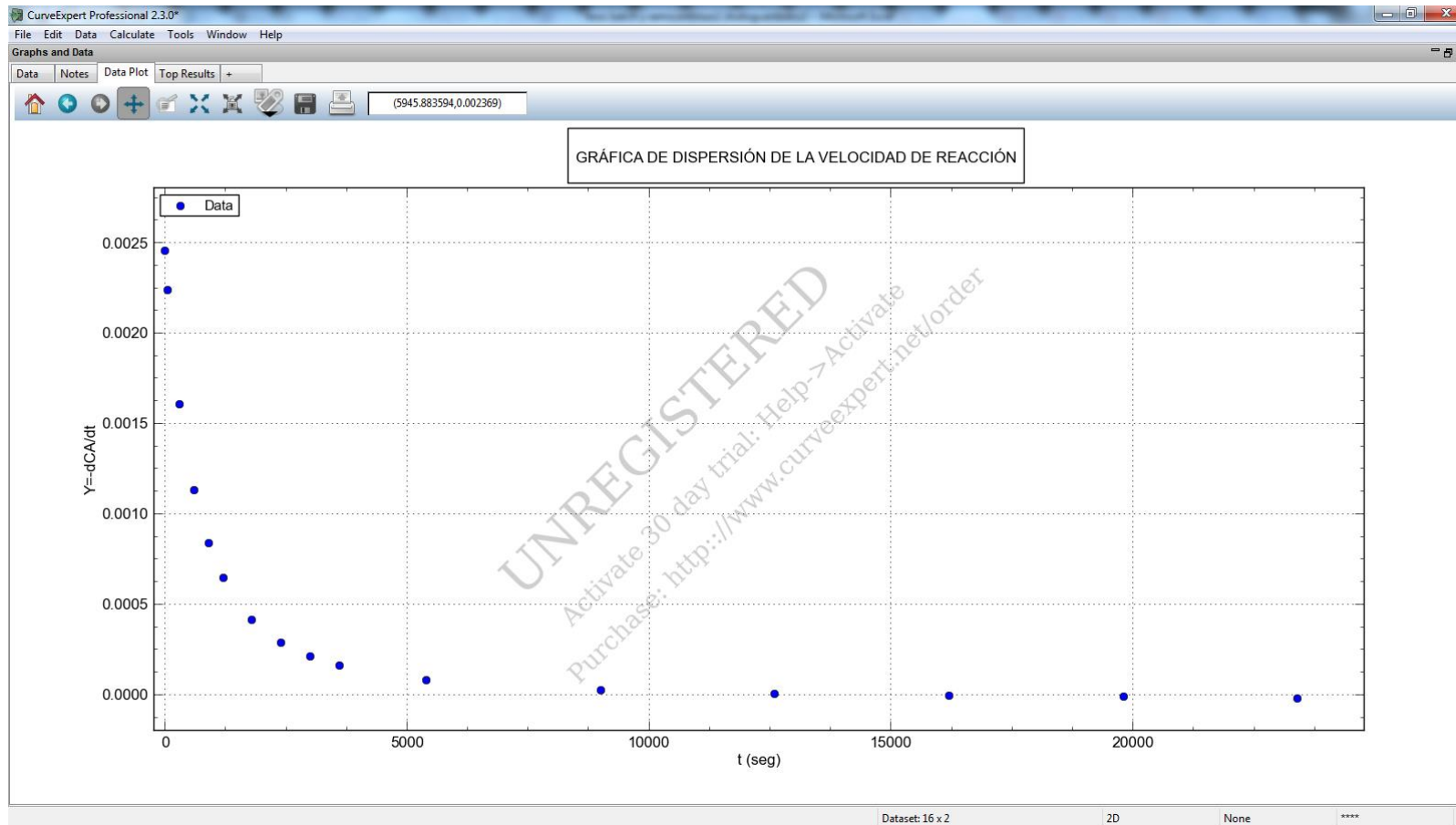
GRÁFICA N° 5.12

EXPERIENCIA 1 A 40°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



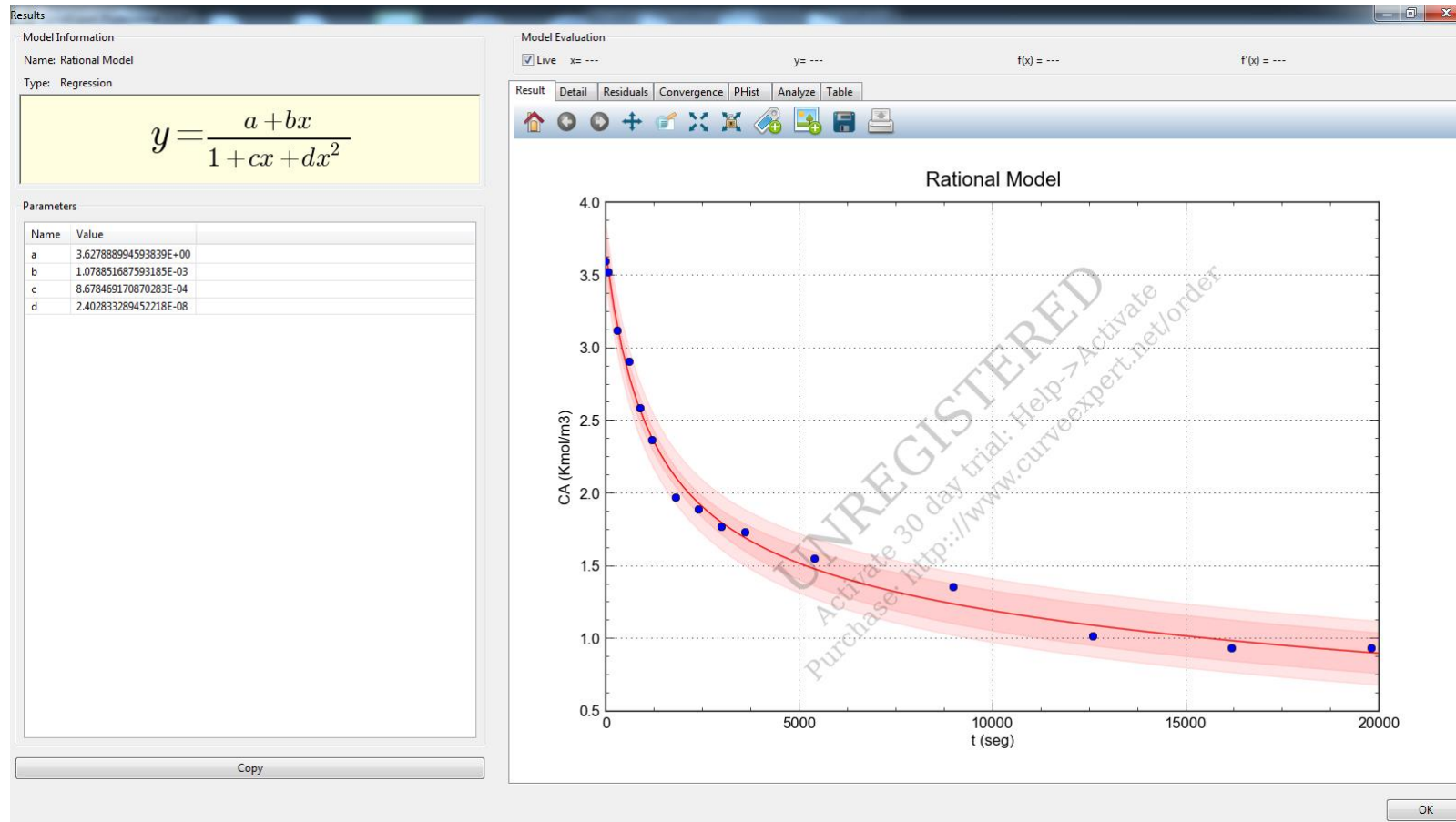
GRÁFICA N° 5.13

EXPERIENCIA 1 A 40°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



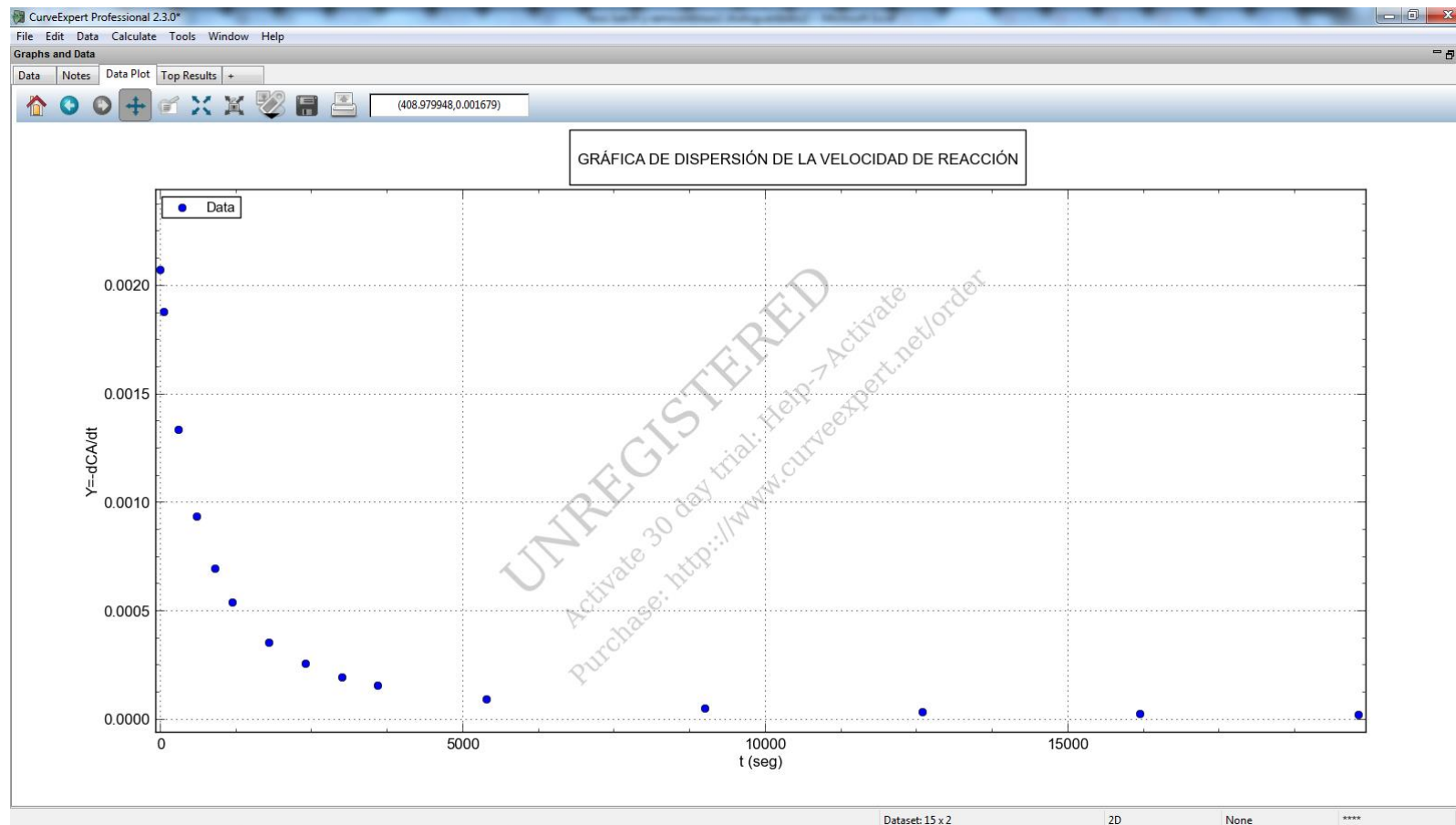
GRÁFICA N° 5.14

EXPERIENCIA 2 A 40°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



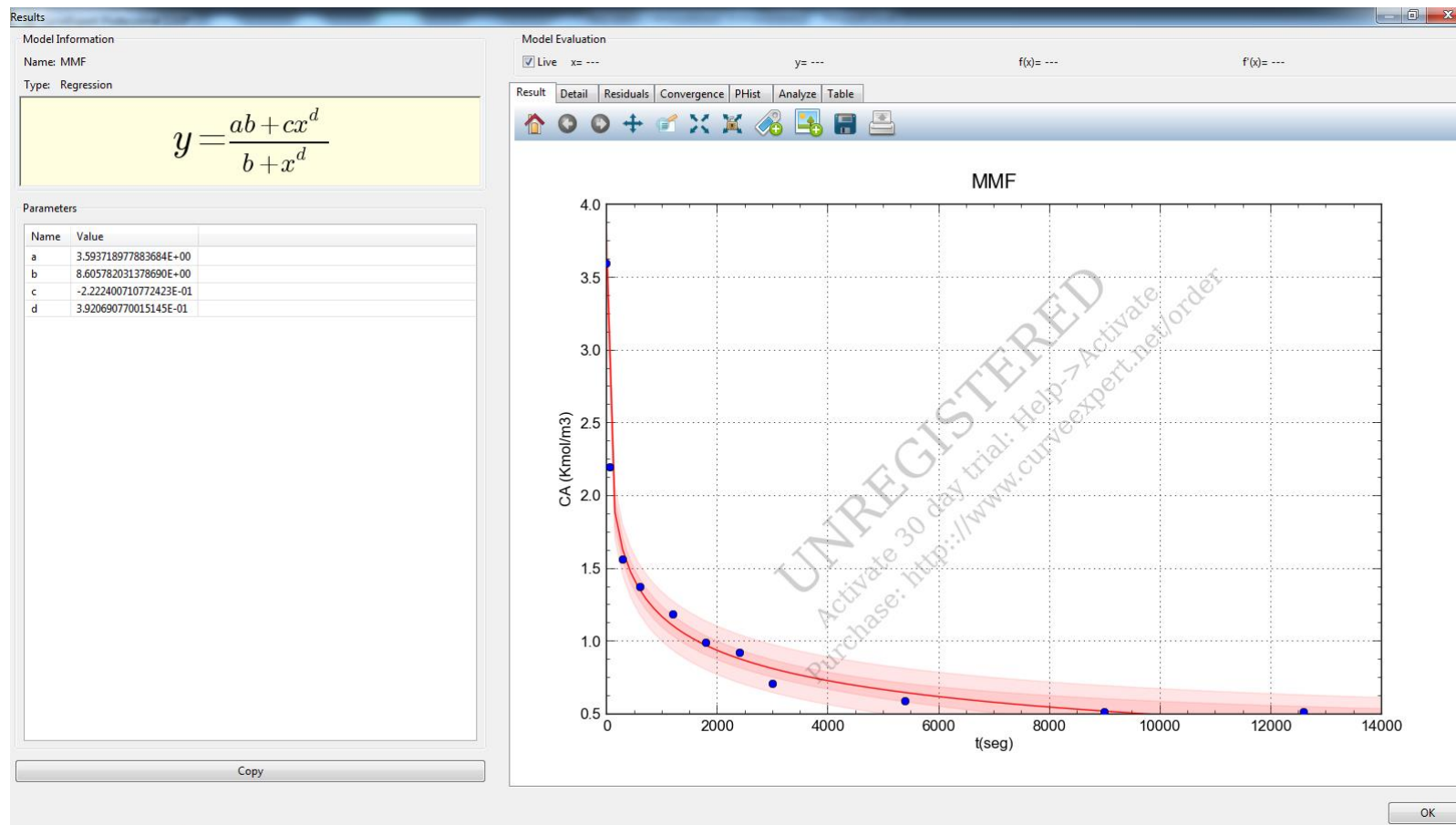
GRÁFICA N° 5.15

EXPERIENCIA 2 A 40°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



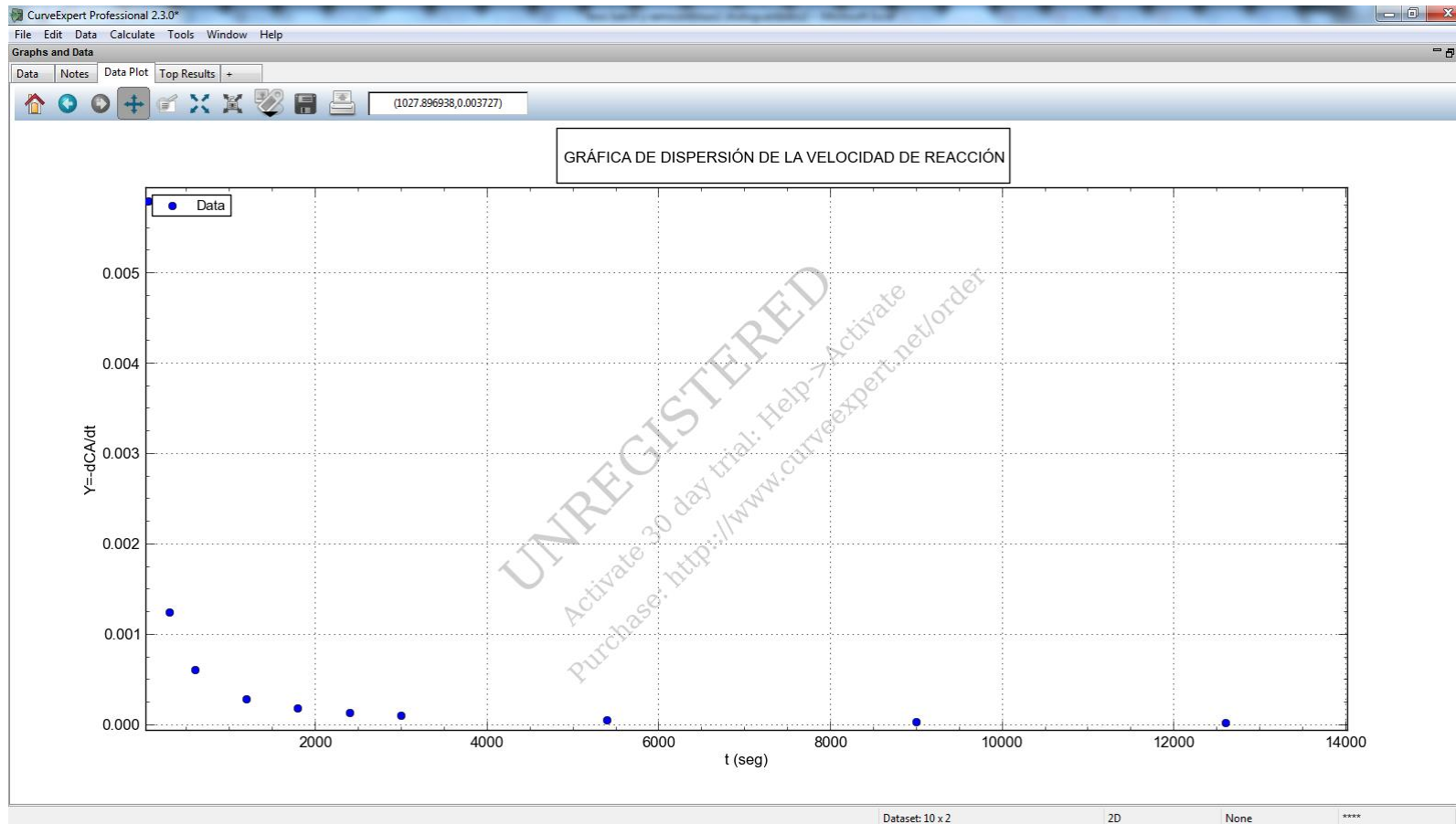
GRÁFICA N° 5.16

EXPERIENCIA 1 A 50°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



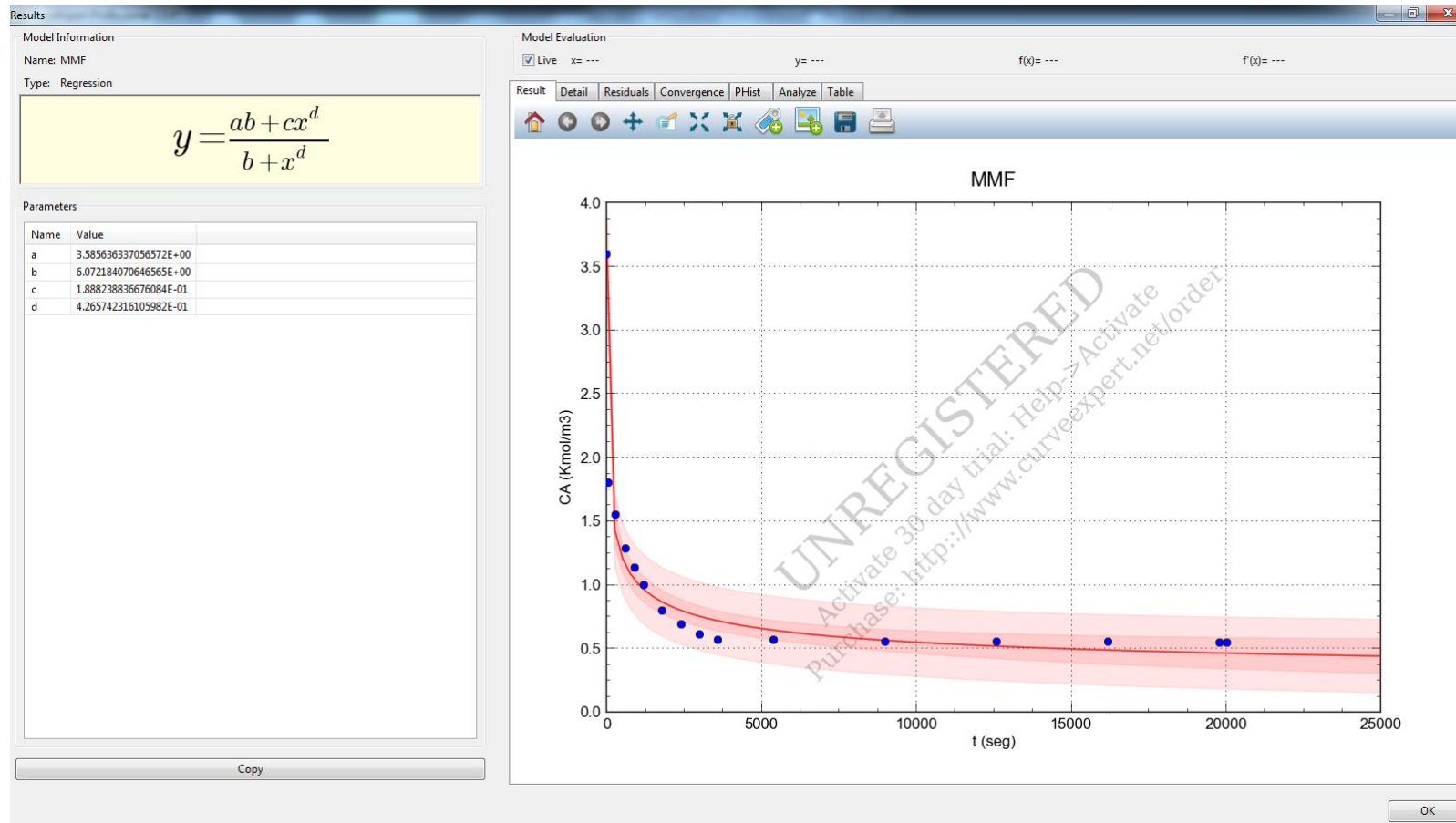
GRÁFICA N° 5.17

EXPERIENCIA 1 A 50°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



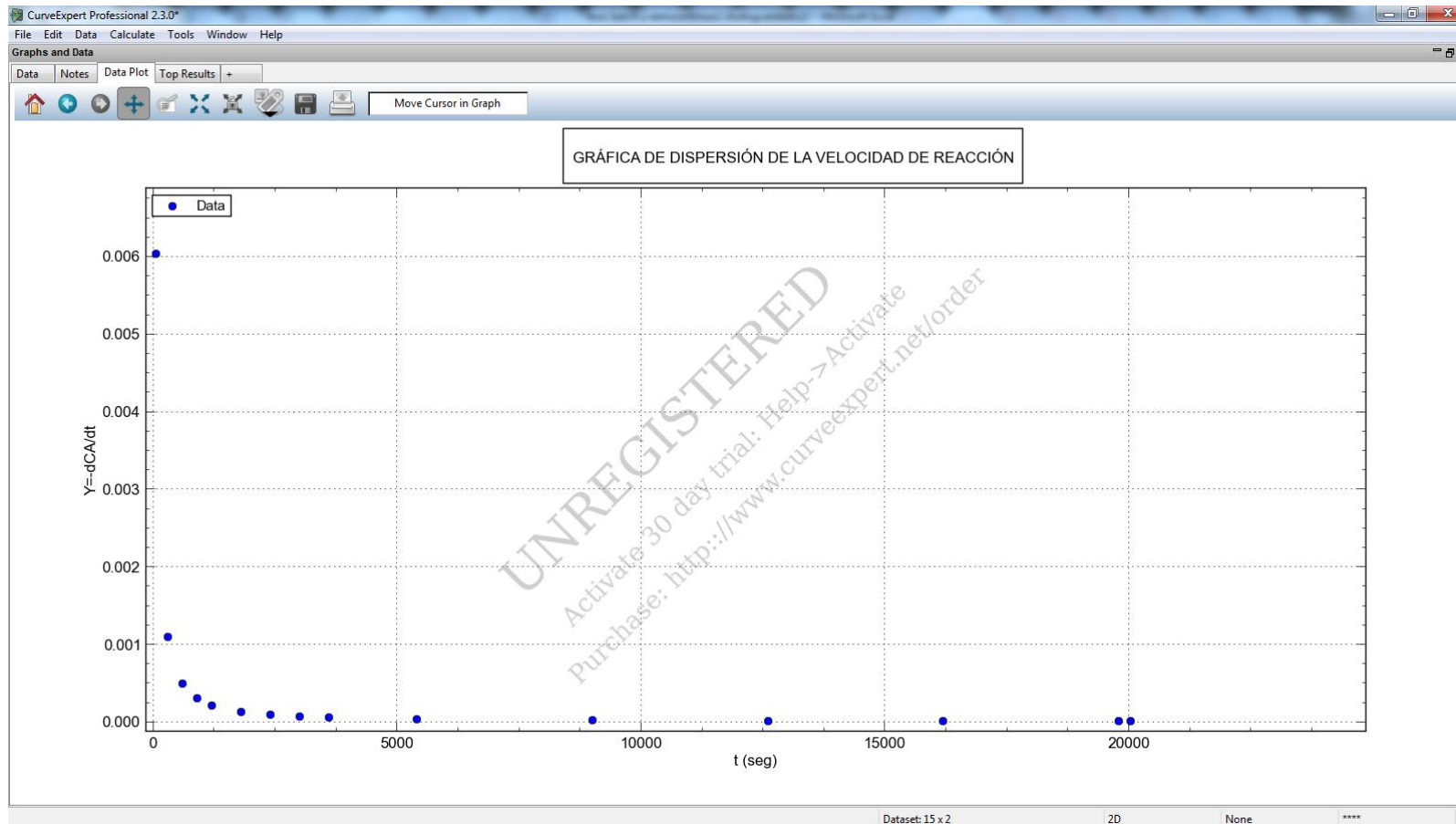
GRÁFICA N° 5.18

EXPERIENCIA 2 A 50°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



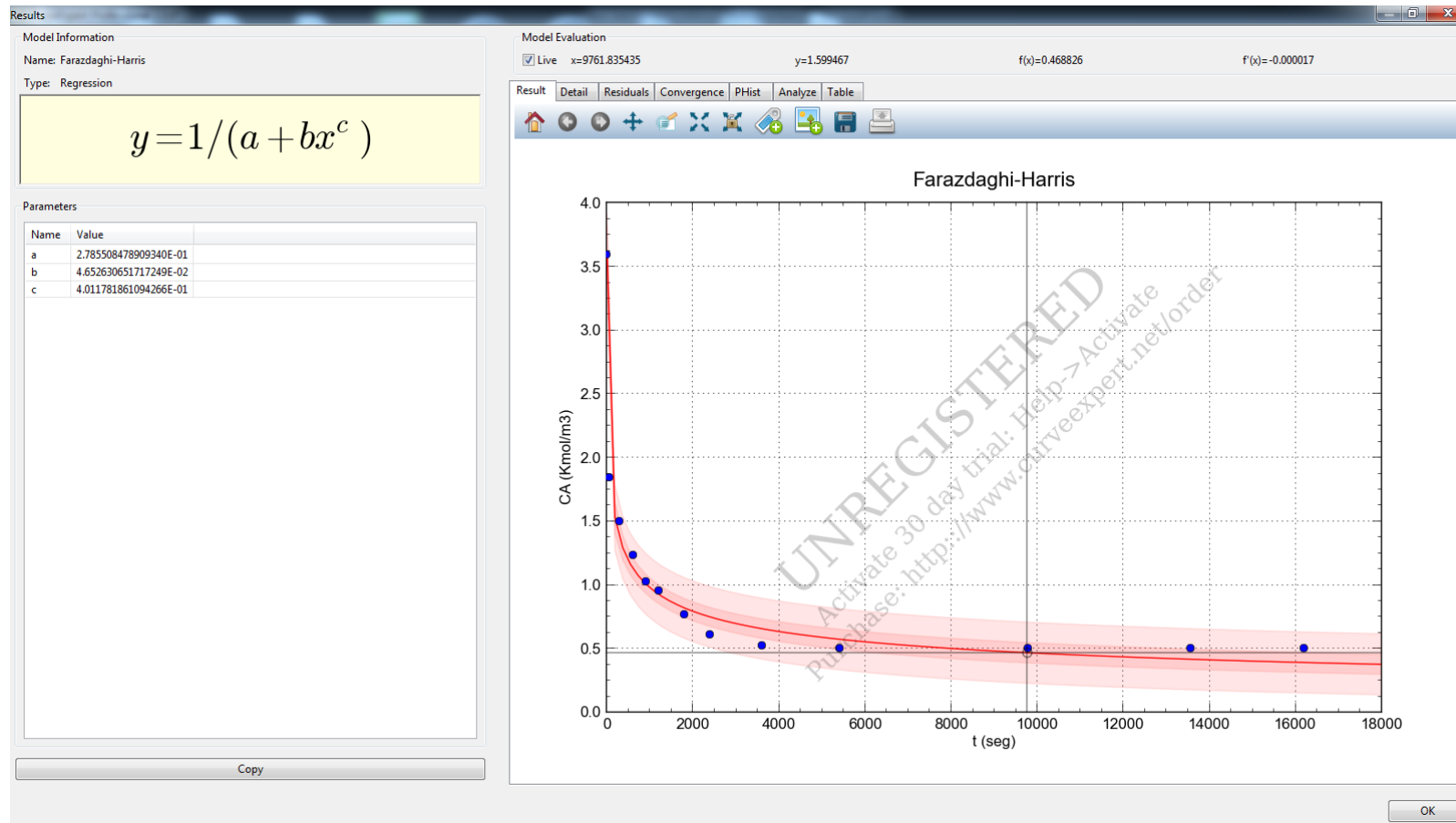
GRÁFICA N° 5.19

EXPERIENCIA 2 A 50°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



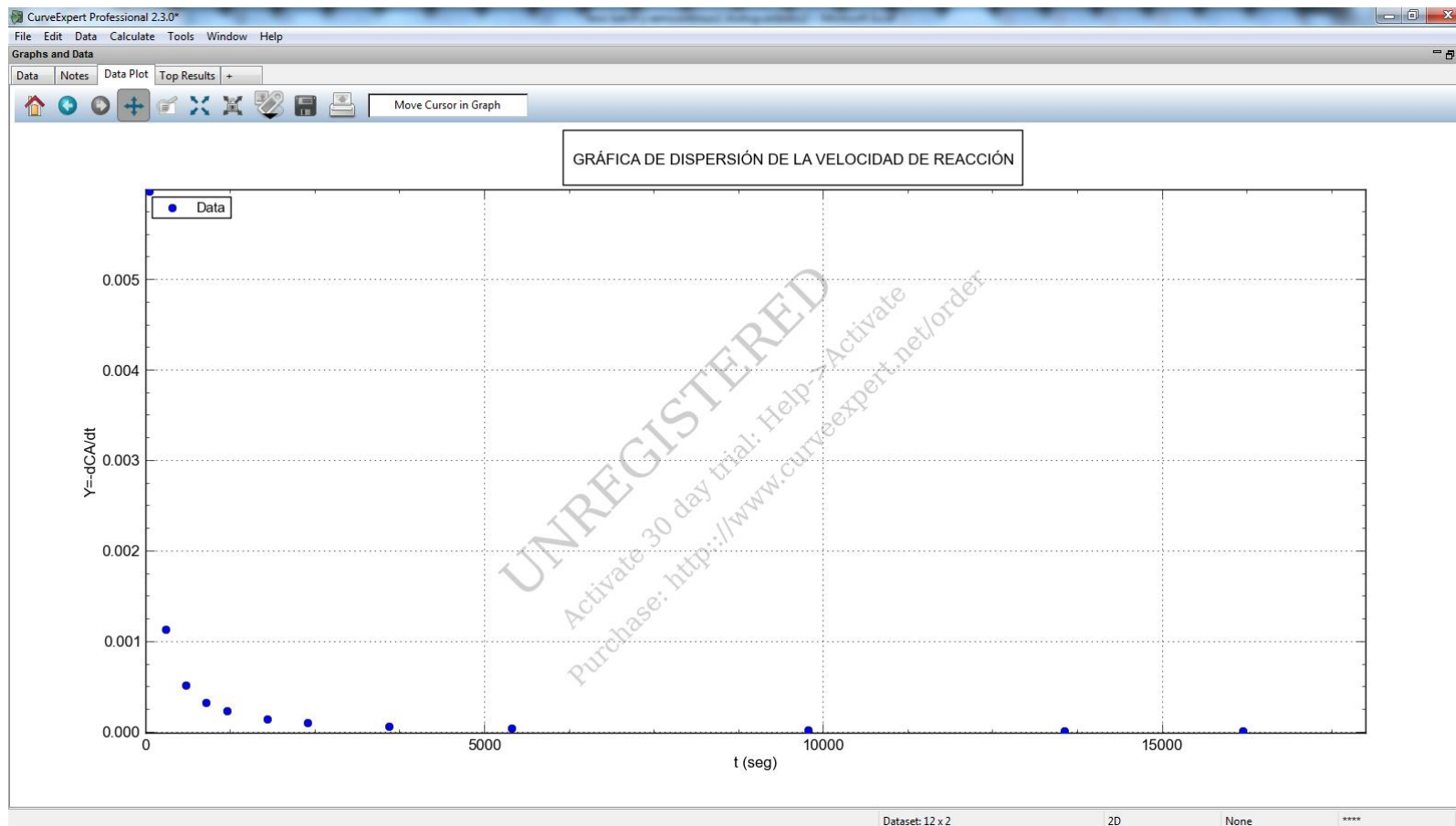
GRÁFICA N° 5.20

EXPERIENCIA 3 A 50°C: AJUSTE NO LINEAL DE LA CA



GRÁFICA N° 5.21

EXPERIENCIA 3 A 50°C: VELOCIDAD DE REACCIÓN RESPECTO AL TIEMPO



d. Determinación de las constantes cinéticas y de equilibrio:

En Excel se realizó un ajuste de mínimos cuadrados para la obtención de las constantes de equilibrio K1 y K2 para las tres temperaturas, donde Y es la velocidad de reacción obtenida por los datos experimentales en el sistema batch e Y_{EST} es la velocidad de reacción estimada.

TABLA N° 5.15

EXPERIENCIA 1 A 32°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y _{EST}	Y _{EST} -Y	(Y _{EST} -Y) ²
0	-0.002135709	-1.84E-03	2.93E-04	8.56E-08
60	-0.001952159	-1.41E-03	5.45E-04	2.97E-07
300	-0.001411879	-1.32E-03	9.09E-05	8.26E-09
600	-0.001001691	-1.12E-03	-1.17E-04	1.36E-08
900	-0.000747003	-9.65E-04	-2.18E-04	4.74E-08
1200	-0.000578101	-8.75E-04	-2.97E-04	8.83E-08
1800	-0.000375056	-6.77E-04	-3.02E-04	9.09E-08
2400	-0.0002623	-5.62E-04	-3.00E-04	9.00E-08
3000	-0.000193264	-4.54E-04	-2.61E-04	6.79E-08
9000	-3.00773E-05	-1.83E-04	-1.53E-04	2.33E-08
12600	-1.4293E-05	-1.37E-04	-1.23E-04	1.51E-08
16500	-6.60752E-06	-1.22E-04	-1.15E-04	1.33E-08
23400	-4.45364E-07	-1.12E-04	-1.11E-04	1.24E-08
27000	1.35022E-06	-1.12E-04	-1.13E-04	1.28E-08
SUMA=				8.66E-07
K1=	0.000258828	Keq= K1/K2=		1.023591008
K2=	0.000252863			

TABLA N°5.16

EXPERIENCIA 2 A 32°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0	-0.001405418	-1.31E-03	9.65E-05	9.31E-09
60	-0.001333261	-1.10E-03	2.35E-04	5.53E-08
300	-0.001093615	-9.98E-04	9.58E-05	9.17E-09
600	-0.000874726	-8.82E-04	-7.76E-06	6.02E-11
900	-0.000715179	-7.94E-04	-7.92E-05	6.27E-09
1200	-0.0005953	-7.18E-04	-1.23E-04	1.50E-08
1800	-0.000430272	-5.85E-04	-1.54E-04	2.38E-08
2400	-0.000324699	-5.47E-04	-2.22E-04	4.93E-08
5400	-0.000114176	-1.85E-04	-7.07E-05	5.00E-09
9000	-4.53897E-05	-8.77E-05	-4.23E-05	1.79E-09
12600	-1.65513E-05	-6.53E-05	-4.88E-05	2.38E-09
16200	3.20107E-06	-6.53E-05	-6.85E-05	4.69E-09
19800	2.63962E-05	-6.53E-05	-9.17E-05	8.41E-09
SUMA=				1.91E-07
K1=	0.000194187	Keq= K1/K2=		1.051813639
K2=	0.000184621			

TABLA N° 5.17

EXPERIENCIA 1 A 40°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0	-0.002455305	-1.93E-03	5.28E-04	2.79E-07
60	-0.002238896	-1.80E-03	4.42E-04	1.96E-07
300	-0.001606328	-1.46E-03	1.50E-04	2.25E-08
600	-0.001130984	-1.25E-03	-1.19E-04	1.42E-08
900	-0.000838299	-1.07E-03	-2.34E-04	5.47E-08
1200	-0.00064538	-9.34E-04	-2.88E-04	8.31E-08
1800	-0.000414873	-7.96E-04	-3.82E-04	1.46E-07
2400	-0.000287602	-6.23E-04	-3.36E-04	1.13E-07
3000	-0.000209947	-4.77E-04	-2.67E-04	7.12E-08
3600	-0.000159064	-3.68E-04	-2.09E-04	4.36E-08
5400	-7.96171E-05	-2.60E-04	-1.80E-04	3.24E-08
9000	-2.57628E-05	-2.12E-04	-1.86E-04	3.46E-08
12600	-6.18514E-06	-2.12E-04	-2.06E-04	4.23E-08
16200	4.75485E-06	-2.12E-04	-2.17E-04	4.69E-08
19800	1.33163E-05	-2.12E-04	-2.25E-04	5.07E-08
23400	2.21225E-05	-2.12E-04	-2.34E-04	5.48E-08
K1=	0.000473411	Keq= K1/K2=		1.034496599
K2=	0.000457625			

TABLA N° 5.18

EXPERIENCIA 2 A 40°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0	-0.002069601	-1.42E-03	6.49E-04	4.21E-07
60	-0.001879032	-1.38E-03	4.96E-04	2.46E-07
300	-0.001332689	-1.19E-03	1.46E-04	2.13E-08
600	-0.000933561	-1.08E-03	-1.45E-04	2.11E-08
900	-0.000693271	-9.22E-04	-2.28E-04	5.21E-08
1200	-0.000537407	-8.13E-04	-2.76E-04	7.62E-08
1800	-0.000354031	-6.17E-04	-2.63E-04	6.91E-08
2400	-0.000254168	-5.78E-04	-3.23E-04	1.05E-07
3000	-0.000193679	-5.19E-04	-3.25E-04	1.06E-07
3600	-0.000154165	-4.99E-04	-3.45E-04	1.19E-07
5400	-9.23408E-05	-4.11E-04	-3.18E-04	1.01E-07
9000	-4.95929E-05	-3.12E-04	-2.63E-04	6.90E-08
12600	-3.3791E-05	-1.45E-04	-1.11E-04	1.24E-08
16200	-2.56255E-05	-1.06E-04	-8.03E-05	6.45E-09
19800	-2.05847E-05	-1.06E-04	-8.54E-05	7.29E-09
K1=	0.000392587	Keq= K1/K2=		1.219793753
K2=	0.000321847			

TABLA N° 5.19

EXPERIENCIA 1 A 50°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0	-0.002255393	-0.001962312	0.000293081	8.58967E-08
60	-0.002066019	-0.001720119	0.0003459	1.19647E-07
300	-0.001504284	-0.001421184	8.31E-05	6.90562E-09
600	-0.001072884	-0.00118992	-0.000117036	1.36975E-08
1200	-0.000621801	-0.000958421	-0.00033662	1.13313E-07
1800	-0.000402934	-0.000713048	-0.000310115	9.61711E-08
2400	-0.000280345	-0.000631199	-0.000350854	1.23099E-07
3000	-0.000204756	-0.000371816	-0.00016706	2.79091E-08
5400	-7.57891E-05	-0.000221513	-0.000145724	2.12356E-08
9000	-2.02285E-05	-0.000125815	-0.000105586	1.11485E-08
12600	2.40832E-06	-0.000125815	-0.000128223	1.64412E-08
K1=	0.000697219	Keq= K1/K2=		1.128331823
K2=	0.00061792			

TABLA N° 5.20

EXPERIENCIA 2 A 50°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0.00001	-5.13202E-16	-0.001508668	-0.001508668	2.27608E-06
60	-0.001810409	-0.001317324	0.000493085	2.43133E-07
300	-0.002160962	-0.001082576	0.001078386	1.16292E-06
600	-0.001475439	-0.000832093	0.000643346	4.13894E-07
900	-0.000956184	-0.000685936	0.000270248	7.30338E-08
1200	-0.00063894	-0.000560635	7.83049E-05	6.13166E-09
1800	-0.00032216	-0.000372642	-5.04812E-05	2.54835E-09
2400	-0.000185469	-0.000268179	-8.27102E-05	6.84098E-09
3000	-0.000117417	-0.000195046	-7.76293E-05	6.0263E-09
3600	-7.96376E-05	-0.000153253	-7.36151E-05	5.41918E-09
5400	-3.2427E-05	-0.000153253	-0.000120826	1.45988E-08
9000	-9.99807E-06	-0.000142804	-0.000132806	1.76374E-08
12600	-4.53395E-06	-0.000142804	-0.00013827	1.91186E-08
16200	-2.49928E-06	-0.000142804	-0.000140305	1.96854E-08
19800	-1.55011E-06	-0.000132355	-0.000130805	1.71099E-08
20040	-1.50621E-06	-0.000132355	-0.000130849	1.71214E-08
K1=	0.000801883	Keq= K1/K2=		1.550398134
K2=	0.000517211			

TABLA N° 5.21

EXPERIENCIA 3 A 50°C: CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (seg)	Y =dCA/dt	Y_{EST}	Y_{EST} -Y	(Y_{EST} -Y)²
0.00001	-5.80113E-05	-1.49E-03	-1.43E-03	2.04E-06
60	-0.002785437	-1.33E-03	1.45E-03	2.11E-06
300	-0.002354131	-1.02E-03	1.34E-03	1.79E-06
600	-0.001430241	-7.76E-04	6.55E-04	4.29E-07
900	-0.000900594	-5.90E-04	3.11E-04	9.66E-08
1200	-0.00060211	-5.25E-04	7.73E-05	5.97E-09
1800	-0.000311703	-3.55E-04	-4.37E-05	1.91E-09
2400	-0.000185329	-2.16E-04	-3.11E-05	9.67E-10
3600	-8.42464E-05	-1.37E-04	-5.30E-05	2.81E-09
5400	-3.65678E-05	-1.18E-04	-8.10E-05	6.56E-09
9780	-1.02306E-05	-1.18E-04	-1.07E-04	1.15E-08
13560	-4.99714E-06	-1.18E-04	-1.13E-04	1.27E-08
16200	-3.37313E-06	-1.18E-04	-1.14E-04	1.30E-08
K1=	0.000632032	Keq= K1/K2=		1.075767572
K2=	0.000587518			

TABLA N°5.22

CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

Temperatura °C	Exp. _i	K1		K2		Keq	
		K ₁ ⁱ	K1 _{PROM}	K ₂ ⁱ	K2 _{PROM}	K _{Eq} ⁱ	Keq _{PROM}
32 °C	Exp. 1	0.000258828	2.27E-04	0.000252863	2.19E-04	1.023591008	1.04E+00
	Exp. 2	0.000194187		0.000184621		1.051813639	
40 °C	Exp. 3	0.000473411	4.33E-04	0.000457625	3.90E-04	1.034496599	1.11E+00
	Exp. 2	0.000392587		0.000321847		1.219793753	
50 °C	Exp. 1	0.000697219	7.10E-04	0.00061792	5.74E-04	1.128331823	1.24E+00
	Exp. 2	0.000801883		0.000517211		1.550398134	
	Exp. 3	0.000632032		0.000587518		1.075767572	

e. La energía de activación y el actor de frecuencia:

Se usó la ecuación linealizada de Arrhenius y los promedios de las 3 constantes cinéticas a diferentes temperaturas, luego se realizó un ajuste lineal en Excel y se determinó los parámetros cinéticos E_a y A , para la velocidad directa e inversa, la cual se introdujo en la simulación.

- Para la constante cinética directa:

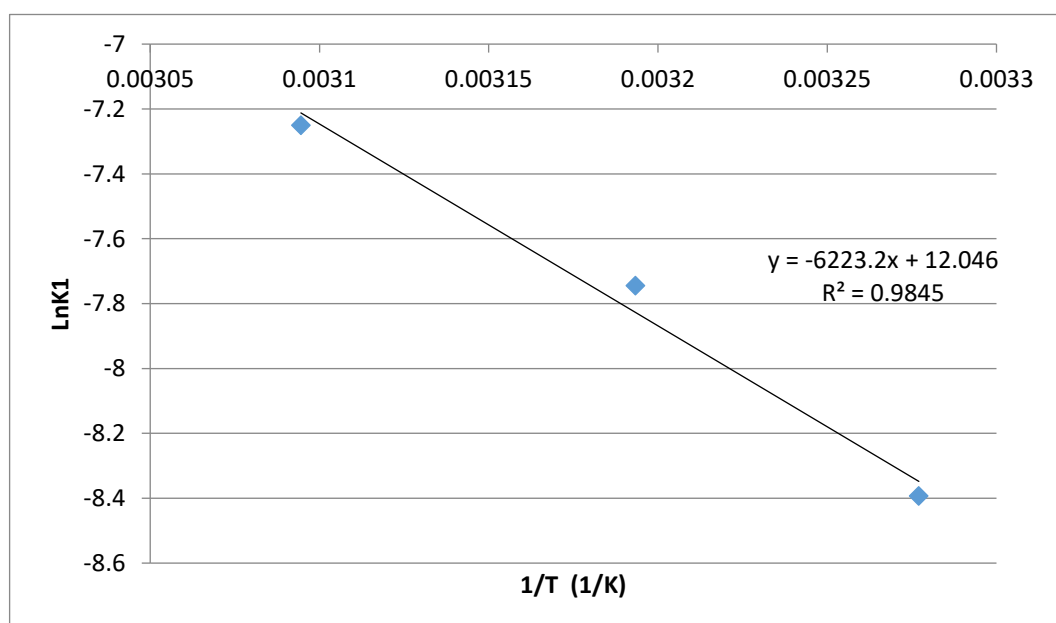
TABLA N°5.23

PROMEDIO DE LAS CONTANTES CINÉTICAS DIRECTAS VS TIEMPO

T °C	K 1	1/T	ln K1
32	2.27E-04	0.00327706	-8.39273261
40	4.33E-04	0.00319334	-7.74477483
50	7.10E-04	0.00309452	-7.24996021

GRÁFICA N° 5.22

LINEALIZACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS DIRECTA



Igualando términos de la ecuación ajustada y la ecuación linealizada de Arrhenius, tenemos:

$$A1 = 162754.7914$$

$$Ea1 = 51742.62215 \text{ J/mol.K}$$

- Para la constante cinética inversa:

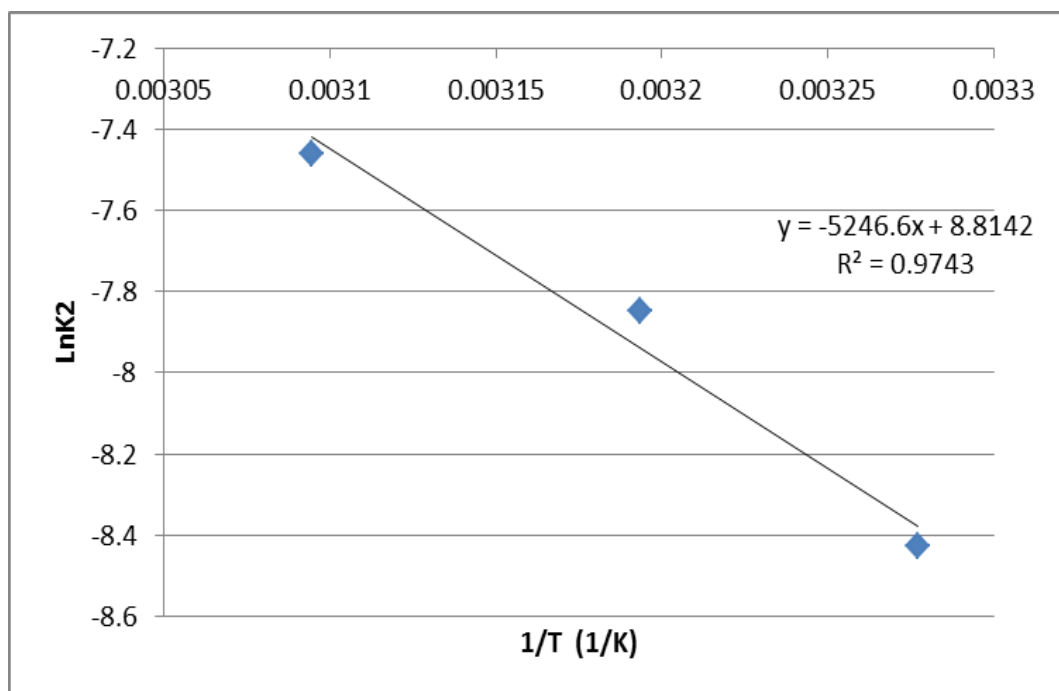
TABLA N°5.24

PROMEDIO DE LAS CONTANTES CINÉTICAS INVERSA VS TIEMPO

T °C	K 2	1/T	ln K2
32	2.19E-04	0.00327706	-8.42761813
40	3.90E-04	0.00319334	-7.85004125
50	0.00057422	0.00309452	-7.46250435

GRÁFICA N° 5.23

LINEALIZACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS INVERSA



Igualando términos de la ecuación ajustada y la ecuación linealizada de Arrhenius, tenemos:

$$A_2 = 6729.122313$$

$$E_{a2} = 43622.7088 \text{ J/mol.K}$$

5.4. En el Reactor Semicontinuo

En el reactor semicontinuo conforme a la configuración ya descrita, se realizó dos ensayos a diferentes temperaturas y flujos de los reactantes. Los valores obtenidos en la medición directa de los volúmenes son tratados con un ajuste no lineal con el software CurveExpert Professional 2.3.0, obteniendo la ecuación de los volúmenes respecto al tiempo, estas ecuaciones son derivadas respecto al tiempo para luego obtener los caudales e introducirlo en la simulación con Polymath.

5.4.1. Flujos de los reactantes del dosificador al reactor

Derivando la ecuación del ajuste no lineal de los volúmenes de ácido y alcohol que ingresa al reactor con respecto al tiempo, se obtiene la ecuación del caudal de salida de los dosificadores cónico y cilíndrico, donde a , b y c son los parámetros de la ecuación ajustada de los volúmenes, que se encuentran indicadas en las mismas gráficas del ajuste no lineal.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{a + b x}{1 + c x + d x^2} \right) = \frac{-a(c + 2 d x) - b d x^2 + b}{(c x + d x^2 + 1)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(a(b - e^{-cx})) = ac e^{-cx}$$

T°C=30

Vo= 30ml esfera

M= 0.10290125mol/L

TABLA N° 5.25

VOLÚMENES VS TIEMPO EN EL REACTOR SEMICONTINUO A 30°C

t (seg)	V _B (ml)	V _A (ml)	V _{Reactor} (ml)
0	0	0	30
167.3	30	16.3	76.3
431.9	60	40.5	130.5
863.6	90	74.6	194.6
1539.3	120	121.1	271.1

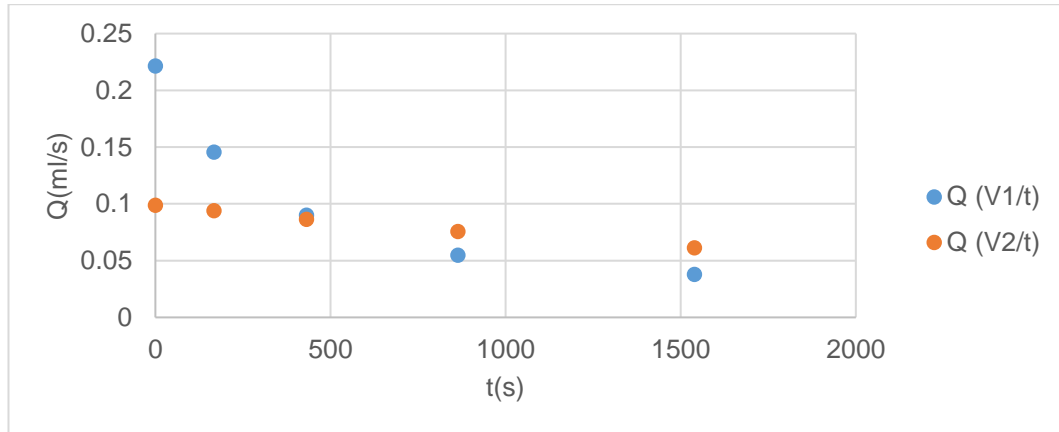
TABLA N° 5.26

CAUDAL VS TIEMPO EN EL REACTOR SEMICONTINUO A 30°C

t (seg)	Q (V1/t)	Q (V2/t)
0	0.221335342	0.09880961
167.3	0.145424937	0.09379583
431.9	0.089901109	0.08638032
863.6	0.054844078	0.07551921
1539.3	0.037807015	0.06119502

GRÁFICA N° 5.24

GRÁFICO DE CAUDALES VS TIEMPO A 30°C



T°C= 45

Vo= 30ml esfera

M= 0.10290125mol/L

TABLA N° 5.27

VOLÚMENES VS TIEMPO EN EL REACTOR SEMICONTINUO A 45°C

t (seg)	V _B (ml)	V _A (ml)	V _{Reactor} (ml)
0	0	0	30
201.7	30	24.5	84.5
346.9	60	37	127
527.1	90	46	166
722.2	120	54.7	204.7
979.5	150	62	242
1304.7	180	64.6	274.6
1575.7	200	68.5	298.5

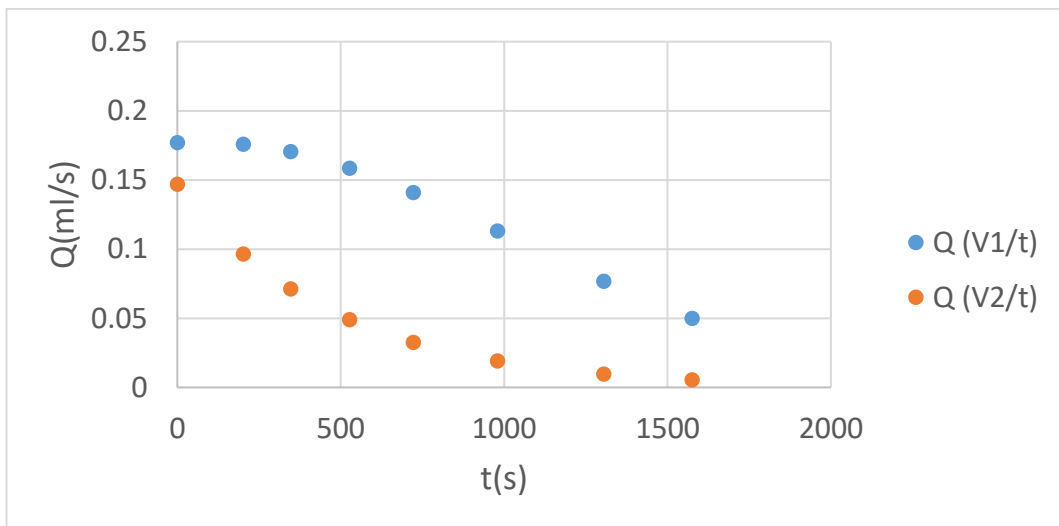
TABLA N° 5.28

CAUDAL VS TIEMPO EN EL REACTOR SEMICONTINUO A 45°C

t (seg)	Q (V1/t)	Q (V2/t)
0	0.1769291	0.14693976
201.7	0.17596136	0.09648075
346.9	0.17043331	0.07127207
527.1	0.15857748	0.04894353
722.2	0.14088368	0.03258178
979.5	0.11308736	0.01905084
1304.7	0.07686966	0.00966829
1575.7	0.04989244	0.00549389

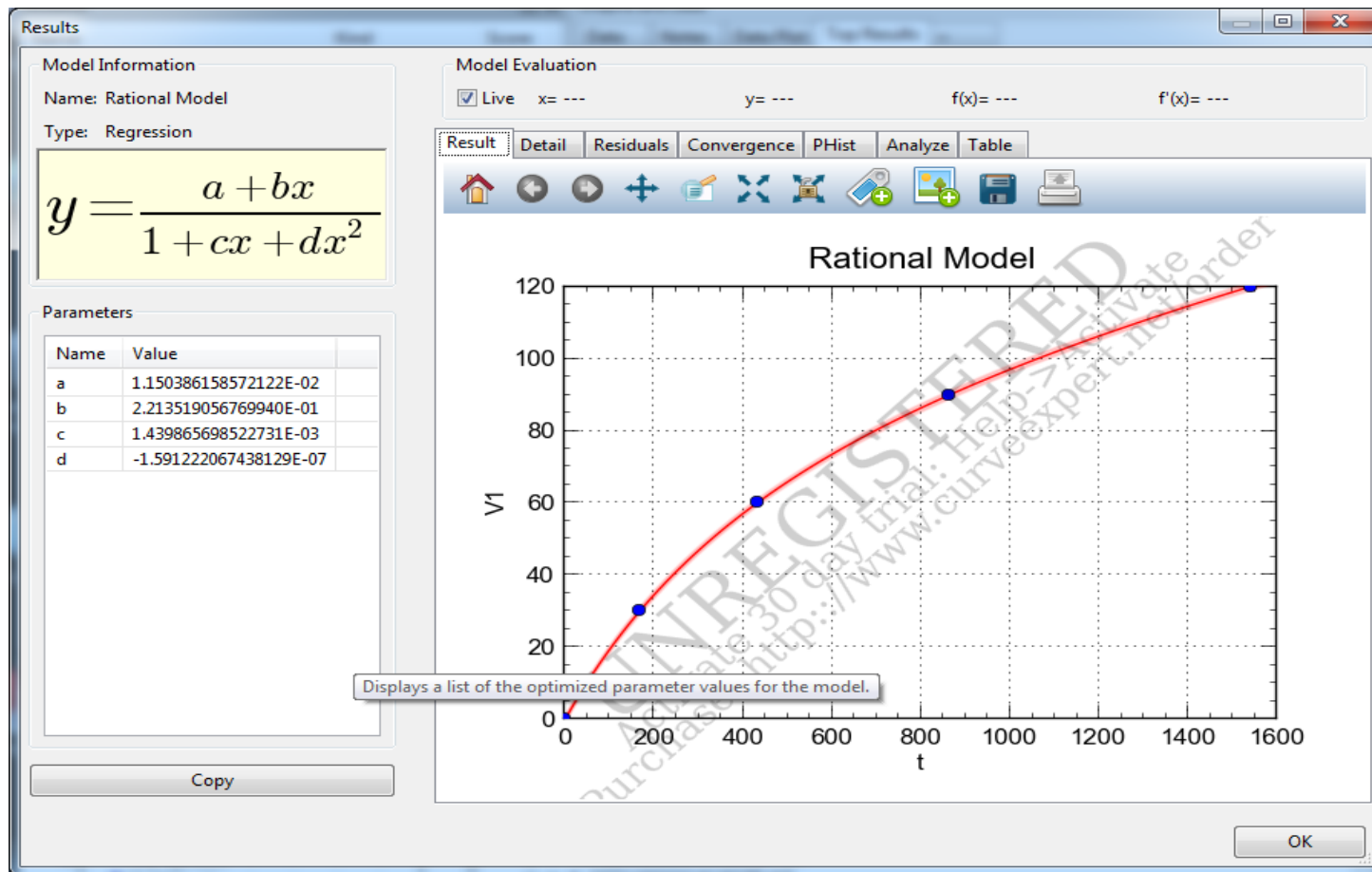
GRÁFICA N° 5.25

GRÁFICO DE CAUDALES VS TIEMPO A 45°C



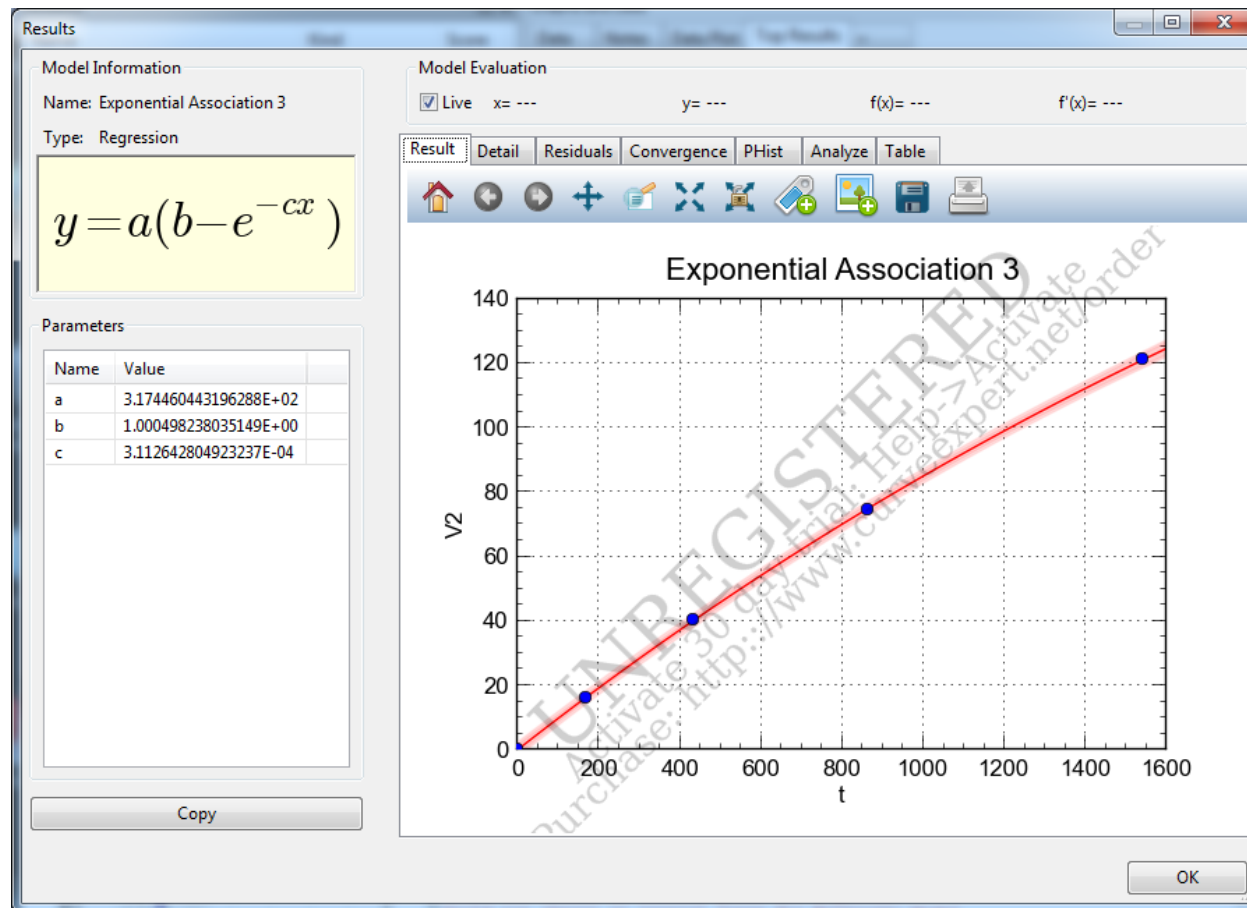
GRÁFICA N° 5.26

AJUSTE NO LINEAL DEL VOLUMEN DEL ALCOHOL A 30 °C



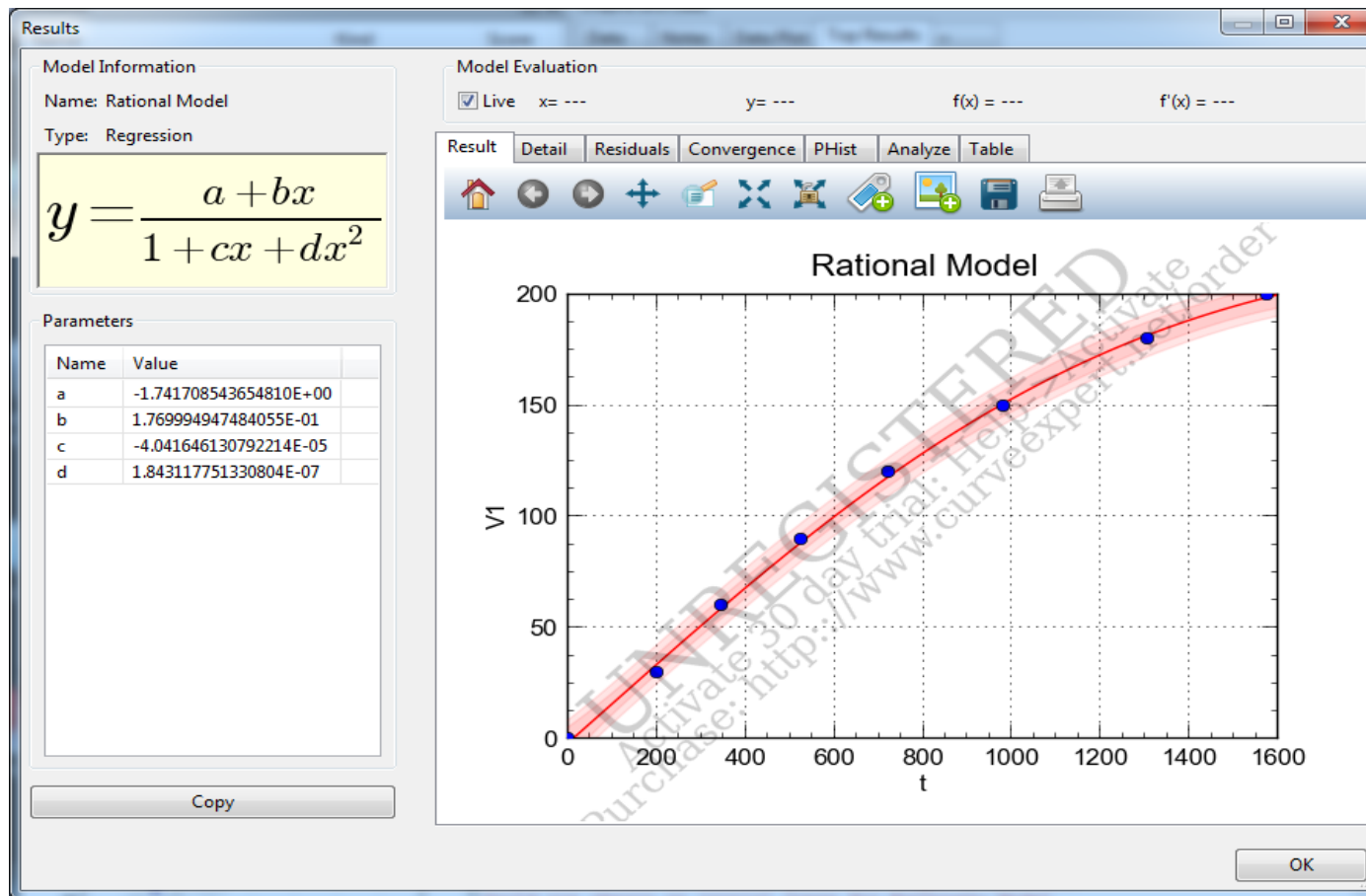
GRÁFICA N° 5.27

VOLUMEN DEL ÁCIDO A 30°C



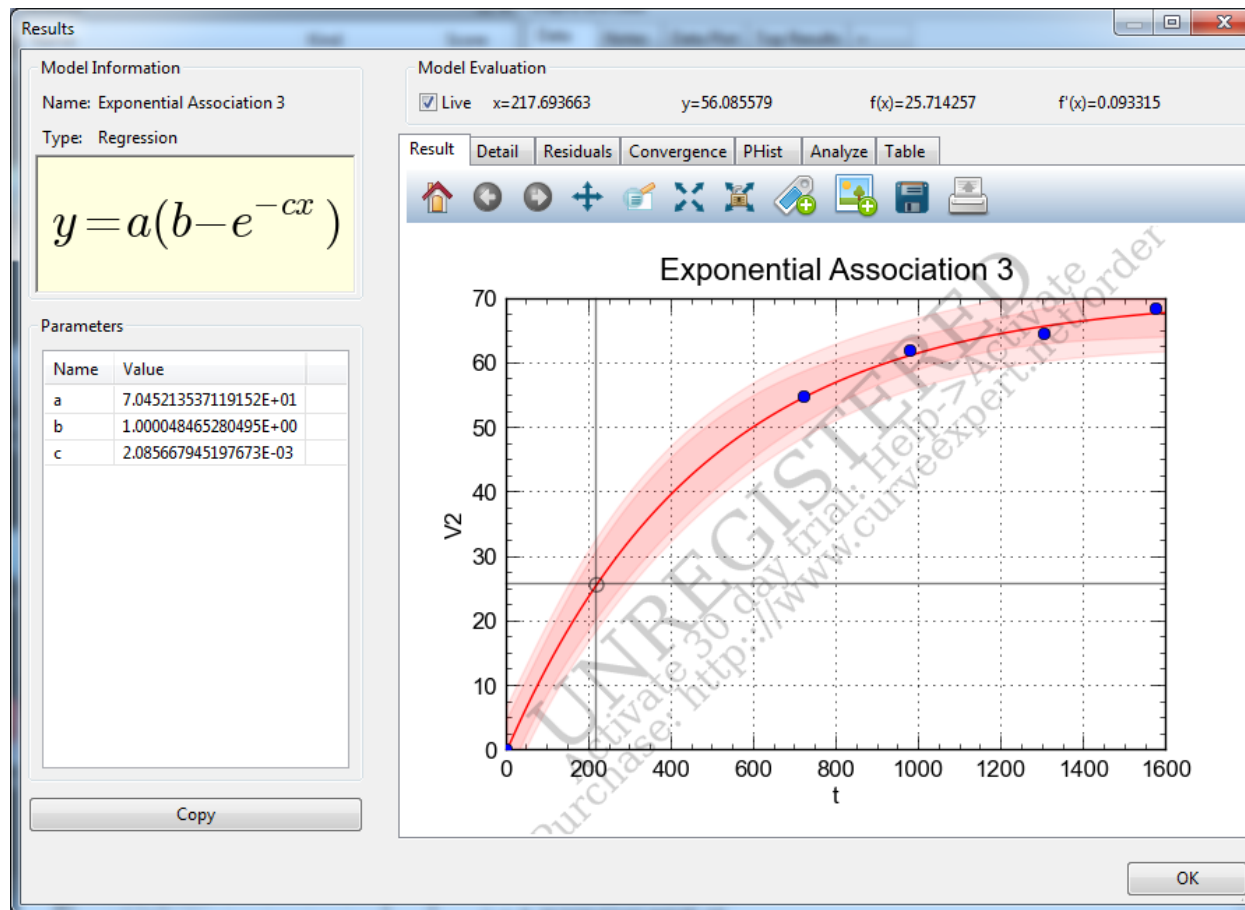
GRÁFICA N° 5.28

AJUSTE NO LINEAL DEL VOLUMEN DEL ALCOHOL A 45 °C



GRÁFICA N° 5.29

AJUSTE NO LINEAL DEL VOLUMEN DEL ACIDO A 45 °C



5.4.2 Proceso de Obtención del Formiato de Etilo Experimental

En la experiencia del proceso de obtención del formiato de etilo se realizó a temperaturas de 30 y 45 °C con flujos variables de los reactantes, obteniendo los volúmenes gastados de hidróxido de sodio en la titulación de la muestra extraída en cada tiempo. Luego se determinó la conversión experimental a partir de los volúmenes gastados promedio.

TABLA N° 5.29

SISTEMA SEMICONTINUO A 30°C: VOLUMEN GASTADO DE HIDRÓXIDO DE SODIO Y LA CONVERSIÓN EXPERIMENTAL CON RESPECTO AL TIEMPO.

Tiempo (s)	V1 _(NaOH) (ml)	V2 _(NaOH) (ml)	V3 _(NaOH) (ml)	Vg Prom _(NaOH) (ml)	XA _(exp.)
167.3	19	19.2	19.1	19.1	0.199256513
431.9	22	22.3	22.3	22.2	0.359334147
863.6	24.8	24.5	24.5	24.6	0.425272167
1539.3	26.1	25.9	26	26	0.478707068

GRÁFICA N° 5.30

CONVERSIÓN EXPERIMENTAL CON RESPECTO AL TIEMPO: 30 °C

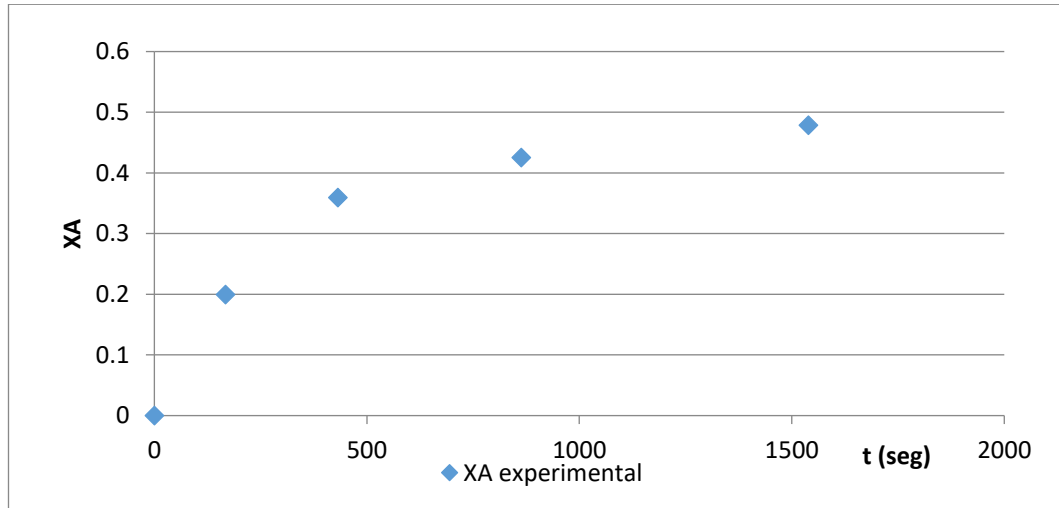


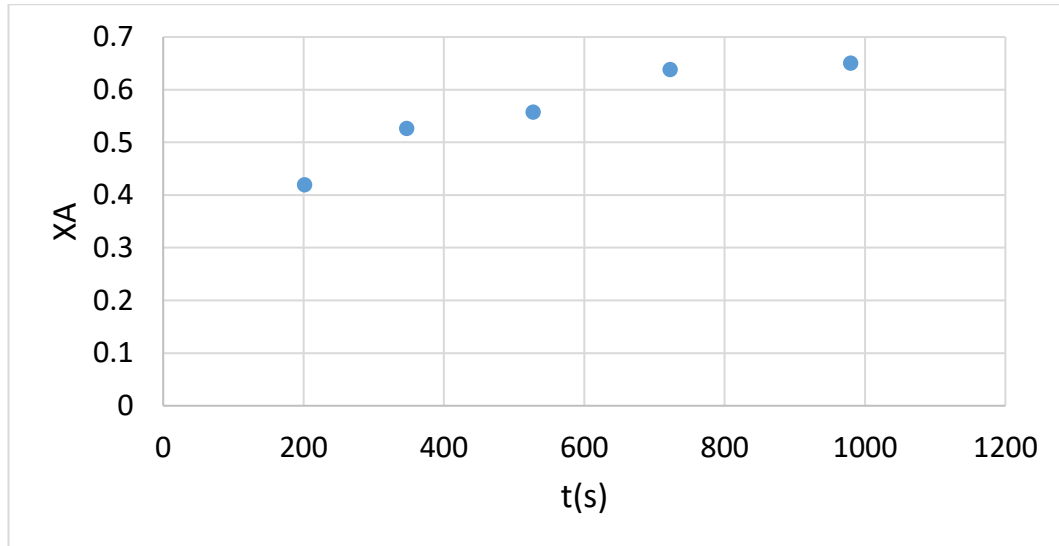
TABLA N° 5.30

SISTEMA SEMICONTINUO A 45°C: VOLUMEN GASTADO DE HIDRÓXIDO DE SODIO Y LA CONVERSIÓN EXPERIMENTAL CON RESPECTO AL TIEMPO.

Tiempo (s)	V1 _(NaOH) (ml)	V2 _(NaOH) (ml)	V3 _(NaOH) (ml)	Vg Prom _(NaOH) (ml)	X _A (exp.)
201.7	18.9	18.8	18.7	18.9	0.419273575
346.9	14.8	15.9	15.5	14.8	0.526580838
527.1	13.6	13.5	14	13.6	0.557213942
722.2	11	10.9	10.5	11	0.638025992
979.5	9.9	10.1	10	9.9	0.650419829

GRÁFICA N° 5.31

CONVERSIÓN EXPERIMENTAL CON RESPECTO AL TIEMPO: 45 °C

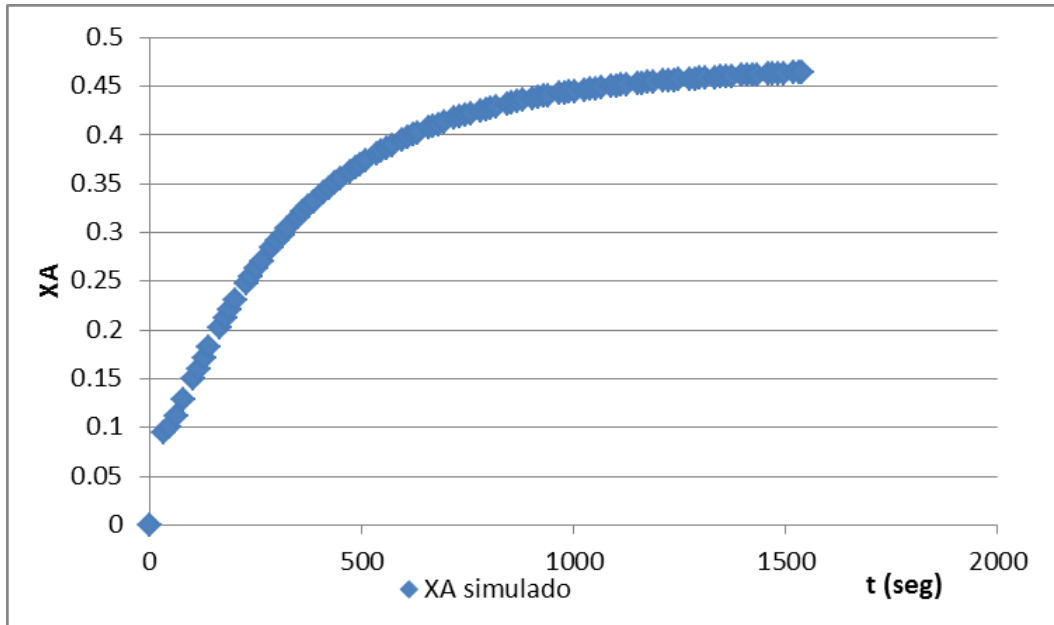


5.4.2. Proceso de Obtención del Formiato de Etilo Simulado

Para la simulación, se ingresó en el software del Polymath el modelo matemático del proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo, las constantes cinéticas, los parámetros cinéticos, los flujos variables de los reactantes y la temperatura del proceso.

GRÁFICA N° 5.32

CONVERSIÓN SIMULADA CON RESPECTO AL TIEMPO: 30 °C



GRÁFICA N° 5.33

CONVERSIÓN SIMULADA CON RESPECTO AL TIEMPO: 45 °C

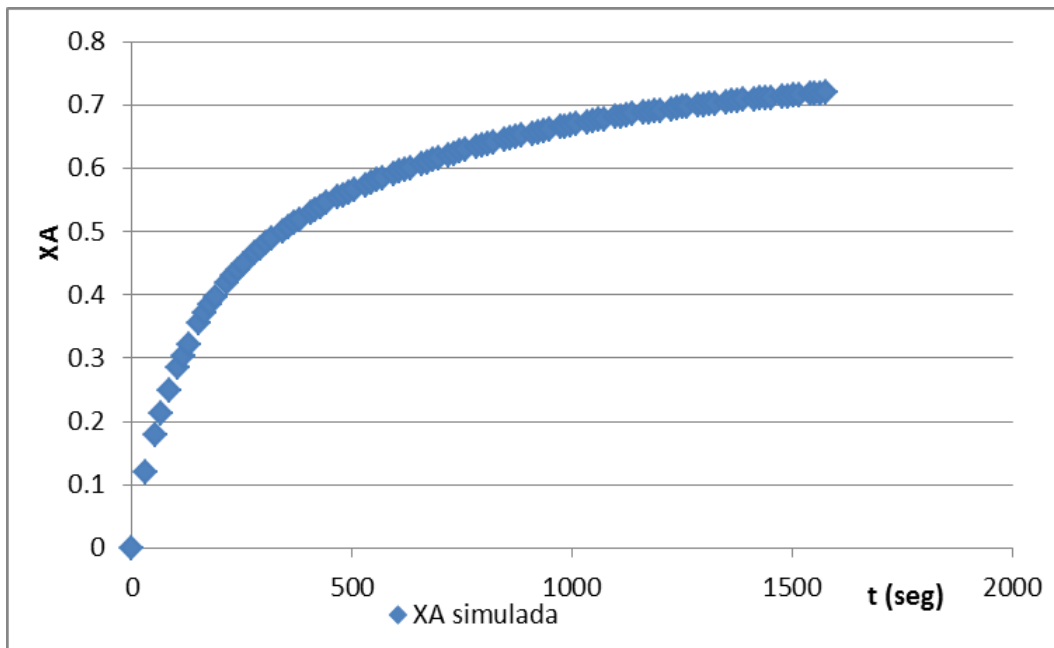


TABLA N° 5.31

**RESULTADOS DE LA CONVERSIÓN EN EL SISTEMA SEMICONTINUO PARA
TEMPERATURA DE (30 Y 45) °C**

	Tiempo (s)	Grado de Conversión Experimental	Grado de Conversión simulada	%Error
T: 30°C	167.3	0.19925651	0.20380661	2.28353611
	431.9	0.35933415	0.34901611	2.87143237
	863.6	0.42527217	0.43345759	1.92475044
	1539.3	0.47870707	0.46482148	2.90064448
T: 45°C	201.7	0.41927358	0.406989657	2.92980984
	346.9	0.52658084	0.50607482	3.89418245
	527.1	0.55721394	0.570638541	2.40923600
	722.2	0.638025992	0.6206775	2.71908861
	979.5	0.65041983	0.666974039	2.54515767

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contratación con la hipótesis con los resultados

6.1.1. Respecto a la hipótesis con los resultados

Los resultados de la conversión en la simulación del modelo matemático en el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico, fueron aceptables con respecto a los resultados experimentales. Teniendo presente que la conversión es un indicador del proceso, debido que está relacionado con los reactantes y productos a partir de la estequiometría, y que el modelo matemático en la simulación incorpora los flujos de los reactantes, la reacción química, las constantes cinéticas y las ecuaciones de balance de masa.

6.1.2. Respecto a las hipótesis específicas

- La temperatura influye en la cinética de reacción de esterificación del ácido fórmico y alcohol etílico, a través de las ecuaciones de las constantes cinéticas directa e indirecta incorporadas en el modelo matemático para el proceso de obtención del formiato de etilo.
- Los flujos de los reactantes que fueron obtenidos a partir de la derivada del ajuste no lineal de los volúmenes vaciados al reactor, fueron variables en el tiempo, los cuales fueron introducidos en el modelo del proceso semicontinuo.

VII. CONCLUSIONES

Se modeló y simuló el proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico en condiciones isotérmicas; siendo las ecuaciones que describen este proceso, correspondiente a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, resultante de la aplicación de balance de materia en el depósito cilíndrico que contiene el alcohol etílico, así como la aplicación del balance de materia en el depósito cónico que contiene el ácido fórmico y; la aplicación del balance de materia total y por componentes en el reactor esférico donde se produce la reacción; el resumen de estas ecuaciones está indicadas mediante las ecuaciones (61), (62), (63), (64), (65), (66), (67) y (68).

Se determinó el parámetro del modelo que es influenciado por la temperatura; siendo estas, las constantes de velocidad de reacción directa e inversa, así como la constante de equilibrio en el rango de temperaturas experimentales, cuyos valores se resumen en la tabla N° 5.22. Se observan que todas las constantes antes indicadas varían positivamente con la temperatura.

Se determinó que los flujos de alimentación son variables y diferentes en cada tiempo de alimentación, de acuerdo a las gráficas N° (5.24 y 5.25), así como en el reactor; al mismo tiempo la concentración de reactantes y productos también varían dentro del reactor esférico.

VIII. RECOMENDACIONES

- Utilizar dosificadores con cierre hermético, con finalidad de evitar riesgo por inhalación de vapores ácidos; y usar mascarilla en la manipulación de los reactivos (llenado, vaciado, muestreo, titulación, etc).
- Diseñar los dosificadores de manera que estos sean enchaquetados, para mantener la temperatura de los reactivos según las condiciones que se requieran.
- Para una mejor apreciación de la variación de volúmenes es recomendable que el equipo semicontinuo de vidrio (dosificadores y reactor) esté graduado

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMRIT PAL TOOR, MAMTA SHARMA, GHANSYAM KUMAR & R. K. WANCHOO. **Kinetic Study of Esterification of Acetic Acid with nbutanol and isobutanol Catalyzed by Ion Exchange Resin**, en Chemical Reaction Engineering & Catalysis. Vol 6 (1):23 a 30. Abril 2011.
2. ANIMESH CHAKRABARTI & M.M. SHARMA. **Cationic ion exchange resins as catalyst**, en Reactive Polymers. Vol. 20 (1): 1 a 45. Febrero 1993.
3. BERNARDINO RAMÍREZ DURAND. **Evaluación del Factor de Efectividad en el Proceso de Obtención de Lactato de Etilo Catalizado con Amberlite IR 120**. Disponible en: http://www.unac.edu.pe/documentos/organizacion/vri/cdcitra/Informes_Finales_Investigacion/Setiembre_2011/IF_RAMIREZ%20DURAND_FIQ.pdf. articulo web. Consultada el 10 mayo del 2016.
4. DOLORS GRAU VILALTA & LLUIS PUIGJANER CORBELLA. **Estudio del Comportamiento de Reactores Discontinuos y Semicontinuos**. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. España. 1999.
5. ELIF ÖDES, AKBAY & MEHMET R. ALTIOKKA. **Kinetics of esterification of acetic acid with n-amyl alcohol in the presence of Amberlyst-36**, en Applied Catalysis A: General. Vol. 396 (1 a 2): 14 a 19. Abril 2011.

6. IN BUM JU, HYE-WON LIM, WONJIN JEON, DONG JIN SUH, MYUNG-JUNE PARK & YOUNG-WOONG SUH. **Kinetic study of catalytic esterification of butyric acid and n-butanol over Dowex 50Wx8-400**, en Chemical Engineering Journal. Vol. 168 (1): 293 a 302. Marzo 2011.
7. INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO. **Fichas Internacionales de Seguridad Química**. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/401a500/nspn0485.pdf?fbclid=IwAR3tPFy5fl81ijjDFdYrbyHP1_7P_k7x3oPis14GCfFHPs3jGA-6-1Un1Zk. Artículo web. Consultado el 25 de noviembre del 2018.
8. JERRY BANKS, JOHN S. CARSON II, BARRY L. NELSON & DAVID M. NICOL. **Discrete Event System Simulation**. Estados Unidos. Editorial Pearson. Quinta edición. 2010.
9. JIGNESH GANGADWALA, SURENDRA MANKAR & SANJA MAHAJANI. **Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts**, en Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol 42 (10): 2146 a 2155.
10. KAPUR J.N. **Mathematical Modelling**. India. Editorial Newagepublishers.1988.
11. LEROY WADE. **Química Orgánica**. Vol. 2. México. Editorial Pearson. Séptima Edición. 2011.

12. ORJUELA LONDOÑO, ÁLVARO; LEIVA LENIS, FERNANDO & BOYACÁ MENDIVELSO, LU. **Estudio de la síntesis de acetato de butilo 4- Cinética de la reacción**, en Ingeniería e Investigación. Vol. 26 (2): 28 a 36. Agosto 2006.
13. P. E. JAGADEESHBABU, K. SANDESH & M. B. SAIDUTTA. **Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts**, en Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol. 50 (12): 7155 a 7160. Abril 2011.
14. RODOLFO CANEDA & DUCILO S. A. **Cinética Química**. Argentina. Editorial Eva V. Chesneau. 1998.
15. SHANNON R.E. **Simulación de Sistemas. Diseño, Desarrollo e Implementación**. México. Editorial Trillas 1998.

ANEXOS

• **Matriz de Consistencia**

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADOR	MÉTODO
¿Cómo es el modelo matemático que me permita predecir el comportamiento de la reacción de esterificación del ácido fórmico y alcohol etílico para la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?	Modelar y simular el proceso de obtención de formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico.	El modelo matemático del proceso de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo esférico, depende de los flujos de reactantes y la temperatura de reacción. Donde la simulación del modelo, nos permite predecir con un grado de precisión aceptable del comportamiento de la reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico.	Y= Modelo matemático que predice el comportamiento de la reacción de esterificación en la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica	Grado de conversión	Grado de conversión experimental	Volumétrico cuantitativo con titulación de hidróxido de sodio estandarizado
					Grado de conversión simulada.	Aplicación del modelo matemático.
SUB-PROBLEMA	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLE INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADOR	MÉTODO
a. ¿Sobre qué componente del modelo matemático influye la temperatura en el modelo de obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?	a. Determinar el componente del modelo matemático que es influenciado por la temperatura para la obtención del formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica.	La temperatura influye en el modelo de obtención del formiato de etilo, a través de la cinética de reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico, mediante la constante de equilibrio.	X ₁ = Efecto de la temperatura sobre la cinética de reacción de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico	Constante de Equilibrio de esterificación de ácido fórmico y alcohol etílico	K ₁ K ₂ K ₃	Ecuación de Arrhenius $\ln k(T) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$
				Temperatura del proceso	T ₁ = 32 °C T ₂ = 40 °C T ₃ = 50 °C	Medición de observación directa.
b. ¿Cómo son los flujos de los reactantes debido a la geometría de sus dosificadores en el modelo matemático de obtención de formiato de etilo en un reactor semicontinuo de geometría esférica?	b. Determinar los flujos de los reactantes debido a la geometría de sus dosificadores de alimentación en el proceso de obtención del formiato de etilo	Los flujos de los reactantes en el modelo matemático del proceso de obtención del formiato de etilo son variables, debido a la geometría de sus dosificadores de alimentación por acción de la gravedad en el reactor semicontinuo de geometría esférica.	X ₂ = Variación del flujo	Volumen del reactante A alimentado al reactor	V _{A1} = 30 ml V _{A2} = 60 ml V _{A3} = 90 ml V _{A4} = 120 ml	Medición de observación directa.
				Volumen del reactante B alimentado al reactor	V _{B1} = V _{B2} = V _{B3} = V _{B4} =	Medición de observación directa.
				Tiempo de Alimentación	t ₁ = t ₂ = t ₃ = t ₄ =	Medición de observación directa.
				Variación de caudal A alimentado al reactor	Q _{A1} = Q _{A2} = Q _{A3} = Q _{A4} =	$Q = \frac{V}{t}$
				Variación de caudal B alimentado al reactor	Q _{B1} = Q _{B2} = Q _{B3} = Q _{B4} =	$Q = \frac{V}{t}$

- Otros anexos necesarios para respaldo de la investigación.

TABLA A.1

RESULTADOS EN POLYMATH PARA EL SISTEMA SEMICONTINUO A 30°C

t	CA	CB	CR	CS	h3	h1	h2	Qs2	Qs1	rA	rB	rR	rS	V2	V1	V3	XA
1.00 E-05	0.00 E+00	1.70 E+01	0.00 E+00	8.75 E-02	1.47 E-02	1.18 E-01	1.06 E-01	2.21 E-04	9.88 E-05	0.00 E+00	0.00 E+00	0.00 E+00	0.00 E+00	1.58 E-04	1.15 E-05	3.02 E-02	0.00 E+00
3.39 E+01	1.79 E+00	1.55 E+01	9.76 E-02	1.63 E-01	1.58 E-02	1.17 E-01	1.02 E-01	2.01 E-04	9.78 E-05	- 5.49 E-03	- 5.49 E-03	5.49 E-03	5.49 E-03	3.49 E-03	7.17 E-03	4.07 E-02	9.48 E-02
4.65 E+01	2.20 E+00	1.51 E+01	1.63 E-01	2.22 E-01	1.62 E-02	1.17 E-01	1.01 E-01	1.95 E-04	9.74 E-05	- 6.58 E-03	- 6.58 E-03	6.58 E-03	6.58 E-03	4.72 E-03	9.66 E-03	4.44 E-02	1.00 E-01
6.20 E+01	2.60 E+00	1.47 E+01	2.52 E-01	3.06 E-01	1.66 E-02	1.16 E-01	9.94 E-02	1.87 E-04	9.69 E-05	- 7.53 E-03	- 7.53 E-03	7.53 E-03	7.53 E-03	6.22 E-03	1.26 E-02	4.88 E-02	1.12 E-01

8.07 E+01	2.98 E+00	1.42 E+01	3.70 E-01	4.19 E-01	1.71 E-02	1.16 E-01	9.76 E-02	1.78 E-04	9.64 E-05	- 8.33 E-03	- 8.33 E-03	8.33 E-03	8.33 E-03	8.04 E-03	1.60 E-02	5.40 E-02	1.28 E-01
1.04 E+02	3.32 E+00	1.37 E+01	5.20 E-01	5.64 E-01	1.77 E-02	1.15 E-01	9.55 E-02	1.68 E-04	9.57 E-05	- 8.93 E-03	- 8.93 E-03	8.93 E-03	8.93 E-03	1.02 E-02	1.99 E-02	6.02 E-02	1.49 E-01
1.16 E+02	3.47 E+00	1.34 E+01	6.02 E-01	6.44 E-01	1.80 E-02	1.15 E-01	9.44 E-02	1.64 E-04	9.53 E-05	- 9.14 E-03	- 9.14 E-03	9.14 E-03	9.14 E-03	1.14 E-02	2.20 E-02	6.34 E-02	1.60 E-01
1.28 E+02	3.60 E+00	1.32 E+01	6.84 E-01	7.24 E-01	1.83 E-02	1.15 E-01	9.33 E-02	1.59 E-04	9.49 E-05	- 9.29 E-03	- 9.29 E-03	9.29 E-03	9.29 E-03	1.26 E-02	2.39 E-02	6.65 E-02	1.71 E-01
1.40 E+02	3.71 E+00	1.30 E+01	7.66 E-01	8.04 E-01	1.86 E-02	1.14 E-01	9.23 E-02	1.54 E-04	9.46 E-05	- 9.39 E-03	- 9.39 E-03	9.39 E-03	9.39 E-03	1.37 E-02	2.58 E-02	6.96 E-02	1.82 E-01
1.65 E+02	3.90 E+00	1.25 E+01	9.29 E-01	9.64 E-01	1.91 E-02	1.14 E-01	9.03 E-02	1.46 E-04	9.39 E-05	- 9.48 E-03	- 9.48 E-03	9.48 E-03	9.48 E-03	1.61 E-02	2.94 E-02	7.55 E-02	2.02 E-01

1.77 E+02	3.98 E+00	1.23 E+01	1.01 E+00	1.04 E+00	1.93 E-02	1.13 E-01	8.94 E-02	1.42 E-04	9.35 E-05	- 9.49 E-03	- 9.49 E-03	9.49 E-03	9.49 E-03	1.72 E-02	3.12 E-02	7.84 E-02	2.12 E-01
1.90 E+02	4.05 E+00	1.21 E+01	1.09 E+00	1.12 E+00	1.96 E-02	1.13 E-01	8.85 E-02	1.39 E-04	9.31 E-05	- 9.47 E-03	- 9.47 E-03	9.47 E-03	9.47 E-03	1.84 E-02	3.29 E-02	8.12 E-02	2.21 E-01
2.02 E+02	4.11 E+00	1.20 E+01	1.17 E+00	1.20 E+00	1.98 E-02	1.12 E-01	8.76 E-02	1.35 E-04	9.28 E-05	- 9.44 E-03	- 9.44 E-03	9.44 E-03	9.44 E-03	1.95 E-02	3.45 E-02	8.40 E-02	2.30 E-01
2.27 E+02	4.22 E+00	1.16 E+01	1.32 E+00	1.35 E+00	2.03 E-02	1.12 E-01	8.59 E-02	1.28 E-04	9.21 E-05	- 9.33 E-03	- 9.33 E-03	9.33 E-03	9.33 E-03	2.18 E-02	3.76 E-02	8.94 E-02	2.47 E-01
2.39 E+02	4.26 E+00	1.15 E+01	1.39 E+00	1.42 E+00	2.05 E-02	1.11 E-01	8.50 E-02	1.25 E-04	9.17 E-05	- 9.26 E-03	- 9.26 E-03	9.26 E-03	9.26 E-03	2.29 E-02	3.91 E-02	9.20 E-02	2.55 E-01
2.51 E+02	4.31 E+00	1.13 E+01	1.46 E+00	1.49 E+00	2.07 E-02	1.11 E-01	8.42 E-02	1.22 E-04	9.14 E-05	- 9.17 E-03	- 9.17 E-03	9.17 E-03	9.17 E-03	2.40 E-02	4.06 E-02	9.46 E-02	2.63 E-01

2.64 E+02	4.34 E+00	1.11 E+01	1.54 E+00	1.56 E+00	2.09 E-02	1.11 E-01	8.34 E-02	1.20 E-04	9.10 E-05	- 9.08 E-03	- 9.08 E-03	9.08 E-03	9.08 E-03	2.52 E-02	4.20 E-02	9.71 E-02	2.70 E-01
2.88 E+02	4.41 E+00	1.09 E+01	1.68 E+00	1.70 E+00	2.13 E-02	1.10 E-01	8.19 E-02	1.14 E-04	9.03 E-05	- 8.89 E-03	- 8.89 E-03	8.89 E-03	8.89 E-03	2.74 E-02	4.47 E-02	1.02 E-01	2.84 E-01
3.01 E+02	4.44 E+00	1.07 E+01	1.74 E+00	1.77 E+00	2.15 E-02	1.10 E-01	8.12 E-02	1.12 E-04	9.00 E-05	- 8.78 E-03	- 8.78 E-03	8.78 E-03	8.78 E-03	2.85 E-02	4.60 E-02	1.04 E-01	2.91 E-01
3.13 E+02	4.47 E+00	1.06 E+01	1.81 E+00	1.83 E+00	2.17 E-02	1.09 E-01	8.05 E-02	1.09 E-04	8.96 E-05	- 8.68 E-03	- 8.68 E-03	8.68 E-03	8.68 E-03	2.96 E-02	4.72 E-02	1.07 E-01	2.98 E-01
3.25 E+02	4.50 E+00	1.04 E+01	1.87 E+00	1.90 E+00	2.19 E-02	1.09 E-01	7.98 E-02	1.07 E-04	8.93 E-05	- 8.57 E-03	- 8.57 E-03	8.57 E-03	8.57 E-03	3.07 E-02	4.85 E-02	1.09 E-01	3.04 E-01
3.50 E+02	4.55 E+00	1.02 E+01	2.00 E+00	2.02 E+00	2.23 E-02	1.08 E-01	7.84 E-02	1.02 E-04	8.86 E-05	- 8.34 E-03	- 8.34 E-03	8.34 E-03	8.34 E-03	3.29 E-02	5.08 E-02	1.14 E-01	3.15 E-01

3.62 E+02	4.57 E+00	1.01 E+01	2.06 E+00	2.08 E+00	2.25 E-02	1.08 E-01	7.77 E-02	1.00 E-04	8.83 E-05	- 8.22 E-03	- 8.22 E-03	8.22 E-03	8.22 E-03	3.40 E-02	5.20 E-02	1.16 E-01	3.21 E-01
3.74 E+02	4.60 E+00	9.94 E+00	2.12 E+00	2.14 E+00	2.26 E-02	1.07 E-01	7.71 E-02	9.83 E-05	8.79 E-05	- 8.11 E-03	- 8.11 E-03	8.11 E-03	8.11 E-03	3.51 E-02	5.31 E-02	1.18 E-01	3.26 E-01
3.87 E+02	4.62 E+00	9.83 E+00	2.18 E+00	2.20 E+00	2.28 E-02	1.07 E-01	7.64 E-02	9.64 E-05	8.76 E-05	- 7.99 E-03	- 7.99 E-03	7.99 E-03	7.99 E-03	3.62 E-02	5.42 E-02	1.20 E-01	3.31 E-01
4.11 E+02	4.66 E+00	9.60 E+00	2.29 E+00	2.31 E+00	2.31 E-02	1.06 E-01	7.52 E-02	9.28 E-05	8.69 E-05	- 7.76 E-03	- 7.76 E-03	7.76 E-03	7.76 E-03	3.83 E-02	5.62 E-02	1.25 E-01	3.41 E-01
4.24 E+02	4.68 E+00	9.49 E+00	2.34 E+00	2.36 E+00	2.33 E-02	1.06 E-01	7.46 E-02	9.10 E-05	8.66 E-05	- 7.64 E-03	- 7.64 E-03	7.64 E-03	7.64 E-03	3.94 E-02	5.72 E-02	1.27 E-01	3.46 E-01
4.36 E+02	4.69 E+00	9.39 E+00	2.40 E+00	2.42 E+00	2.34 E-02	1.06 E-01	7.40 E-02	8.93 E-05	8.63 E-05	- 7.53 E-03	- 7.53 E-03	7.53 E-03	7.53 E-03	4.04 E-02	5.82 E-02	1.29 E-01	3.50 E-01

4.48 E+02	4.71 E+00	9.28 E+00	2.45 E+00	2.47 E+00	2.36 E-02	1.05 E-01	7.34 E-02	8.77 E-05	8.59 E-05	- 7.41 E-03	- 7.41 E-03	7.41 E-03	7.41 E-03	4.15 E-02	5.92 E-02	1.31 E-01	3.54 E-01
4.73 E+02	4.75 E+00	9.08 E+00	2.55 E+00	2.57 E+00	2.39 E-02	1.04 E-01	7.23 E-02	8.47 E-05	8.53 E-05	- 7.19 E-03	- 7.19 E-03	7.19 E-03	7.19 E-03	4.36 E-02	6.10 E-02	1.35 E-01	3.62 E-01
4.85 E+02	4.76 E+00	8.99 E+00	2.60 E+00	2.62 E+00	2.40 E-02	1.04 E-01	7.18 E-02	8.32 E-05	8.50 E-05	- 7.07 E-03	- 7.07 E-03	7.07 E-03	7.07 E-03	4.47 E-02	6.19 E-02	1.37 E-01	3.66 E-01
4.98 E+02	4.78 E+00	8.89 E+00	2.64 E+00	2.66 E+00	2.42 E-02	1.04 E-01	7.12 E-02	8.18 E-05	8.46 E-05	- 6.96 E-03	- 6.96 E-03	6.96 E-03	6.96 E-03	4.57 E-02	6.27 E-02	1.38 E-01	3.70 E-01
5.10 E+02	4.80 E+00	8.80 E+00	2.69 E+00	2.71 E+00	2.43 E-02	1.03 E-01	7.07 E-02	8.04 E-05	8.43 E-05	- 6.85 E-03	- 6.85 E-03	6.85 E-03	6.85 E-03	4.67 E-02	6.36 E-02	1.40 E-01	3.73 E-01
5.35 E+02	4.83 E+00	8.62 E+00	2.78 E+00	2.80 E+00	2.46 E-02	1.03 E-01	6.97 E-02	7.78 E-05	8.37 E-05	- 6.64 E-03	- 6.64 E-03	6.64 E-03	6.64 E-03	4.88 E-02	6.52 E-02	1.44 E-01	3.80 E-01

5.47 E+02	4.84 E+00	8.54 E+00	2.82 E+00	2.84 E+00	2.48 E-02	1.02 E-01	6.92 E-02	7.66 E-05	8.33 E-05	- 6.54 E-03	- 6.54 E-03	6.54 E-03	6.54 E-03	4.98 E-02	6.60 E-02	1.46 E-01	3.83 E-01
5.59 E+02	4.86 E+00	8.45 E+00	2.86 E+00	2.88 E+00	2.49 E-02	1.02 E-01	6.87 E-02	7.54 E-05	8.30 E-05	- 6.43 E-03	- 6.43 E-03	6.43 E-03	6.43 E-03	5.09 E-02	6.67 E-02	1.48 E-01	3.86 E-01
5.72 E+02	4.88 E+00	8.37 E+00	2.90 E+00	2.92 E+00	2.50 E-02	1.01 E-01	6.82 E-02	7.42 E-05	8.27 E-05	- 6.33 E-03	- 6.33 E-03	6.33 E-03	6.33 E-03	5.19 E-02	6.75 E-02	1.49 E-01	3.89 E-01
5.96 E+02	4.91 E+00	8.21 E+00	2.98 E+00	3.00 E+00	2.53 E-02	1.01 E-01	6.72 E-02	7.20 E-05	8.21 E-05	- 6.13 E-03	- 6.13 E-03	6.13 E-03	6.13 E-03	5.39 E-02	6.89 E-02	1.53 E-01	3.95 E-01
6.08 E+02	4.92 E+00	8.13 E+00	3.02 E+00	3.04 E+00	2.54 E-02	1.00 E-01	6.68 E-02	7.10 E-05	8.18 E-05	- 6.03 E-03	- 6.03 E-03	6.03 E-03	6.03 E-03	5.49 E-02	6.96 E-02	1.55 E-01	3.97 E-01
6.21 E+02	4.94 E+00	8.05 E+00	3.06 E+00	3.07 E+00	2.55 E-02	9.98 E-02	6.63 E-02	7.00 E-05	8.15 E-05	- 5.94 E-03	- 5.94 E-03	5.94 E-03	5.94 E-03	5.59 E-02	7.03 E-02	1.56 E-01	4.00 E-01

6.33 E+02	4.95 E+00	7.98 E+00	3.09 E+00	3.11 E+00	2.57 E-02	9.94 E-02	6.58 E-02	6.90 E-05	8.11 E-05	- 5.84 E-03	- 5.84 E-03	5.84 E-03	5.84 E-03	5.69 E-02	7.09 E-02	1.58 E-01	4.02 E-01
6.58 E+02	4.98 E+00	7.84 E+00	3.16 E+00	3.18 E+00	2.59 E-02	9.86 E-02	6.50 E-02	6.71 E-05	8.05 E-05	- 5.66 E-03	- 5.66 E-03	5.66 E-03	5.66 E-03	5.89 E-02	7.22 E-02	1.61 E-01	4.07 E-01
6.70 E+02	5.00 E+00	7.77 E+00	3.20 E+00	3.21 E+00	2.60 E-02	9.82 E-02	6.45 E-02	6.62 E-05	8.02 E-05	- 5.57 E-03	- 5.57 E-03	5.57 E-03	5.57 E-03	5.99 E-02	7.28 E-02	1.63 E-01	4.09 E-01
6.82 E+02	5.02 E+00	7.70 E+00	3.23 E+00	3.25 E+00	2.61 E-02	9.78 E-02	6.41 E-02	6.53 E-05	7.99 E-05	- 5.48 E-03	- 5.48 E-03	5.48 E-03	5.48 E-03	6.09 E-02	7.34 E-02	1.64 E-01	4.11 E-01
6.95 E+02	5.03 E+00	7.63 E+00	3.26 E+00	3.28 E+00	2.63 E-02	9.74 E-02	6.37 E-02	6.44 E-05	7.96 E-05	- 5.40 E-03	- 5.40 E-03	5.40 E-03	5.40 E-03	6.19 E-02	7.40 E-02	1.66 E-01	4.13 E-01
7.19 E+02	5.06 E+00	7.50 E+00	3.32 E+00	3.34 E+00	2.65 E-02	9.66 E-02	6.28 E-02	6.28 E-05	7.90 E-05	- 5.23 E-03	- 5.23 E-03	5.23 E-03	5.23 E-03	6.38 E-02	7.52 E-02	1.69 E-01	4.17 E-01

7.32 E+02	5.08 E+00	7.44 E+00	3.35 E+00	3.37 E+00	2.66 E-02	9.61 E-02	6.24 E-02	6.20 E-05	7.87 E-05	- 5.15 E-03	- 5.15 E-03	5.15 E-03	5.15 E-03	6.48 E-02	7.57 E-02	1.71 E-01	4.19 E-01
7.44 E+02	5.09 E+00	7.37 E+00	3.38 E+00	3.40 E+00	2.67 E-02	9.57 E-02	6.20 E-02	6.12 E-05	7.84 E-05	- 5.07 E-03	- 5.07 E-03	5.07 E-03	5.07 E-03	6.58 E-02	7.63 E-02	1.72 E-01	4.20 E-01
7.56 E+02	5.11 E+00	7.31 E+00	3.41 E+00	3.43 E+00	2.68 E-02	9.53 E-02	6.16 E-02	6.05 E-05	7.81 E-05	- 4.99 E-03	- 4.99 E-03	4.99 E-03	4.99 E-03	6.67 E-02	7.68 E-02	1.74 E-01	4.22 E-01
7.81 E+02	5.14 E+00	7.20 E+00	3.47 E+00	3.48 E+00	2.70 E-02	9.45 E-02	6.09 E-02	5.91 E-05	7.75 E-05	- 4.84 E-03	- 4.84 E-03	4.84 E-03	4.84 E-03	6.87 E-02	7.78 E-02	1.76 E-01	4.25 E-01
7.93 E+02	5.16 E+00	7.14 E+00	3.49 E+00	3.51 E+00	2.71 E-02	9.41 E-02	6.05 E-02	5.84 E-05	7.72 E-05	- 4.77 E-03	- 4.77 E-03	4.77 E-03	4.77 E-03	6.96 E-02	7.83 E-02	1.78 E-01	4.27 E-01
8.05 E+02	5.17 E+00	7.08 E+00	3.52 E+00	3.53 E+00	2.73 E-02	9.36 E-02	6.01 E-02	5.77 E-05	7.69 E-05	- 4.70 E-03	- 4.70 E-03	4.70 E-03	4.70 E-03	7.06 E-02	7.88 E-02	1.79 E-01	4.28 E-01

8.18 E+02	5.19 E+00	7.03 E+00	3.54 E+00	3.56 E+00	2.74 E-02	9.32 E-02	5.97 E-02	5.71 E-05	7.66 E-05	- 4.62 E-03	- 4.62 E-03	4.62 E-03	4.62 E-03	7.15 E-02	7.93 E-02	1.81 E-01	4.29 E-01
8.42 E+02	5.22 E+00	6.92 E+00	3.59 E+00	3.60 E+00	2.76 E-02	9.24 E-02	5.90 E-02	5.59 E-05	7.60 E-05	- 4.49 E-03	- 4.49 E-03	4.49 E-03	4.49 E-03	7.34 E-02	8.02 E-02	1.84 E-01	4.32 E-01
8.55 E+02	5.23 E+00	6.87 E+00	3.61 E+00	3.63 E+00	2.77 E-02	9.19 E-02	5.86 E-02	5.53 E-05	7.57 E-05	- 4.42 E-03	- 4.42 E-03	4.42 E-03	4.42 E-03	7.43 E-02	8.06 E-02	1.85 E-01	4.33 E-01
8.67 E+02	5.25 E+00	6.82 E+00	3.64 E+00	3.65 E+00	2.78 E-02	9.15 E-02	5.83 E-02	5.47 E-05	7.54 E-05	- 4.36 E-03	- 4.36 E-03	4.36 E-03	4.36 E-03	7.52 E-02	8.11 E-02	1.86 E-01	4.34 E-01
8.79 E+02	5.27 E+00	6.77 E+00	3.66 E+00	3.67 E+00	2.79 E-02	9.10 E-02	5.79 E-02	5.41 E-05	7.52 E-05	- 4.29 E-03	- 4.29 E-03	4.29 E-03	4.29 E-03	7.62 E-02	8.15 E-02	1.88 E-01	4.35 E-01
9.04 E+02	5.30 E+00	6.67 E+00	3.70 E+00	3.71 E+00	2.81 E-02	9.02 E-02	5.72 E-02	5.30 E-05	7.46 E-05	- 4.17 E-03	- 4.17 E-03	4.17 E-03	4.17 E-03	7.80 E-02	8.23 E-02	1.90 E-01	4.38 E-01

9.16 E+02	5.31 E+00	6.62 E+00	3.72 E+00	3.73 E+00	2.82 E-02	8.97 E-02	5.69 E-02	5.25 E-05	7.43 E-05	- 4.11 E-03	- 4.11 E-03	4.11 E-03	4.11 E-03	7.89 E-02	8.27 E-02	1.92 E-01	4.39 E-01
9.29 E+02	5.33 E+00	6.57 E+00	3.74 E+00	3.75 E+00	2.83 E-02	8.93 E-02	5.65 E-02	5.20 E-05	7.40 E-05	- 4.05 E-03	- 4.05 E-03	4.05 E-03	4.05 E-03	7.98 E-02	8.31 E-02	1.93 E-01	4.40 E-01
9.41 E+02	5.34 E+00	6.53 E+00	3.76 E+00	3.77 E+00	2.83 E-02	8.88 E-02	5.62 E-02	5.15 E-05	7.37 E-05	- 3.99 E-03	- 3.99 E-03	3.99 E-03	3.99 E-03	8.08 E-02	8.35 E-02	1.94 E-01	4.41 E-01
9.66 E+02	5.38 E+00	6.44 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	2.85 E-02	8.79 E-02	5.55 E-02	5.06 E-05	7.32 E-05	- 3.88 E-03	- 3.88 E-03	3.88 E-03	3.88 E-03	8.26 E-02	8.42 E-02	1.97 E-01	4.42 E-01
9.78 E+02	5.39 E+00	6.40 E+00	3.82 E+00	3.83 E+00	2.86 E-02	8.74 E-02	5.52 E-02	5.01 E-05	7.29 E-05	- 3.82 E-03	- 3.82 E-03	3.82 E-03	3.82 E-03	8.35 E-02	8.46 E-02	1.98 E-01	4.43 E-01
9.90 E+02	5.41 E+00	6.35 E+00	3.83 E+00	3.85 E+00	2.87 E-02	8.70 E-02	5.49 E-02	4.97 E-05	7.26 E-05	- 3.77 E-03	- 3.77 E-03	3.77 E-03	3.77 E-03	8.44 E-02	8.49 E-02	1.99 E-01	4.44 E-01

1.00 E+03	5.42 E+00	6.31 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	2.88 E-02	8.65 E-02	5.45 E-02	4.92 E-05	7.23 E-05	- 3.72 E-03	- 3.72 E-03	3.72 E-03	3.72 E-03	8.52 E-02	8.52 E-02	2.00 E-01	4.45 E-01
1.03 E+03	5.46 E+00	6.23 E+00	3.89 E+00	3.90 E+00	2.90 E-02	8.56 E-02	5.39 E-02	4.84 E-05	7.18 E-05	- 3.62 E-03	- 3.62 E-03	3.62 E-03	3.62 E-03	8.70 E-02	8.59 E-02	2.03 E-01	4.46 E-01
1.04 E+03	5.47 E+00	6.19 E+00	3.90 E+00	3.91 E+00	2.91 E-02	8.51 E-02	5.36 E-02	4.80 E-05	7.15 E-05	- 3.57 E-03	- 3.57 E-03	3.57 E-03	3.57 E-03	8.79 E-02	8.62 E-02	2.04 E-01	4.47 E-01
1.05 E+03	5.49 E+00	6.15 E+00	3.92 E+00	3.93 E+00	2.92 E-02	8.46 E-02	5.33 E-02	4.76 E-05	7.12 E-05	- 3.52 E-03	- 3.52 E-03	3.52 E-03	3.52 E-03	8.88 E-02	8.65 E-02	2.05 E-01	4.48 E-01
1.06 E+03	5.50 E+00	6.11 E+00	3.93 E+00	3.94 E+00	2.93 E-02	8.41 E-02	5.30 E-02	4.72 E-05	7.10 E-05	- 3.47 E-03	- 3.47 E-03	3.47 E-03	3.47 E-03	8.97 E-02	8.68 E-02	2.07 E-01	4.48 E-01
1.09 E+03	5.53 E+00	6.04 E+00	3.96 E+00	3.97 E+00	2.94 E-02	8.32 E-02	5.23 E-02	4.65 E-05	7.04 E-05	- 3.38 E-03	- 3.38 E-03	3.38 E-03	3.38 E-03	9.14 E-02	8.74 E-02	2.09 E-01	4.50 E-01

1.10 E+03	5.55 E+00	6.00 E+00	3.98 E+00	3.99 E+00	2.95 E-02	8.27 E-02	5.20 E-02	4.61 E-05	7.01 E-05	- 3.34 E-03	- 3.34 E-03	3.34 E-03	3.34 E-03	9.23 E-02	8.77 E-02	2.10 E-01	4.50 E-01
1.11 E+03	5.56 E+00	5.97 E+00	3.99 E+00	4.00 E+00	2.96 E-02	8.22 E-02	5.17 E-02	4.58 E-05	6.99 E-05	- 3.30 E-03	- 3.30 E-03	3.30 E-03	3.30 E-03	9.31 E-02	8.80 E-02	2.11 E-01	4.51 E-01
1.13 E+03	5.58 E+00	5.93 E+00	4.00 E+00	4.01 E+00	2.97 E-02	8.17 E-02	5.14 E-02	4.55 E-05	6.96 E-05	- 3.25 E-03	- 3.25 E-03	3.25 E-03	3.25 E-03	9.40 E-02	8.83 E-02	2.12 E-01	4.52 E-01
1.15 E+03	5.61 E+00	5.86 E+00	4.03 E+00	4.04 E+00	2.98 E-02	8.06 E-02	5.09 E-02	4.48 E-05	6.91 E-05	- 3.17 E-03	- 3.17 E-03	3.17 E-03	3.17 E-03	9.57 E-02	8.88 E-02	2.15 E-01	4.53 E-01
1.16 E+03	5.63 E+00	5.83 E+00	4.04 E+00	4.05 E+00	2.99 E-02	8.01 E-02	5.06 E-02	4.45 E-05	6.88 E-05	- 3.13 E-03	- 3.13 E-03	3.13 E-03	3.13 E-03	9.65 E-02	8.91 E-02	2.16 E-01	4.53 E-01
1.17 E+03	5.64 E+00	5.80 E+00	4.05 E+00	4.07 E+00	3.00 E-02	7.96 E-02	5.03 E-02	4.42 E-05	6.85 E-05	- 3.09 E-03	- 3.09 E-03	3.09 E-03	3.09 E-03	9.74 E-02	8.93 E-02	2.17 E-01	4.54 E-01

1.19 E+03	5.66 E+00	5.77 E+00	4.07 E+00	4.08 E+00	3.01 E-02	7.91 E-02	5.00 E-02	4.39 E-05	6.83 E-05	- 3.05 E-03	- 3.05 E-03	3.05 E-03	3.05 E-03	9.82 E-02	8.96 E-02	2.18 E-01	4.54 E-01
1.21 E+03	5.69 E+00	5.70 E+00	4.09 E+00	4.10 E+00	3.03 E-02	7.80 E-02	4.94 E-02	4.33 E-05	6.78 E-05	- 2.98 E-03	- 2.98 E-03	2.98 E-03	2.98 E-03	9.99 E-02	9.01 E-02	2.20 E-01	4.55 E-01
1.22 E+03	5.70 E+00	5.67 E+00	4.10 E+00	4.11 E+00	3.03 E-02	7.75 E-02	4.91 E-02	4.30 E-05	6.75 E-05	- 2.94 E-03	- 2.94 E-03	2.94 E-03	2.94 E-03	1.01 E-01	9.03 E-02	2.21 E-01	4.55 E-01
1.24 E+03	5.72 E+00	5.64 E+00	4.11 E+00	4.12 E+00	3.04 E-02	7.69 E-02	4.89 E-02	4.28 E-05	6.72 E-05	- 2.91 E-03	- 2.91 E-03	2.91 E-03	2.91 E-03	1.02 E-01	9.05 E-02	2.22 E-01	4.56 E-01
1.25 E+03	5.73 E+00	5.61 E+00	4.12 E+00	4.13 E+00	3.05 E-02	7.64 E-02	4.86 E-02	4.25 E-05	6.70 E-05	- 2.87 E-03	- 2.87 E-03	2.87 E-03	2.87 E-03	1.02 E-01	9.07 E-02	2.23 E-01	4.56 E-01
1.27 E+03	5.76 E+00	5.56 E+00	4.14 E+00	4.15 E+00	3.06 E-02	7.52 E-02	4.80 E-02	4.20 E-05	6.65 E-05	- 2.81 E-03	- 2.81 E-03	2.81 E-03	2.81 E-03	1.04 E-01	9.12 E-02	2.25 E-01	4.57 E-01

1.29 E+03	5.78 E+00	5.53 E+00	4.15 E+00	4.16 E+00	3.07 E-02	7.47 E-02	4.78 E-02	4.17 E-05	6.62 E-05	- 2.77 E-03	- 2.77 E-03	2.77 E-03	2.77 E-03	1.05 E-01	9.14 E-02	2.26 E-01	4.58 E-01
1.30 E+03	5.79 E+00	5.50 E+00	4.16 E+00	4.17 E+00	3.08 E-02	7.41 E-02	4.75 E-02	4.15 E-05	6.60 E-05	- 2.74 E-03	- 2.74 E-03	2.74 E-03	2.74 E-03	1.06 E-01	9.16 E-02	2.27 E-01	4.58 E-01
1.31 E+03	5.81 E+00	5.47 E+00	4.17 E+00	4.18 E+00	3.09 E-02	7.35 E-02	4.72 E-02	4.13 E-05	6.57 E-05	- 2.71 E-03	- 2.71 E-03	2.71 E-03	2.71 E-03	1.06 E-01	9.18 E-02	2.28 E-01	4.58 E-01
1.33 E+03	5.84 E+00	5.42 E+00	4.19 E+00	4.20 E+00	3.10 E-02	7.23 E-02	4.67 E-02	4.08 E-05	6.52 E-05	- 2.65 E-03	- 2.65 E-03	2.65 E-03	2.65 E-03	1.08 E-01	9.22 E-02	2.30 E-01	4.59 E-01
1.35 E+03	5.85 E+00	5.39 E+00	4.20 E+00	4.21 E+00	3.11 E-02	7.17 E-02	4.64 E-02	4.06 E-05	6.50 E-05	- 2.62 E-03	- 2.62 E-03	2.62 E-03	2.62 E-03	1.09 E-01	9.24 E-02	2.31 E-01	4.59 E-01
1.36 E+03	5.86 E+00	5.37 E+00	4.21 E+00	4.22 E+00	3.12 E-02	7.11 E-02	4.61 E-02	4.04 E-05	6.47 E-05	- 2.59 E-03	- 2.59 E-03	2.59 E-03	2.59 E-03	1.10 E-01	9.26 E-02	2.32 E-01	4.60 E-01

1.37 E+03	5.88 E+00	5.34 E+00	4.21 E+00	4.22 E+00	3.12 E-02	7.05 E-02	4.59 E-02	4.02 E-05	6.45 E-05	- 2.56 E-03	- 2.56 E-03	2.56 E-03	2.56 E-03	1.10 E-01	9.27 E-02	2.33 E-01	4.60 E-01
1.40 E+03	5.91 E+00	5.29 E+00	4.23 E+00	4.24 E+00	3.14 E-02	6.92 E-02	4.54 E-02	3.98 E-05	6.40 E-05	- 2.51 E-03	- 2.51 E-03	2.51 E-03	2.51 E-03	1.12 E-01	9.31 E-02	2.35 E-01	4.61 E-01
1.41 E+03	5.92 E+00	5.27 E+00	4.24 E+00	4.25 E+00	3.15 E-02	6.85 E-02	4.51 E-02	3.96 E-05	6.37 E-05	- 2.48 E-03	- 2.48 E-03	2.48 E-03	2.48 E-03	1.13 E-01	9.33 E-02	2.36 E-01	4.61 E-01
1.42 E+03	5.93 E+00	5.25 E+00	4.25 E+00	4.26 E+00	3.15 E-02	6.79 E-02	4.48 E-02	3.94 E-05	6.35 E-05	- 2.45 E-03	- 2.45 E-03	2.45 E-03	2.45 E-03	1.14 E-01	9.34 E-02	2.37 E-01	4.61 E-01
1.43 E+03	5.95 E+00	5.22 E+00	4.25 E+00	4.26 E+00	3.16 E-02	6.72 E-02	4.46 E-02	3.92 E-05	6.32 E-05	- 2.43 E-03	- 2.43 E-03	2.43 E-03	2.43 E-03	1.14 E-01	9.36 E-02	2.38 E-01	4.62 E-01
1.46 E+03	5.98 E+00	5.18 E+00	4.27 E+00	4.28 E+00	3.17 E-02	6.58 E-02	4.41 E-02	3.89 E-05	6.28 E-05	- 2.38 E-03	- 2.38 E-03	2.38 E-03	2.38 E-03	1.16 E-01	9.39 E-02	2.40 E-01	4.62 E-01

1.47 E+03	5.99 E+00	5.16 E+00	4.28 E+00	4.28 E+00	3.18 E-02	6.51 E-02	4.38 E-02	3.87 E-05	6.25 E-05	- 2.35 E-03	- 2.35 E-03	2.35 E-03	2.35 E-03	1.17 E-01	9.40 E-02	2.41 E-01	4.62 E-01
1.48 E+03	6.00 E+00	5.13 E+00	4.28 E+00	4.29 E+00	3.19 E-02	6.44 E-02	4.36 E-02	3.85 E-05	6.23 E-05	- 2.33 E-03	- 2.33 E-03	2.33 E-03	2.33 E-03	1.18 E-01	9.42 E-02	2.42 E-01	4.63 E-01
1.50 E+03	6.02 E+00	5.11 E+00	4.29 E+00	4.30 E+00	3.20 E-02	6.37 E-02	4.33 E-02	3.84 E-05	6.20 E-05	- 2.31 E-03	- 2.31 E-03	2.31 E-03	2.31 E-03	1.18 E-01	9.43 E-02	2.43 E-01	4.63 E-01
1.52 E+03	6.04 E+00	5.07 E+00	4.30 E+00	4.31 E+00	3.21 E-02	6.22 E-02	4.28 E-02	3.80 E-05	6.16 E-05	- 2.26 E-03	- 2.26 E-03	2.26 E-03	2.26 E-03	1.20 E-01	9.46 E-02	2.44 E-01	4.64 E-01
1.53 E+03	6.06 E+00	5.05 E+00	4.31 E+00	4.32 E+00	3.22 E-02	6.14 E-02	4.26 E-02	3.79 E-05	6.13 E-05	- 2.24 E-03	- 2.24 E-03	2.24 E-03	2.24 E-03	1.21 E-01	9.47 E-02	2.45 E-01	4.64 E-01
1.54 E+03	6.06 E+00	5.04 E+00	4.31 E+00	4.32 E+00	3.22 E-02	6.09 E-02	4.24 E-02	3.78 E-05	6.12 E-05	- 2.22 E-03	- 2.22 E-03	2.22 E-03	2.22 E-03	1.21 E-01	9.48 E-02	2.46 E-01	4.64 E-01

TABLA A.2

RESULTADOS EN POLYMATH PARA EL SISTEMA SEMICONTINUO A 45°C

t	C _A	C _B	C _R	C _S	h ₃	h ₁	h ₂	Q _{S2}	Q _{S1}	r _A	r _B	r _R	r _S	V ₂	V ₁	V ₃	X _A
1.00 E-05	0.00 E+00	1.70 E+01	0.00 E+00	8.75 E-02	1.47 E-02	1.18 E-01	1.06 E-01	1.77 E-04	1.47 E-04	0.00 E+00	0.00 E+00	0.00 E+00	0.00 E+00	3.42 E-06	- 1.74 E-03	2.83 E-02	0.00 E+00
3.17 E+01	2.38 E+00	1.47 E+01	3.18 E-01	3.83 E-01	1.58 E-02	1.17 E-01	1.03 E-01	1.77 E-04	1.38 E-04	- 1.82 E-02	- 1.82 E-02	1.82 E-02	1.82 E-02	4.51 E-03	3.87 E-03	3.84 E-02	1.19 E-01
5.33 E+01	3.10 E+00	1.36 E+01	6.76 E-01	7.31 E-01	1.64 E-02	1.16 E-01	1.01 E-01	1.77 E-04	1.32 E-04	- 2.17 E-02	- 2.17 E-02	2.17 E-02	2.17 E-02	7.41 E-03	7.70 E-03	4.51 E-02	1.80 E-01
6.72 E+01	3.37 E+00	1.30 E+01	9.11 E-01	9.61 E-01	1.69 E-02	1.16 E-01	9.97 E-02	1.78 E-04	1.28 E-04	- 2.23 E-02	- 2.23 E-02	2.23 E-02	2.23 E-02	9.21 E-03	1.02 E-02	4.94 E-02	2.13 E-01
8.37 E+01	3.59 E+00	1.23 E+01	1.18 E+00	1.23 E+00	1.73 E-02	1.15 E-01	9.82 E-02	1.78 E-04	1.23 E-04	- 2.23 E-02	- 2.23 E-02	2.23 E-02	2.23 E-02	1.13 E-02	1.31 E-02	5.44 E-02	2.48 E-01
1.04 E+02	3.73 E+00	1.17 E+01	1.48 E+00	1.52 E+00	1.79 E-02	1.14 E-01	9.63 E-02	1.77 E-04	1.18 E-04	- 2.17 E-02	- 2.17 E-02	2.17 E-02	2.17 E-02	1.37 E-02	1.67 E-02	6.04 E-02	2.85 E-01

1.15 E+02	3.78 E+00	1.14 E+01	1.65 E+00	1.69 E+00	1.82 E-02	1.14 E-01	9.52 E-02	1.77 E-04	1.16 E-04	- 2.11 E-02	- 2.11 E-02	2.11 E-02	2.11 E-02	1.51 E-02	1.87 E-02	6.38 E-02	3.04 E-01
1.28 E+02	3.81 E+00	1.11 E+01	1.81 E+00	1.85 E+00	1.85 E-02	1.13 E-01	9.40 E-02	1.77 E-04	1.13 E-04	- 2.04 E-02	- 2.04 E-02	2.04 E-02	2.04 E-02	1.65 E-02	2.10 E-02	6.75 E-02	3.22 E-01
1.53 E+02	3.82 E+00	1.05 E+01	2.11 E+00	2.14 E+00	1.92 E-02	1.13 E-01	9.16 E-02	1.77 E-04	1.07 E-04	- 1.89 E-02	- 1.89 E-02	1.89 E-02	1.89 E-02	1.93 E-02	2.54 E-02	7.47 E-02	3.56 E-01
1.66 E+02	3.81 E+00	1.03 E+01	2.24 E+00	2.27 E+00	1.95 E-02	1.12 E-01	9.05 E-02	1.77 E-04	1.04 E-04	- 1.81 E-02	- 1.81 E-02	1.81 E-02	1.81 E-02	2.06 E-02	2.77 E-02	7.83 E-02	3.70 E-01
1.78 E+02	3.79 E+00	1.01 E+01	2.36 E+00	2.39 E+00	1.98 E-02	1.12 E-01	8.93 E-02	1.77 E-04	1.01 E-04	- 1.73 E-02	- 1.73 E-02	1.73 E-02	1.73 E-02	2.19 E-02	2.99 E-02	8.18 E-02	3.84 E-01
1.91 E+02	3.77 E+00	9.94 E+00	2.48 E+00	2.50 E+00	2.01 E-02	1.11 E-01	8.81 E-02	1.76 E-04	9.86 E-05	- 1.66 E-02	- 1.66 E-02	1.66 E-02	1.66 E-02	2.32 E-02	3.21 E-02	8.53 E-02	3.97 E-01
2.16 E+02	3.70 E+00	9.64 E+00	2.68 E+00	2.70 E+00	2.06 E-02	1.11 E-01	8.58 E-02	1.76 E-04	9.36 E-05	- 1.52 E-02	- 1.52 E-02	1.52 E-02	1.52 E-02	2.56 E-02	3.65 E-02	9.21 E-02	4.20 E-01

2.29 E+02	3.67 E+00	9.50 E+00	2.77 E+00	2.79 E+00	2.09 E-02	1.10 E-01	8.46 E-02	1.75 E-04	9.12 E-05	- 1.46 E-02	- 1.46 E-02	1.46 E-02	1.46 E-02	2.67 E-02	3.88 E-02	9.55 E-02	4.30 E-01
2.42 E+02	3.63 E+00	9.39 E+00	2.85 E+00	2.87 E+00	2.12 E-02	1.10 E-01	8.34 E-02	1.75 E-04	8.88 E-05	- 1.39 E-02	- 1.39 E-02	1.39 E-02	1.39 E-02	2.79 E-02	4.10 E-02	9.88 E-02	4.40 E-01
2.54 E+02	3.59 E+00	9.28 E+00	2.93 E+00	2.95 E+00	2.14 E-02	1.09 E-01	8.22 E-02	1.74 E-04	8.65 E-05	- 1.34 E-02	- 1.34 E-02	1.34 E-02	1.34 E-02	2.90 E-02	4.32 E-02	1.02 E-01	4.49 E-01
2.79 E+02	3.51 E+00	9.10 E+00	3.06 E+00	3.09 E+00	2.19 E-02	1.09 E-01	7.99 E-02	1.74 E-04	8.21 E-05	- 1.23 E-02	- 1.23 E-02	1.23 E-02	1.23 E-02	3.11 E-02	4.76 E-02	1.09 E-01	4.66 E-01
2.92 E+02	3.47 E+00	9.02 E+00	3.13 E+00	3.15 E+00	2.22 E-02	1.08 E-01	7.88 E-02	1.73 E-04	7.99 E-05	- 1.18 E-02	- 1.18 E-02	1.18 E-02	1.18 E-02	3.21 E-02	4.97 E-02	1.12 E-01	4.74 E-01
3.05 E+02	3.43 E+00	8.95 E+00	3.18 E+00	3.20 E+00	2.24 E-02	1.08 E-01	7.76 E-02	1.72 E-04	7.79 E-05	- 1.13 E-02	- 1.13 E-02	1.13 E-02	1.13 E-02	3.31 E-02	5.19 E-02	1.15 E-01	4.81 E-01
3.17 E+02	3.39 E+00	8.89 E+00	3.24 E+00	3.26 E+00	2.27 E-02	1.08 E-01	7.65 E-02	1.72 E-04	7.58 E-05	- 1.08 E-02	- 1.08 E-02	1.08 E-02	1.08 E-02	3.41 E-02	5.41 E-02	1.18 E-01	4.88 E-01

3.42 E+02	3.31 E+00	8.79 E+00	3.33 E+00	3.35 E+00	2.31 E-02	1.07 E-01	7.42 E-02	1.71 E-04	7.20 E-05	- 9.98 E-03	- 9.98 E-03	9.98 E-03	9.98 E-03	3.60 E-02	5.84 E-02	1.24 E-01	5.01 E-01
3.55 E+02	3.27 E+00	8.74 E+00	3.37 E+00	3.39 E+00	2.33 E-02	1.07 E-01	7.30 E-02	1.70 E-04	7.01 E-05	- 9.60 E-03	- 9.60 E-03	9.60 E-03	9.60 E-03	3.69 E-02	6.05 E-02	1.27 E-01	5.07 E-01
3.68 E+02	3.23 E+00	8.70 E+00	3.41 E+00	3.43 E+00	2.35 E-02	1.06 E-01	7.19 E-02	1.69 E-04	6.83 E-05	- 9.23 E-03	- 9.23 E-03	9.23 E-03	9.23 E-03	3.77 E-02	6.27 E-02	1.30 E-01	5.13 E-01
3.80 E+02	3.20 E+00	8.67 E+00	3.45 E+00	3.47 E+00	2.38 E-02	1.06 E-01	7.08 E-02	1.69 E-04	6.65 E-05	- 8.88 E-03	- 8.88 E-03	8.88 E-03	8.88 E-03	3.86 E-02	6.48 E-02	1.33 E-01	5.19 E-01
4.05 E+02	3.12 E+00	8.61 E+00	3.51 E+00	3.53 E+00	2.42 E-02	1.06 E-01	6.85 E-02	1.67 E-04	6.31 E-05	- 8.23 E-03	- 8.23 E-03	8.23 E-03	8.23 E-03	4.02 E-02	6.90 E-02	1.39 E-01	5.30 E-01
4.18 E+02	3.08 E+00	8.59 E+00	3.54 E+00	3.56 E+00	2.44 E-02	1.05 E-01	6.74 E-02	1.66 E-04	6.15 E-05	- 7.93 E-03	- 7.93 E-03	7.93 E-03	7.93 E-03	4.10 E-02	7.12 E-02	1.42 E-01	5.35 E-01
4.31 E+02	3.05 E+00	8.57 E+00	3.57 E+00	3.59 E+00	2.46 E-02	1.05 E-01	6.63 E-02	1.66 E-04	5.99 E-05	- 7.64 E-03	- 7.64 E-03	7.64 E-03	7.64 E-03	4.18 E-02	7.32 E-02	1.45 E-01	5.40 E-01

4.43 E+02	3.01 E+00	8.55 E+00	3.60 E+00	3.61 E+00	2.48 E-02	1.05 E-01	6.52 E-02	1.65 E-04	5.83 E-05	- 7.37 E-03	- 7.37 E-03	7.37 E-03	7.37 E-03	4.25 E-02	7.53 E-02	1.48 E-01	5.44 E-01
4.68 E+02	2.94 E+00	8.52 E+00	3.64 E+00	3.66 E+00	2.52 E-02	1.04 E-01	6.30 E-02	1.63 E-04	5.53 E-05	- 6.86 E-03	- 6.86 E-03	6.86 E-03	6.86 E-03	4.39 E-02	7.95 E-02	1.53 E-01	5.53 E-01
4.81 E+02	2.90 E+00	8.51 E+00	3.66 E+00	3.68 E+00	2.53 E-02	1.04 E-01	6.19 E-02	1.62 E-04	5.39 E-05	- 6.62 E-03	- 6.62 E-03	6.62 E-03	6.62 E-03	4.46 E-02	8.15 E-02	1.56 E-01	5.58 E-01
4.94 E+02	2.87 E+00	8.50 E+00	3.68 E+00	3.70 E+00	2.55 E-02	1.04 E-01	6.08 E-02	1.61 E-04	5.25 E-05	- 6.40 E-03	- 6.40 E-03	6.40 E-03	6.40 E-03	4.53 E-02	8.35 E-02	1.59 E-01	5.62 E-01
5.06 E+02	2.84 E+00	8.50 E+00	3.70 E+00	3.71 E+00	2.57 E-02	1.04 E-01	5.98 E-02	1.60 E-04	5.11 E-05	- 6.18 E-03	- 6.18 E-03	6.18 E-03	6.18 E-03	4.59 E-02	8.56 E-02	1.62 E-01	5.66 E-01
5.31 E+02	2.77 E+00	8.49 E+00	3.73 E+00	3.75 E+00	2.61 E-02	1.03 E-01	5.76 E-02	1.58 E-04	4.85 E-05	- 5.78 E-03	- 5.78 E-03	5.78 E-03	5.78 E-03	4.72 E-02	8.96 E-02	1.67 E-01	5.74 E-01
5.44 E+02	2.74 E+00	8.49 E+00	3.74 E+00	3.76 E+00	2.62 E-02	1.03 E-01	5.66 E-02	1.57 E-04	4.72 E-05	- 5.59 E-03	- 5.59 E-03	5.59 E-03	5.59 E-03	4.78 E-02	9.16 E-02	1.69 E-01	5.77 E-01

5.57 E+02	2.71 E+00	8.49 E+00	3.76 E+00	3.77 E+00	2.64 E-02	1.03 E-01	5.55 E-02	1.56 E-04	4.60 E-05	- 5.41 E-03	- 5.41 E-03	5.41 E-03	5.41 E-03	4.84 E-02	9.35 E-02	1.72 E-01	5.81 E-01
5.69 E+02	2.68 E+00	8.49 E+00	3.77 E+00	3.78 E+00	2.66 E-02	1.02 E-01	5.45 E-02	1.55 E-04	4.48 E-05	- 5.23 E-03	- 5.23 E-03	5.23 E-03	5.23 E-03	4.90 E-02	9.55 E-02	1.74 E-01	5.85 E-01
5.94 E+02	2.62 E+00	8.50 E+00	3.79 E+00	3.80 E+00	2.69 E-02	1.02 E-01	5.24 E-02	1.53 E-04	4.25 E-05	- 4.91 E-03	- 4.91 E-03	4.91 E-03	4.91 E-03	5.01 E-02	9.94 E-02	1.79 E-01	5.91 E-01
6.07 E+02	2.59 E+00	8.50 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	2.70 E-02	1.02 E-01	5.14 E-02	1.52 E-04	4.14 E-05	- 4.75 E-03	- 4.75 E-03	4.75 E-03	4.75 E-03	5.06 E-02	1.01 E-01	1.82 E-01	5.95 E-01
6.20 E+02	2.56 E+00	8.51 E+00	3.81 E+00	3.82 E+00	2.72 E-02	1.02 E-01	5.04 E-02	1.51 E-04	4.04 E-05	- 4.60 E-03	- 4.60 E-03	4.60 E-03	4.60 E-03	5.11 E-02	1.03 E-01	1.84 E-01	5.98 E-01
6.32 E+02	2.53 E+00	8.52 E+00	3.82 E+00	3.83 E+00	2.73 E-02	1.01 E-01	4.94 E-02	1.50 E-04	3.93 E-05	- 4.46 E-03	- 4.46 E-03	4.46 E-03	4.46 E-03	5.16 E-02	1.05 E-01	1.87 E-01	6.01 E-01
6.57 E+02	2.48 E+00	8.53 E+00	3.83 E+00	3.84 E+00	2.76 E-02	1.01 E-01	4.74 E-02	1.47 E-04	3.73 E-05	- 4.19 E-03	- 4.19 E-03	4.19 E-03	4.19 E-03	5.26 E-02	1.09 E-01	1.91 E-01	6.07 E-01

6.70 E+02	2.45 E+00	8.54 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	2.78 E-02	1.01 E-01	4.64 E-02	1.46 E-04	3.63 E-05	- 4.07 E-03	- 4.07 E-03	4.07 E-03	4.07 E-03	5.30 E-02	1.11 E-01	1.94 E-01	6.10 E-01
6.83 E+02	2.43 E+00	8.55 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	2.79 E-02	1.01 E-01	4.55 E-02	1.45 E-04	3.54 E-05	- 3.95 E-03	- 3.95 E-03	3.95 E-03	3.95 E-03	5.35 E-02	1.13 E-01	1.96 E-01	6.13 E-01
6.95 E+02	2.40 E+00	8.56 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	2.81 E-02	1.01 E-01	4.45 E-02	1.44 E-04	3.45 E-05	- 3.83 E-03	- 3.83 E-03	3.83 E-03	3.83 E-03	5.39 E-02	1.14 E-01	1.98 E-01	6.16 E-01
7.21 E+02	2.35 E+00	8.58 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	2.83 E-02	1.00 E-01	4.26 E-02	1.41 E-04	3.27 E-05	- 3.61 E-03	- 3.61 E-03	3.61 E-03	3.61 E-03	5.48 E-02	1.18 E-01	2.03 E-01	6.21 E-01
7.33 E+02	2.33 E+00	8.59 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	2.85 E-02	1.00 E-01	4.17 E-02	1.40 E-04	3.19 E-05	- 3.50 E-03	- 3.50 E-03	3.50 E-03	3.50 E-03	5.52 E-02	1.20 E-01	2.05 E-01	6.24 E-01
7.46 E+02	2.31 E+00	8.61 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	2.86 E-02	9.99 E-02	4.07 E-02	1.39 E-04	3.10 E-05	- 3.40 E-03	- 3.40 E-03	3.40 E-03	3.40 E-03	5.56 E-02	1.21 E-01	2.07 E-01	6.26 E-01
7.58 E+02	2.28 E+00	8.62 E+00	3.86 E+00	3.88 E+00	2.87 E-02	9.97 E-02	3.98 E-02	1.37 E-04	3.02 E-05	- 3.30 E-03	- 3.30 E-03	3.30 E-03	3.30 E-03	5.60 E-02	1.23 E-01	2.09 E-01	6.29 E-01

7.84 E+02	2.24 E+00	8.64 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	2.90 E-02	9.94 E-02	3.80 E-02	1.35 E-04	2.87 E-05	- 3.11 E-03	- 3.11 E-03	3.11 E-03	3.11 E-03	5.67 E-02	1.27 E-01	2.13 E-01	6.34 E-01
7.96 E+02	2.22 E+00	8.66 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	2.91 E-02	9.93 E-02	3.71 E-02	1.33 E-04	2.79 E-05	- 3.02 E-03	- 3.02 E-03	3.02 E-03	3.02 E-03	5.71 E-02	1.28 E-01	2.15 E-01	6.36 E-01
8.09 E+02	2.20 E+00	8.67 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	2.92 E-02	9.91 E-02	3.62 E-02	1.32 E-04	2.72 E-05	- 2.94 E-03	- 2.94 E-03	2.94 E-03	2.94 E-03	5.74 E-02	1.30 E-01	2.17 E-01	6.38 E-01
8.21 E+02	2.17 E+00	8.68 E+00	3.87 E+00	3.89 E+00	2.93 E-02	9.90 E-02	3.53 E-02	1.31 E-04	2.65 E-05	- 2.86 E-03	- 2.86 E-03	2.86 E-03	2.86 E-03	5.78 E-02	1.32 E-01	2.19 E-01	6.40 E-01
8.47 E+02	2.13 E+00	8.71 E+00	3.88 E+00	3.89 E+00	2.96 E-02	9.87 E-02	3.36 E-02	1.28 E-04	2.51 E-05	- 2.70 E-03	- 2.70 E-03	2.70 E-03	2.70 E-03	5.84 E-02	1.35 E-01	2.23 E-01	6.45 E-01
8.59 E+02	2.11 E+00	8.73 E+00	3.88 E+00	3.89 E+00	2.97 E-02	9.86 E-02	3.28 E-02	1.27 E-04	2.45 E-05	- 2.62 E-03	- 2.62 E-03	2.62 E-03	2.62 E-03	5.87 E-02	1.37 E-01	2.25 E-01	6.47 E-01
8.72 E+02	2.10 E+00	8.74 E+00	3.88 E+00	3.89 E+00	2.98 E-02	9.85 E-02	3.19 E-02	1.25 E-04	2.39 E-05	- 2.55 E-03	- 2.55 E-03	2.55 E-03	2.55 E-03	5.90 E-02	1.38 E-01	2.27 E-01	6.49 E-01

8.84 E+02	2.08 E+00	8.75 E+00	3.88 E+00	3.89 E+00	2.99 E-02	9.84 E-02	3.11 E-02	1.24 E-04	2.32 E-05	- 2.48 E-03	- 2.48 E-03	2.48 E-03	2.48 E-03	5.93 E-02	1.40 E-01	2.29 E-01	6.51 E-01
9.10 E+02	2.04 E+00	8.78 E+00	3.88 E+00	3.89 E+00	3.01 E-02	9.81 E-02	2.94 E-02	1.21 E-04	2.20 E-05	- 2.34 E-03	- 2.34 E-03	2.34 E-03	2.34 E-03	5.99 E-02	1.43 E-01	2.33 E-01	6.55 E-01
9.22 E+02	2.02 E+00	8.80 E+00	3.87 E+00	3.89 E+00	3.02 E-02	9.80 E-02	2.86 E-02	1.20 E-04	2.15 E-05	- 2.28 E-03	- 2.28 E-03	2.28 E-03	2.28 E-03	6.02 E-02	1.44 E-01	2.34 E-01	6.57 E-01
9.35 E+02	2.00 E+00	8.81 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.03 E-02	9.79 E-02	2.78 E-02	1.18 E-04	2.09 E-05	- 2.22 E-03	- 2.22 E-03	2.22 E-03	2.22 E-03	6.04 E-02	1.46 E-01	2.36 E-01	6.59 E-01
9.47 E+02	1.99 E+00	8.82 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.04 E-02	9.78 E-02	2.71 E-02	1.17 E-04	2.04 E-05	- 2.16 E-03	- 2.16 E-03	2.16 E-03	2.16 E-03	6.07 E-02	1.47 E-01	2.38 E-01	6.61 E-01
9.73 E+02	1.95 E+00	8.85 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.06 E-02	9.76 E-02	2.55 E-02	1.14 E-04	1.93 E-05	- 2.04 E-03	- 2.04 E-03	2.04 E-03	2.04 E-03	6.12 E-02	1.50 E-01	2.41 E-01	6.64 E-01
9.85 E+02	1.94 E+00	8.87 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.07 E-02	9.75 E-02	2.48 E-02	1.12 E-04	1.88 E-05	- 1.99 E-03	- 1.99 E-03	1.99 E-03	1.99 E-03	6.14 E-02	1.52 E-01	2.43 E-01	6.66 E-01

9.98 E+02	1.92 E+00	8.88 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.08 E-02	9.74 E-02	2.40 E-02	1.11 E-04	1.83 E-05	- 1.93 E-03	- 1.93 E-03	1.93 E-03	1.93 E-03	6.17 E-02	1.53 E-01	2.45 E-01	6.68 E-01
1.01 E+03	1.91 E+00	8.89 E+00	3.87 E+00	3.88 E+00	3.09 E-02	9.73 E-02	2.33 E-02	1.10 E-04	1.79 E-05	- 1.88 E-03	- 1.88 E-03	1.88 E-03	1.88 E-03	6.19 E-02	1.54 E-01	2.46 E-01	6.70 E-01
1.04 E+03	1.88 E+00	8.92 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	3.11 E-02	9.71 E-02	2.18 E-02	1.07 E-04	1.70 E-05	- 1.78 E-03	- 1.78 E-03	1.78 E-03	1.78 E-03	6.23 E-02	1.57 E-01	2.49 E-01	6.73 E-01
1.05 E+03	1.86 E+00	8.93 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	3.12 E-02	9.70 E-02	2.11 E-02	1.05 E-04	1.65 E-05	- 1.74 E-03	- 1.74 E-03	1.74 E-03	1.74 E-03	6.25 E-02	1.58 E-01	2.51 E-01	6.75 E-01
1.06 E+03	1.85 E+00	8.95 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	3.13 E-02	9.69 E-02	2.04 E-02	1.04 E-04	1.61 E-05	- 1.69 E-03	- 1.69 E-03	1.69 E-03	1.69 E-03	6.27 E-02	1.60 E-01	2.52 E-01	6.76 E-01
1.07 E+03	1.84 E+00	8.96 E+00	3.86 E+00	3.87 E+00	3.14 E-02	9.69 E-02	1.97 E-02	1.03 E-04	1.57 E-05	- 1.65 E-03	- 1.65 E-03	1.65 E-03	1.65 E-03	6.29 E-02	1.61 E-01	2.54 E-01	6.78 E-01
1.10 E+03	1.81 E+00	8.99 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	3.15 E-02	9.67 E-02	1.84 E-02	9.96 E-05	1.49 E-05	- 1.56 E-03	- 1.56 E-03	1.56 E-03	1.56 E-03	6.33 E-02	1.64 E-01	2.57 E-01	6.81 E-01

1.11 E+03	1.80 E+00	9.00 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	3.16 E-02	9.66 E-02	1.77 E-02	9.82 E-05	1.45 E-05	- 1.52 E-03	- 1.52 E-03	1.52 E-03	1.52 E-03	6.35 E-02	1.65 E-01	2.58 E-01	6.82 E-01
1.12 E+03	1.78 E+00	9.01 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	3.17 E-02	9.65 E-02	1.71 E-02	9.68 E-05	1.41 E-05	- 1.48 E-03	- 1.48 E-03	1.48 E-03	1.48 E-03	6.37 E-02	1.66 E-01	2.60 E-01	6.83 E-01
1.14 E+03	1.77 E+00	9.03 E+00	3.85 E+00	3.86 E+00	3.18 E-02	9.65 E-02	1.64 E-02	9.54 E-05	1.37 E-05	- 1.44 E-03	- 1.44 E-03	1.44 E-03	1.44 E-03	6.39 E-02	1.67 E-01	2.61 E-01	6.85 E-01
1.16 E+03	1.75 E+00	9.05 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	3.19 E-02	9.63 E-02	1.52 E-02	9.25 E-05	1.30 E-05	- 1.37 E-03	- 1.37 E-03	1.37 E-03	1.37 E-03	6.42 E-02	1.70 E-01	2.64 E-01	6.88 E-01
1.17 E+03	1.74 E+00	9.06 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	3.20 E-02	9.63 E-02	1.46 E-02	9.11 E-05	1.27 E-05	- 1.33 E-03	- 1.33 E-03	1.33 E-03	1.33 E-03	6.44 E-02	1.71 E-01	2.65 E-01	6.89 E-01
1.19 E+03	1.72 E+00	9.08 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	3.21 E-02	9.62 E-02	1.40 E-02	8.97 E-05	1.24 E-05	- 1.30 E-03	- 1.30 E-03	1.30 E-03	1.30 E-03	6.45 E-02	1.72 E-01	2.66 E-01	6.90 E-01
1.20 E+03	1.71 E+00	9.09 E+00	3.84 E+00	3.85 E+00	3.21 E-02	9.61 E-02	1.34 E-02	8.83 E-05	1.20 E-05	- 1.26 E-03	- 1.26 E-03	1.26 E-03	1.26 E-03	6.47 E-02	1.73 E-01	2.68 E-01	6.91 E-01

1.22 E+03	1.69 E+00	9.11 E+00	3.83 E+00	3.84 E+00	3.23 E-02	9.60 E-02	1.22 E-02	8.55 E-05	1.14 E-05	- 1.20 E-03	- 1.20 E-03	1.20 E-03	1.20 E-03	6.50 E-02	1.75 E-01	2.70 E-01	6.94 E-01
1.24 E+03	1.68 E+00	9.12 E+00	3.83 E+00	3.84 E+00	3.23 E-02	9.59 E-02	1.16 E-02	8.42 E-05	1.11 E-05	- 1.17 E-03	- 1.17 E-03	1.17 E-03	1.17 E-03	6.51 E-02	1.76 E-01	2.71 E-01	6.95 E-01
1.25 E+03	1.67 E+00	9.14 E+00	3.83 E+00	3.84 E+00	3.24 E-02	9.59 E-02	1.11 E-02	8.28 E-05	1.08 E-05	- 1.14 E-03	- 1.14 E-03	1.14 E-03	1.14 E-03	6.53 E-02	1.77 E-01	2.73 E-01	6.96 E-01
1.26 E+03	1.66 E+00	9.15 E+00	3.83 E+00	3.84 E+00	3.25 E-02	9.58 E-02	1.05 E-02	8.14 E-05	1.06 E-05	- 1.11 E-03	- 1.11 E-03	1.11 E-03	1.11 E-03	6.54 E-02	1.78 E-01	2.74 E-01	6.97 E-01
1.29 E+03	1.64 E+00	9.17 E+00	3.82 E+00	3.83 E+00	3.26 E-02	9.57 E-02	9.45 E-03	7.87 E-05	1.00 E-05	- 1.05 E-03	- 1.05 E-03	1.05 E-03	1.05 E-03	6.57 E-02	1.80 E-01	2.76 E-01	7.00 E-01
1.30 E+03	1.63 E+00	9.18 E+00	3.82 E+00	3.83 E+00	3.26 E-02	9.57 E-02	8.93 E-03	7.73 E-05	9.76 E-06	- 1.02 E-03	- 1.02 E-03	1.02 E-03	1.02 E-03	6.58 E-02	1.81 E-01	2.77 E-01	7.01 E-01
1.31 E+03	1.62 E+00	9.19 E+00	3.82 E+00	3.83 E+00	3.27 E-02	9.56 E-02	8.42 E-03	7.60 E-05	9.50 E-06	- 9.97 E-04	- 9.97 E-04	9.97 E-04	9.97 E-04	6.59 E-02	1.82 E-01	2.78 E-01	7.02 E-01

1.33 E+03	1.61 E+00	9.20 E+00	3.82 E+00	3.82 E+00	3.28 E-02	9.56 E-02	7.92 E-03	7.47 E-05	9.26 E-06	- 9.71 E-04	- 9.71 E-04	9.71 E-04	9.71 E-04	6.60 E-02	1.83 E-01	2.79 E-01	7.03 E-01
1.35 E+03	1.60 E+00	9.22 E+00	3.81 E+00	3.82 E+00	3.29 E-02	9.55 E-02	6.94 E-03	7.20 E-05	8.78 E-06	- 9.22 E-04	- 9.22 E-04	9.22 E-04	9.22 E-04	6.62 E-02	1.85 E-01	2.81 E-01	7.05 E-01
1.36 E+03	1.59 E+00	9.23 E+00	3.81 E+00	3.82 E+00	3.29 E-02	9.54 E-02	6.46 E-03	7.07 E-05	8.55 E-06	- 8.98 E-04	- 8.98 E-04	8.98 E-04	8.98 E-04	6.64 E-02	1.86 E-01	2.82 E-01	7.06 E-01
1.38 E+03	1.58 E+00	9.24 E+00	3.81 E+00	3.82 E+00	3.30 E-02	9.54 E-02	5.99 E-03	6.94 E-05	8.33 E-06	- 8.75 E-04	- 8.75 E-04	8.75 E-04	8.75 E-04	6.65 E-02	1.87 E-01	2.83 E-01	7.07 E-01
1.39 E+03	1.57 E+00	9.25 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	3.30 E-02	9.53 E-02	5.53 E-03	6.81 E-05	8.12 E-06	- 8.52 E-04	- 8.52 E-04	8.52 E-04	8.52 E-04	6.66 E-02	1.88 E-01	2.84 E-01	7.07 E-01
1.41 E+03	1.56 E+00	9.27 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	3.31 E-02	9.52 E-02	4.64 E-03	6.55 E-05	7.70 E-06	- 8.09 E-04	- 8.09 E-04	8.09 E-04	8.09 E-04	6.68 E-02	1.90 E-01	2.86 E-01	7.09 E-01
1.43 E+03	1.55 E+00	9.28 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	3.32 E-02	9.52 E-02	4.20 E-03	6.42 E-05	7.50 E-06	- 7.88 E-04	- 7.88 E-04	7.88 E-04	7.88 E-04	6.69 E-02	1.90 E-01	2.87 E-01	7.10 E-01

1.44 E+03	1.54 E+00	9.29 E+00	3.80 E+00	3.81 E+00	3.32 E-02	9.52 E-02	3.78 E-03	6.30 E-05	7.31 E-06	- 7.68 E-04	- 7.68 E-04	7.68 E-04	7.68 E-04	6.70 E-02	1.91 E-01	2.88 E-01	7.11 E-01
1.45 E+03	1.54 E+00	9.30 E+00	3.79 E+00	3.80 E+00	3.33 E-02	9.51 E-02	3.36 E-03	6.17 E-05	7.12 E-06	- 7.48 E-04	- 7.48 E-04	7.48 E-04	7.48 E-04	6.70 E-02	1.92 E-01	2.89 E-01	7.12 E-01
1.48 E+03	1.52 E+00	9.31 E+00	3.79 E+00	3.80 E+00	3.34 E-02	9.50 E-02	2.55 E-03	5.92 E-05	6.75 E-06	- 7.09 E-04	- 7.09 E-04	7.09 E-04	7.09 E-04	6.72 E-02	1.93 E-01	2.91 E-01	7.13 E-01
1.49 E+03	1.52 E+00	9.32 E+00	3.79 E+00	3.80 E+00	3.34 E-02	9.50 E-02	2.16 E-03	5.80 E-05	6.58 E-06	- 6.91 E-04	- 6.91 E-04	6.91 E-04	6.91 E-04	6.73 E-02	1.94 E-01	2.91 E-01	7.14 E-01
1.50 E+03	1.51 E+00	9.33 E+00	3.79 E+00	3.80 E+00	3.35 E-02	9.50 E-02	1.78 E-03	5.68 E-05	6.41 E-06	- 6.73 E-04	- 6.73 E-04	6.73 E-04	6.73 E-04	6.74 E-02	1.95 E-01	2.92 E-01	7.15 E-01
1.51 E+03	1.50 E+00	9.34 E+00	3.79 E+00	3.79 E+00	3.35 E-02	9.49 E-02	1.40 E-03	5.56 E-05	6.24 E-06	- 6.56 E-04	- 6.56 E-04	6.56 E-04	6.56 E-04	6.75 E-02	1.96 E-01	2.93 E-01	7.16 E-01
1.54 E+03	1.49 E+00	9.35 E+00	3.78 E+00	3.79 E+00	3.36 E-02	9.49 E-02	6.76 E-04	5.32 E-05	5.92 E-06	- 6.22 E-04	- 6.22 E-04	6.22 E-04	6.22 E-04	6.76 E-02	1.97 E-01	2.95 E-01	7.17 E-01

1.55 E+03	1.49 E+00	9.36 E+00	3.78 E+00	3.79 E+00	3.36 E-02	9.48 E-02	3.24 E-04	5.20 E-05	5.77 E-06	- 6.06 E-04	- 6.06 E-04	6.06 E-04	6.06 E-04	6.77 E-02	1.98 E-01	2.95 E-01	7.18 E-01
1.57 E+03	1.48 E+00	9.37 E+00	3.78 E+00	3.79 E+00	3.37 E-02	9.48 E-02	- 1.99 E-05	5.09 E-05	5.62 E-06	- 5.90 E-04	- 5.90 E-04	5.90 E-04	5.90 E-04	6.78 E-02	1.98 E-01	2.96 E-01	7.18 E-01
1.58 E+03	1.48 E+00	9.37 E+00	3.78 E+00	3.79 E+00	3.37 E-02	9.48 E-02	- 3.03 E-04	4.99 E-05	5.49 E-06	- 5.77 E-04	- 5.77 E-04	5.77 E-04	5.77 E-04	6.78 E-02	1.99 E-01	2.97 E-01	7.19 E-01