

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



TESIS

**“MODELAMIENTO Y SIMULACION DEL
PROCESO DE OBTENCION DE ACETATO DE
METILO EN UN REACTOR SEMICONTINUO
ESFERICO”**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR

GUERRERO GUERRERO MARYCARMEN

ASESOR

ING° LUIS CARRASCO VENEGAS

CALLAO – ABRIL – 2017

PERÚ

PRÓLOGO DEL JURADO

El presente informe fue Sustentado por la Bachiller **GUERRERO GUERRERO MARYCARMEN** ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios:

ING° JULLIO CÉSAR CALDERON CRUZ	PRESIDENTE
ING° CÉSAR GUTIERREZ CUBA	SECRETARIO
ING° FABLO MANUEL RANGEL MORALES	VOCAL
ING° LUIS AMÉRICO CARRASCO VENEGAS	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro de Actas N° 2 de Tesis Folio N° 88 y Acta N° 271 de fecha **DOCE DE ABRIL DE 2017**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la Modalidad de Titulación de Informe, de conformidad establecido por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 082-2011-CU de fecha 29 de abril de 2011 y Resolución N° 221-2012-CU de fecha 19 de setiembre de 2012

DEDICATORIA

A Dios por permitirme cumplir mis sueños y llenarme de muchas bendiciones.

A mis padres por darme todo su apoyo en cada una de las diferentes etapas que tuve que pasar para alcanzar esta meta, porque fue su amor, comprensión y fuerza lo que hizo mantener mi constancia.

A mi hermana porque siempre comprendió los momentos de concentración y me brindó su apoyo mostrándome su preocupación y tolerancia.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mis padres Rolando y Carmen y a mi hermana Milagros por darme siempre su apoyo incondicional, comprensión y amor que fue lo que permitió tener la fuerza y convicción para cumplir siempre mis metas.

Agradezco a mi asesor el ingeniero Luis Carrasco por siempre brindarme su apoyo a través de sus lecciones y conocimiento hasta el último momento de la realización de la tesis y por su motivación constante, que ayudaron a avanzar de forma sólida.

Agradezco a mis profesores que estuvieron aportando mejoras a través de sus cuestiones y observaciones ayudando a incrementar la capacidad de análisis para la realización de la tesis.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio con quienes compartí momentos de trabajo en algunas partes del procedimiento experimental, por permitirme también trabajar en equipo.

ÍNDICE

TABLAS DE CONTENIDO	3
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
1.1. Identificación del problema	8
1.2. Formulación del problema	8
1.3. Objetivos de la Investigación	8
1.3.1. Objetivo General	8
1.3.2. Objetivos Específicos	8
1.4. Justificación	9
1.5. Importancia	9
II. MARCO TEORICO	10
2.1. Antecedentes de estudio	10
2.2. Metanol	11
2.3. Ácido acético	12
2.4. Acetato de Metilo	12
2.5. Reacción de Esterificación	13
2.6. Catalizador - Resinas de intercambio iónico	14
2.7. Procedimiento de Reflujo	14
2.8. Reactor Semicontinuo	14
2.9. Balance de materia	15
2.10. Cinética de la reacción	15
III. VARIABLES E HIPOTESIS	17
3.1. Variables de la Investigación	17
3.2. Operacionalización de Variables	17
3.3. Hipótesis General e Hipótesis específica	17
3.3.1. Hipótesis General	17
3.3.2. Hipótesis Específica	17
IV. METODOLOGÍA	19
4.1. Tipo de la investigación	19
4.2. Diseño de la investigación	19
4.3. Población y muestra	25
4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	26

4.5. Procedimientos de recolección de datos	26
4.6. Procedimiento estadístico y análisis de datos	26
V. RESULTADOS	28
5.1. Constantes cinéticas de equilibrio	28
5.2. Reacción en el reactor Semicontinuo	40
5.3. Calor de reacción	44
VI. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	46
6.1. Contrastación de hipótesis con los resultados	46
6.2. Contraste de resultados con otros estudios similares.	51
VII. CONCLUSIONES	52
VIII. RECOMENDACIONES	53
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
X. ANEXOS	57

TABLAS DE CONTENIDO

TABLAS:

2.1:	Propiedades físicas del metanol	11
2.2:	Propiedades físicas del ácido acético	12
2.3:	Propiedades físicas y químicas del acetato de metilo	13
3.1:	Cuadro de Operacionalización	18
	Propiedades de la resina de intercambio Amberlyte IR-	
4.1	120	20
4.2:	Reactivos y materiales	20
5.1:	Volumen gastado de NaOH 0.1045 N a T= 50°C	28
5.2:	Concentración de ácido acético y conversión a T = 50°C	29
5.3:	Concentraciones de reactantes y productos a T = 50°C	31
5.4:	Volumen gastado de NaOH 0.1045 a T= 59°C	32
	Concentración de Ácido acético y conversión a T=	
5.5:	59°C	33
5.6:	Concentraciones de reactantes y productos a T= 59°C	34
5.7:	Volumen gastado de NaOH 0.09910 a T= 61°C	35
5.8:	Concentración de ácido acético a T= 61°C	36
5.9:	Concentraciones de reactantes y productos a T= 61°C	37
5.10:	Determinación de constantes cinéticas y de equilibrio	39
	Caudal de alimentación del tanque cilíndrico con ácido	
5.11:	acético al reactor vs. Tiempo a T= 61°C	42
	Volumen gastado de hidróxido de sodio en proceso	
5.12:	semicontinuo	43
	Concentraciones de reactantes y productos en proceso	
5.13:	semicontinuo	43

TABLAS DE CONTENIDO

GRÁFICAS:

5.1:	Concentración de ácido acético vs tiempo a $T = 50^{\circ}\text{C}$.	30
5.2:	Concentración de ácido acético y conversión a $T = 59^{\circ}\text{C}$.	33
5.3:	Concentración de ácido acético vs tiempo a $T = 61^{\circ}\text{C}$.	36
5.4:	Comportamiento de la velocidad de reacción respecto al tiempo a $T = 50^{\circ}\text{C}$.	37
5.5:	Comportamiento de la velocidad de reacción respecto al tiempo a $T = 59^{\circ}\text{C}$.	38
5.6:	Comportamiento de la velocidad de reacción respecto al tiempo a $T = 61^{\circ}\text{C}$.	38
5.7:	Volumen de caída del ácido acético al reactor vs. Tiempo	41
5.8:	Concentración de ácido acético vs. Tiempo en proceso semicontinuo.	44
6.1:	Concentración de ácido acético vs. Tiempo a 61°C por simulación.	46
6.2:	Concentración de ácido acético, éster y agua.	48
6.3:	Volumen de alimentación de ácido acético vs. Tiempo.	50
6.4:	Caudal de alimentación del ácido acético.	51

TABLAS DE CONTENIDO

FIGURAS:

5.1:	Tanque cilíndrico que contiene el ácido acético	40
5.2:	Configuración del reactor semicontinuo	41

RESUMEN

Los procesos modernos buscan, en términos generales, menores costos, menor consumo, mayor selectividad, menos subproductos, menor cantidad de reciclo en la operación, reacciones más limpias. Hoy en día para anticipar problemas que se puedan suscitar en el desarrollo de un proceso se trabajan con la simulación de procesos, de este modo las mejoras se pueden ir incursionando en los modelamientos que utilizan estos softwares de simulación.

Teniendo en cuenta lo mencionado antes, en esta tesis se propone un modelo matemático para describir el proceso de esterificación para la obtención de acetato de metilo, con el fin de obtener un precedente sobre el cual pueda ser trabajado en investigaciones con propuestas de operaciones en reactores en semicontinuo.

El modelamiento desarrollado representa las distintas interacciones entre las fases presentes y la reacción reversible en proceso de esterificación mientras que los datos experimentales obtenidos de ensayos en laboratorio nos permitieron validar el modelamiento del proceso de obtención de acetato de metilo en reactor semicontinuo. Para la parte experimental se trabajó con un reactor discontinuo en condiciones controladas a 3 temperaturas de reacción 50, 59 y 61°C, con porcentajes de conversión 96%, 87% y 92% es así que se encontró que a 61°C se obtiene una conversión mayor en menor tiempo, obteniéndose una K_{eq} a una temperatura 61 °C igual a 5.23052, K_1 igual a 0.000311860 y K_2 igual a 0.0000059624, para la reacción de segundo orden.

ABSTRACT

Modern processes seek, in general terms, lower costs, lower consumption, greater selectivity, less by-products, less recycle in the operation, cleaner reactions. Nowadays, in order to anticipate problems that can arise in the development of a process, we work with the simulation of processes, in this way the improvements can be penetrated in the modeling used by these simulation software.

In this thesis, a mathematical model is proposed to describe the esterification process for obtaining methyl acetate, in order to obtain a precedent on which it can be worked on research with proposals for reactor operations In semicontinuous.

The model represents the different interactions between the present phases, in which of the own experimental data obtained from laboratory tests, in addition to working the modeling of the reversible reaction in the esterification process, for which a batch reactor was worked under controlled conditions At 3 reaction temperatures 50, 59 and 61 ° C, it was thus found that at 61 ° C a greater conversion was obtained in a shorter time, obtaining a K_c at a temperature 61 ° C equal to 5.23052, K_1 equal to 0.000311860 and K_2 equal to 0.0000059624, for the second order reaction.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Identificación del problema

Los ésteres y procesos de obtención de los mismos son muy conocidos desde hace mucho tiempo. La demanda mundial de los ésteres ha ido creciendo enormemente; adicionalmente se empiezan a utilizar ésteres de estructura más compleja para casos particulares. Se vienen incluyendo procesos de mejora que incluye el uso de materias primas antes no utilizadas que ya han sido comprobada su eficacia sobre las condiciones tradicionales. En la búsqueda de mejorar los procesos de esterificación para este caso particular el acetato de metilo que viene a ser un éster del cual no se tiene mucha referencia, se precisó estudiar el proceso de obtención de este acetato en un reactor semicontinuo utilizando el modelamiento de dicho proceso mediante ecuaciones diferenciales que describan su comportamiento y poder sentar así una base de estudio y se pueda posteriormente seguir perfeccionando sobre este precedente.

1.2. Formulación del problema

¿Cómo debe ser el modelamiento y simulación del proceso de obtención de acetato de metilo en un reactor semicontinuo esférico?

1.3. Objetivos de la Investigación

1.3.1 Objetivo General

Desarrollar el modelamiento y simulación del proceso de obtención de acetato de metilo en un reactor semicontinuo esférico.

1.3.2. Objetivos Específicos

a) Encontrar las constantes de velocidad específica de reacción, así como la constante de equilibrio para el proceso de esterificación en la obtención de acetato de metilo.

b) Determinar una configuración específica de operación de reactor semicontinuo para el proceso de esterificación en la obtención del acetato de metilo.

1.4. Justificación

El presente trabajo se justifica básicamente por dos motivos.

a) Teórica

Hay escasa información cinética y termodinámica del proceso de obtención del acetato de metilo, por lo cual la información que se presenta en esta tesis contribuye al conocimiento sobre los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos indicados.

b) Económica

Mostrar el beneficio de la operación de reactores semicontinuos como reactores flexibles que permiten desarrollar procesos controlados con el fin de generar menos costos a través de una mejora en los procesos de producción.

c) Ambiental

Buscar generar menor impacto ambiental al desarrollar el proceso de obtención del acetato de metilo, para lo cual se ha visto conveniente utilizar un catalizador pseudohomogeneo de carácter ácido que brinde las condiciones necesarias para que se dé la reacción y nos permita obtener un producto libre de restos de ácido inorgánico.

1.5. Importancia

La importancia de este trabajo radica en que se va a ampliar el conocimiento primero sobre los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de obtención del acetato de metilo y segundo se está haciendo un aporte teórico-experimental sobre la operación de un reactor semicontinuo para una configuración específica.

II. MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes de estudio

A. Investigación desarrollada por Miguel Angel Gomez Garcia, titulada "Desarrollo de un catalizador solido de carácter ácido 3. Actividad Cinética" publicada en la revista "Ingeniería e Investigación No. 42 abril de 1999". En la esterificación del ácido acético con metanol utilizaron como catalizador Amberlite IR-120 (10% W) todo conducido en un reactor batch, donde se trabajó a 313 K y la alimentación de metanol y ácido acético se hizo en una relación de 3 a 1 (metanol: ácido acético), obteniendo una constante de equilibrio por el método no lineal igual 1.85.

B. Investigación desarrollada por M. Dolors Grau Vilalta, titulada "Estudio del comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuo: Modelización y comprobación experimental", Universitat Politècnica de Catalunya, setiembre de 1999. Explica las diferencias entre los procesos discontinuos y semicontinuos, en cuanto al modelamiento y su desarrollo para describir los procesos más robustamente, detallando que para esto es necesario conocer los datos cinéticos y termodinámicos. En cuanto a la seguridad estos procesos semicontinuos han alcanzado ser considerado más seguros que los discontinuos explicado a través de las posibles consecuencias de una reacción fuera de control. La mayoría de los trabajos en esta operación tienen por objetivo el control de la temperatura y la optimización de la corriente de alimentación.

C. En la investigación desarrollada por Francisco J. Sanchez C., titulada "Esterificación", Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, octubre 1995. Presenta a través de este estudio que la reacción de esterificación entre un ácido carboxílico y un alcohol es reversible en medio ácido y termodinámicamente factible dando como dato que la mayoría de las reacciones de esterificación tienen un calor de reacción + 3Kcal/mol (ligeramente endotérmico), y una constante de

equilibrio K_{eq} para la reacción de esterificación entre ácido acético y metanol a 155 °C sin catalizador igual a 5.24.

D. En el reactor semicontinuo se opera cargando un reactivo al reactor y al cual se le alimenta el otro reactivo en continuo. Para una reacción química con una constante de reacción K , que se da a partir del modelo cinético de la reacción. El tiempo de reacción se interrumpe cuando la alimentación del segundo reactivo se termina. Se utiliza las ecuaciones diferenciales de materia y energía para introducirlas en el software de simulación. (Diquima. 2000).

2.2. Metanol

También llamado alcohol metílico, alcohol de madera, carbinol y alcohol de quemar. De estructura química muy similar al agua con diferencia que el Angulo de enlace C-H-C en el metanol (109.5°) es un poco mayor que el del agua (104.5°).

En condiciones normales es un líquido incoloro, de escasa viscosidad y de olor y sabor frutal penetrante, miscible en agua y con la mayoría de los solventes orgánicos. Pese a su naturaleza toxica, el metanol es el alcohol más utilizado debido a su alta reactividad y bajo costo; además los ésteres de metilo, presentan mejores propiedades (menor viscosidad, punto nube a menor temperatura). Las propiedades físicas más relevantes del metanol en condiciones normales de presión y temperatura, se alistan en la siguiente tabla:

TABLA 2.1.
PROPIEDADES FISICAS DEL METANOL

Propiedades físicas del metanol	Datos
Peso Molecular	32.04 g/mol
Densidad	0.79 kg/l
Punto de fusión	-97 °C
Punto de ebullición	64.5 °C

Fuente: <http://www.textoscientificos.com/quimica/metanol>

2.3. Ácido acético

Es un ácido de tipo natural y se encuentra en la mayoría de las frutas. Su principal forma de producción es la fermentación bacteriana.

El ácido acético glacial se refiere al ácido anhidro, es decir sin presencia de agua.

Entre sus propiedades físicas tenemos.

TABLA 2.2.
PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÁCIDO ACÉTICO

Propiedades físicas del ácido acético	Datos
Peso Molecular	60.05 g/mol
Densidad	1.05 g/cm ³
Punto de fusión	17°C
Punto de ebullición	118.1 °C
Aspecto	Líquido incoloro
Solubilidad	Miscible en agua

Fuente: <https://www.quiminet.com/articulos/acido-acetico-glacial-usos-y-aplicaciones-2587611.htm>

2.4. Acetato de Metilo

Líquido inflamable con un olor no desagradable parecido al de ciertas colas o quitaesmalte de uñas.

El acetato de metilo de alta pureza es usado, en grandes cantidades, como intermediario en la manufactura de gran variedades poliésteres, como base para películas fotográficas, como materia prima para la producción de acetato de celulosa, plásticos de celulosa, filtros de cigarrillo y, principalmente, en la producción de solventes, colorantes y otros productos análogos.

TABLA 2.3.
PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ACETATO DE METILO

Propiedades físicas y químicas del acetato de metilo	Datos
Peso Molecular	74.08 g/mol
Densidad	1.05 g/cm ³
Punto de fusión	-98 °C
Punto de ebullición	57 °C
Aspecto	Líquido incoloro de olor característico.
Solubilidad	Parcialmente soluble en agua.

Fuente: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/cwp3/acetato-de-metilo>

2.5. Reacción de Esterificación

Las reacciones de esterificación cuentan con un ataque de tipo nucleofílico entre el oxígeno del metanol y el carbono perteneciente al grupo carboxílico. El protón va hacia el grupo hidroxilo que tiene el ácido, el cual luego será eliminado a modo de agua. El catalizador en estas reacciones se utiliza para incrementar la carga parcial positiva existente sobre el carbono a través de protonación de un oxígeno de la sustancia ácida.

Entre las regularidades que se han observado en diversas reacciones de Esterificación se destacan (Sanchez et al., 1996): la actividad de los alcoholes, que disminuye desde los primarios hacia los terciarios y se ve afectada por el sustituyente en el carbono con el grupo hidroxilo; la estructura, peso molecular, ubicación y tipos de sustituyentes en la cadena, que afectan el carácter ácido del grupo carboxilo, lo cual influye en la reactividad del ácido y la velocidad de la reacción.



2.6. Catalizador - Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico están formadas por una matriz tridimensional irregular hecha de un polímero entrecruzado que porta grupos funcionales fijos, los cuales están compensados por contraiones (iones de carga contraria) móviles que mantienen el balance de carga y pueden intercambiarse de un modo estequiométrico. Las resinas de intercambio presentan actividad catalítica en una amplia lista de reacciones de orgánicas, destacándose las reacciones de esterificación.

Muchas resinas comerciales de naturaleza cationica, entre ellas la llamada Ambertlite IR-120, son esferas fabricadas por polimerización de adición del estireno con un contenido de divinilbenceno a modo de agente entrecruzante, donde la matriz polimérica es sulfonada casi completamente mediante acido tratamiento con ácido sulfúrico o clorosulfónico. Ya que el poliestireno puro tiene una configuración lineal es común expresar el grado de entrecruzamiento mediante porcentaje; en caso de la resina Amberlite IR-120 el copolímero tiene un porcentaje de 8% de divinilbenceno, donde mayor será la rigidez del polímero y menor su porosidad.

2.7. Procedimiento de Reflujo

Los vapores supuestos del mismo ascienden por el cuello del reactor hasta el refrigerante, donde se condensa (por acción del agua que circula por la camisa exterior), volviendo de nuevo al matraz. Esto establece un reflujo continuo de disolventes que contienen el volumen de la reacción constante.

2.8. Reactor Semicontinuo

El reactor semicontinuo se usa con frecuencia debido a sus propias características especiales. Por ejemplo, algunas veces es ventajoso añadir inicialmente la totalidad de un reactante y seguir después con la introducción de los otros en forma en continua.

Esta forma de operación semicontinuo permite también cierto grado de control de la concentración de la mezcla reaccionante y, por tanto, de la velocidad de la reacción, lo cual no es posible en reactores continuos o por

lotes. Otro ejemplo es aquel en que los reactantes se encuentran todos inicialmente en el recipiente, pero uno de los productos debe eliminarse continuamente como en la eliminación de agua, mediante ebullición en las reacciones de esterificación.

2.9. Balance de materia

Las ecuaciones de balance de masa para las operaciones en semicontinuo pueden incluir los cuatro términos del balance general. Las corrientes de alimentación y extracción del reactor causan cambios en la composición y el volumen de la mezcla reaccionante, además de las variaciones debidas a la propia reacción. Existen muchas alternativas de operación. Uno de los reactantes puede estar presente en la carga inicial del reactor, mientras que el otro reactante se añade con régimen continuo en forma periódica o a una velocidad continuamente variable.

La concentración es el único factor responsable de los cambios en la cantidad de reactante.

$$\textit{Entrada} + \textit{generación} = \textit{salida}$$

$$-\iint C_i(v \cdot \bar{n})dA + \iiint RAdV = \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV \quad (2)$$

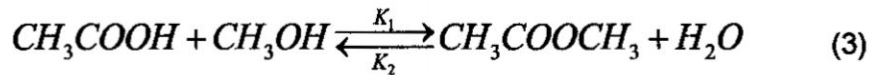
Ecuación de balance de flujos (mol/s)

2.10. Cinética de la reacción

En condiciones de equilibrio la velocidad neta de una reacción química debe ser cero en el punto de equilibrio. Por lo tanto, una gráfica de la velocidad de reacción en función del tiempo se aproximará siempre a cero a medida que el tiempo se aproxime al infinito.

La constante de velocidad no es verdaderamente una constante solo es independiente de las concentraciones y presenta una marcada dependencia de la temperatura.

La dependencia de la velocidad de reacción respecto a las concentraciones de las especies presentes se determina prácticamente en todos los casos de manera experimental.



Para una velocidad de formación de CH_3COOCH_3

$$rR, \text{directa} = K_1 C_{CH_3COOCH} C_{H_2O} \quad (4)$$

Para la velocidad de desaparición de CH_3COOCH_3

$$rR, \text{inversa} = K_2 C_{CH_3COOCH} C_{H_2O} \quad (5)$$

- **Calor de reacción**

El calor de la reacción se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes.

$$\Delta H_{0r} = \Delta H_{0r, \text{productos}} - \Delta H_{0r, \text{reactantes}} \quad (6)$$

$$\Delta H_{0r} = (\Delta H_{0f} + \int_{T_0}^T C_p dt)_{\text{productos}} - (\Delta H_{0f} + \int_{T_0}^T C_p dt)_{\text{reactantes}} \quad (7)$$

III. VARIABLES E HIPOTESIS

3.1. Variables de la Investigación

3.1.1 Variables independientes

- a) Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de esterificación del acetato de metilo.
- b) Configuración específica de la operación de un reactor semicontinuo para la esterificación del acetato de metilo.

3.1.2. Variables dependientes

Modelamiento matemático para el proceso de obtención de acetato de metilo en reactor semicontinuo.

3.2. Operacionalización de Variables

Ver TABA N°3.1.

3.3. Hipótesis General e Hipótesis específica

3.3.1. Hipótesis General

Es posible adaptar el modelamiento matemático del proceso de esterificación del acetato de metilo a una configuración específica de un reactor semicontinuo.

3.3.2. Hipótesis Específica

- a) Las constantes de velocidad de reacción y las propiedades termodinámicas del proceso de obtención del acetato de metilo se encuentran operando con un reactor batch bajo condiciones controladas.
- b) Hay muchas configuraciones de una operación de un reactor semicontinuo para la producción de acetato de metilo, sin embargo, es posible escoger una de estas configuraciones que consiste en

adicionar todo el alcohol al reactor e ir adicionando paulatinamente el ácido acético en un flujo controlado.

TABLA N° 3.1.
CUADRO DE OPERACIONALIZACIÓN

VARIABLES	DEFINICION	DIMENSION	INDICADORES	METODO
Y: Modelamiento matemático para el proceso de obtención de acetato de metilo en reactor semicontinuo.	Modelamiento Matemático.	Perfiles de comportamiento en el que opera el reactor semicontinuo en la reacción de Esterificación.	Representación más cercana al modelo real.	Simulación del modelamiento en POLYMATH 6.0 Professional Release
a) X1: Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de esterificación del acetato de metilo. b. X2: Configuración específica de la operación de un reactor semicontinuo para la esterificación del acetato de metilo.	Variables experimentales de Operación	a.1. Temperatura de Reacción en reactor discontinuo. a.2. Constantes de velocidad específica. b. Caudal de alimentación del Ácido acético al reactor.	a. Tiempo de reacción mínimo para un grado de conversión mayor. b. El tiempo de caída más representativo: Mayor al 30% del tiempo que empleó la reacción para llegar al equilibrio.	a. Ajuste No Lineal y mínimos cuadrados a los datos experimentales. b. Ajuste No lineal a los datos experimentales.

Fuente: Elaboración propia

IV. METODOLOGÍA

4.1. Tipo de la investigación

Se realizó una investigación experimental. Las pruebas y corridas experimentales se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigación de Pre Grado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

4.2. Diseño de la investigación

Para llevar a cabo el desarrollo de esta Tesis se siguió la siguiente secuencia:

- **Idea del Proyecto**

En base a los conocimientos obtenidos de las referencias bibliográficas y a las sugerencias de diversos temas de investigación, se escogió este tema debido a su carácter teórico – experimental.

- **Revisión bibliográfica**

Para el desarrollo de esta tesis previamente se tuvo que hacer una revisión sobre antecedentes para el marco teórico sobre cinética de reacciones homogéneas, reacciones de esterificación, balance de materia y validaciones de modelamiento de procesos en reactores semicontinuos.

- **Modelamiento Matemático**

Con la información recopilada de la revisión bibliográfica se desarrolló el planteamiento de las ecuaciones del modelo matemático que mejor se ajustaron a la cinética de la reacción y al comportamiento del reactor semicontinuo.

- **Selección de catalizador**

Para la reacción de esterificación se necesita de un catalizador tipo ácido, y para el desarrollo de esta investigación se recurrió a revisar bibliografías y

consultar con expertos comerciales acerca de las variedades de productos y características, y a partir de entonces decidir la que mejor ayude a cumplir los objetivos fijados en esta investigación.

TABLA 4.1.

PROPIEDADES DE LA RESINA DE INTERCAMBIO AMBERLITE IR-120

Forma física	Perlas esféricas color ámbar
Matriz	Copolímero de estireno-divinilbenceno
Grupo funcional	Ácido Sulfónico
Forma del ion a entregar	H ⁺
Capacidad de intercambio total	≥ 1.8 Eq/L (H form)
Capacidad de retención de humedad	53-58% (Form H)
Peso al empacar	800 g/L
Máxima temperatura a soportar	135°C

Fuente: LENNTECH

- **Desarrollo Experimental**

A. Operación en el reactor Batch

TABLA 4.2.

REACTIVOS Y MATERIALES

Reactivos	PM	Pureza	Densidad	Pto de ebullición
Acido acético	60.05 g/mol	99.50%	1.05 g/cm ³	118.1 °C
Metanol	32.04 g/mol	98%	0.792 g/cm ³	64.7 °C
Hidróxido de Sodio 0.1N	39.997 g/mol	99%	2.13 g/cm ³	1,388 °C
Materiales				
Reactor de 500 ml enchaquetado				
Equipo de calentamiento agitación magnética				
Bureta de 50 ml				
Termómetro				

Fuente: Laboratorio Merck Peruana

Se utilizó un reactor batch para los experimentos que permitieron encontrar las constantes cinéticas y la constante de equilibrio. El reactor de vidrio enchaquetado, con una capacidad de 500 ml contenía una pastilla agitadora que era accionada por el equipo de calentamiento – agitación magnética. El

calor necesario para la reacción fue suministrado por un enchaquetamiento de vidrio el cual contenía interiormente un fluido aceite vegetal, permitiendo controlar la Temperatura entre un rango ± 1 °C.

Se inició la experimentación alimentando primero el metanol al reactor y luego elevando a la temperatura de reacción 330 K, se adicionó luego el catalizador en 10 % Peso de la mezcla, posteriormente se adicionó el ácido acético a igual temperatura de reacción. El momento de adición del ácido acético se consideró el inicio de la reacción. Según la revisión bibliográfica se trabajó con un exceso de metanol trabajándose así en una relación molar metanol: ácido acético de 3:1.

Las muestras que se tomaron fue de 0.5 ml de la mezcla reaccionante cada 10 minutos durante los primeros 40 minutos y de ahí cada 20 minutos hasta terminar la reacción. Todos los ensayos se hicieron por triplicado.

Los tiempos de reacción empleado por corrida para determinar las constantes de equilibrio fueron 4hr, 3hr con 40 minutos y 3 hr.

B. Configuración del reactor semicontinuo

Se dispuso de un reactor semicontinuo, en donde inicialmente se cargó con 212 ml de metanol, llevándose el reactor a la temperatura de operación de 61 °C en su interior a través de la camisa de enchaquetamiento, posteriormente fue alimentado en flujo continuo ácido acético a la misma temperatura desde un tanque cilíndrico con regulación de velocidad de salida de masa. La cantidad de ácido añadido fue 100 ml y finalizado el proceso de alimentación se cerró la válvula y se dio por concluido el tiempo de reacción. Se trabajó además con un sistema de reflujo continuo que ayudó a evitar el escape de los vapores formados y permita así mantener el volumen de la reacción inalterable por dichas causas. Puesto que los cambios de densidad suelen ser pequeños durante la reacción para mezclas líquidas, se trabajó con una densidad constante.

Se trabajó con una concentración inicial de ácido acético de 17.459 Kmol/m³ y con 24.7051 Kmol/m³ de metanol. En la relación molar metanol: ácido

acético de 3 a 1. Exceso de alcohol fue necesario para llevar el proceso hacia la derecha empleando el principio de Le Chatelier. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se comenzó a alimentar el ácido acético. En el momento en que se corta la alimentación del ácido también se corta la alimentación de refrigeración para mantener la temperatura de reacción.

La temperatura de reacción fue cercana al punto de ebullición del metanol $61^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y la agitación permaneció constante a 400 rpm.

Para determinar el caudal de alimentación del ácido acético se probó diferentes aberturas con la llave de regulación del mismo recipiente que contenía al ácido acético hasta encontrar un caudal que describa un flujo de alimentación a un tiempo cercano de aproximadamente una hora.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo determinando la concentración de acidez en el tiempo. Los ensayos se realizaron por triplicado.

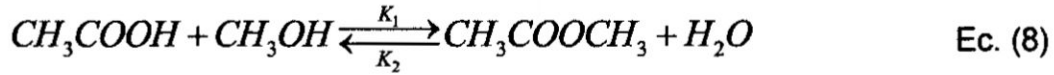
Para obtener el volumen gastado de hidróxido de sodio de 0.1N se tituló una muestra de 0.5 ml de la mezcla resultante, cada 5 minutos según el tiempo del cronometro iniciado desde el momento que cayó la primera gota de ácido al reactor.

4.2.2. Desarrollo del modelamiento matemático

Para este trabajo se desarrolló un conjunto de ecuaciones y relaciones que representaban de forma adecuada el sistema del reactor semicontinuo en el cual se llevó a cabo la reacción de esterificación para obtener acetato de metilo.

En primer lugar, se determinó la configuración más idónea para el reactor semicontinuo. Un recipiente cilíndrico alimentando al reactor esférico, el cual sería calentado por el equipo de calentamiento y agitación magnética.

Se plantearon la ecuación cinética del proceso de esterificación del acetato de metilo, la cual está dado por:



Se considera una reacción homogénea reversible de primer orden respecto a cada uno de los reactantes.

$$r = -K_1 * [CH_3COOH] * [CH_3OH] + K_2 * [CH_3COOCH_3] * [H_2O] \quad \text{Ec. (9)}$$

Ec. (1) muestra la velocidad de desaparición del ácido acético, entonces para los demás componentes de la reacción tendremos:

$$r_{CH_3COOH} = r_{CH_3OH} \quad \text{Ec. (10)}$$

$$r_{CH_3COOH} = -r_{CH_3OOCH_3} \quad \text{Ec. (11)}$$

$$r_{CH_3COOH} = -r_{H_2O} \quad \text{Ec. (12)}$$

Se planteó el balance de masa para cada uno de los componentes:

Balance de masa en el tanque cilíndrico:

En este caso se plantea la ecuación de conservación de masa del ácido acético contenido en el tanque cilíndrico.

$$\oint \rho * (\underline{v} * \underline{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho dV = 0 \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\rho * Q_s - 0 + \rho * \frac{\partial V}{\partial t} = 0 \quad \text{Ec. (14)}$$

El caudal de salida del ácido acético fue determinado experimentalmente (m³/s)

$$Q_s(t) = 1.37537 * 10^{-11} * t + 1.1635 * 10^{-8} \quad \text{Ec. (15)}$$

Balance de masa del ácido acético en el reactor

Entrada – salida + generación = acumulación

$$-\oint\oint CA^*(\underline{v}^* \cdot \underline{n})dA + \iiint RAdV_1 = \frac{\partial}{\partial t} \iiint CAdV_1 \quad \text{Ec. (16)}$$

$$Q_S * CA_E - 0 + RA * V_1 = \frac{\partial}{\partial t} (CA * V_1) \quad \text{Ec. (17)}$$

$$CA * \frac{dV}{dt} + V_1 * \frac{dCA}{dt} = Q_S * CA_E + RA * V_1 \quad \text{Ec. (18)}$$

$$CA * Q_S + V_1 * \frac{dCA}{dt} = Q_S * CA_E + RA * V_1 \quad \text{Ec. (19)}$$

$$V_1 * \frac{dCA}{dt} = Q_S * (CA_E - CA) + RA * V_1 \quad \text{Ec. (20)}$$

$$\frac{dCA}{dt} = \frac{Q_S * (CA_E - CA)}{V_1} + RA \quad \text{Ec. (21)}$$

Balance de masa de metanol en el reactor:

Entrada – Salida + Generación = Acumulación

$$-\oint\oint CB^*(\underline{v}^* \cdot \underline{n})dA + \iiint RBdV_1 = \frac{\partial}{\partial t} \iiint CBdV_1 \quad \text{Ec. (22)}$$

$$0 + \iiint RBdV_1 = \frac{\partial}{\partial t} \iiint CBdV_1 \quad \text{Ec. (23)}$$

$$RB * V_1 = \frac{\partial}{\partial t} (CB * V_1) \quad \text{Ec. (24)}$$

$$CB \frac{dV_1}{dt} + V_1 \frac{dCB}{dt} = RB * V_1 \quad \text{Ec. (25)}$$

$$V_1 \frac{dCB}{dt} = RB * V_1 - Q_s * CB \quad \text{Ec. (26)}$$

$$\frac{dCB}{dt} = RB - \frac{Q_s}{V_1} * CB \quad \text{Ec. (27)}$$

Balance de masa total de acetato de metilo en el reactor

$$\frac{dCR}{dt} = RR - \frac{Q_s}{V_1} * CR \quad \text{Ec. (28)}$$

Balance de masa de agua en el reactor

$$\frac{dCS}{dt} = RS - \frac{Q_s}{V_1} * CS \quad \text{Ec. (29)}$$

4.3. Población y muestra

Para determinar las constantes cinéticas y la constante de equilibrio se consideró como población el volumen de la reacción en el reactor semicontinuo, el cual no es un volumen constante debido al caudal de ácido acético que ingresa continuamente al reactor.

Para la elección del tamaño de la muestra se tuvo en consideración la cantidad de volumen mínimo que no pueda alterar el volumen inicial contenido en el reactor, para así evitar alteraciones en la concentración medida hasta ese tiempo. Es así que la cantidad de muestra estuvo dada por 0.5 ml con triple replica en 13 mediciones, lo que fue un total de 19.5 ml la muestra.

4.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Se llevaron a cabo ensayos en laboratorio para evaluar el comportamiento del reactor semicontinuo, para ello se inició con la determinación de las constantes cinéticas que fueron halladas operando desde un reactor discontinuo, que permitió trabajar a volumen constante, hasta llegar al equilibrio. Se trabajó una corrida experimental por día, recogándose los datos en una plantilla en Excel para los cálculos correspondientes y posteriormente ser llevados a Minitab para las gráficas respectivas, para visualizar las tendencias y hacer los ajustes necesarios.

4.5. Procedimientos de recolección de datos

- a) Los datos de flujo en los tanques y en el reactor, se toman directamente midiendo las dimensiones físicas del recipiente y los flujos midiendo el volumen por el caudal del tiempo.
- b) Los datos de concentración del ácido acético en la mezcla reaccionante vs tiempo, se determinó por titulación con hidróxido de sodio 0.1N.
- c) Se repitió el proceso a otras condiciones de temperatura y por triplicado en cada caso.

4.6. Procedimiento estadístico y análisis de datos

- a) Como los datos de concentración del ácido acético vs tiempo se tomaron por triplicado, los datos representados son los valores medios.
- b) Con los datos de concentración del ácido en función del tiempo, se calcula la conversión de este reactivo y a su vez posible calcular la concentración del metanol, del acetato de metilo y el agua usando la estequiometria.

- c) La reacción química se lleva a cabo en tiempo grande con lo cual, en el conocimiento previo de las concentraciones, se consigue la constante de equilibrio.
- d) De las concentraciones determinadas experimentalmente, por regresión no lineal se obtiene las constantes específicas de velocidad de reacciones.
- e) Los datos de concentraciones de cada uno de los componentes del sistema reaccionante en función al tiempo durante el proceso de modelamiento y simulación se obtienen por titulación del ácido acético con hidróxido de sodio 0.1N.
- f) Los datos cinéticos y termodinámicos son usados para el modelamiento que permite encontrar mediante las ecuaciones de balance de materia, las concentraciones de cada uno de los componentes en función del tiempo.
- g) Finalmente, los datos simulados y experimentales son comparados para validar el modelamiento.

V. RESULTADOS

5.1. Constantes cinéticas de equilibrio

Para determinar la concentración del ácido acético y su conversión en la reacción de esterificación hasta el tiempo de equilibrio, se realizaron tres corridas experimentales cada una a una distinta temperatura.

Los datos experimentales que se recogieron del reactor discontinuo fueron los volúmenes gastados en la titulación del ácido acético con hidróxido de sodio 0.1N.

Corrida Experimental I

- Velocidad de agitación: 400 RPM
- Temperatura de reacción: 50°C +- 1°C.

A) Determinación de volúmenes gastados de NaOH en la titulación de una alícuota de 0.5 ml de muestra.

TABLA 5.1
VOLUMEN GASTADO DE NAOH 0.1045 N

t (s)	Vgastado1 (ml)	Vgastado2 (ml)	Vgastado3 (ml)	Vprom (ml)
75.6	26.3	26.2	26.3	26.3
675.6	21.1	21	21.1	21.1
1275.6	17.4	17.2	17.3	17.3
1875.6	16.4	16.2	16.3	16.3
2475.6	13.6	13.4	13.6	13.5
3075.6	11.6	11.5	11.4	11.5
3675.6	11	11.3	11.1	11.1
4275.6	10.8	10.7	10.5	10.7
4875.6	9.4	9.3	9.3	9.3
5475.6	8.5	8.4	8.2	8.4
7875.6	6.2	6.1	6.3	6.2
9075.6	6.2	6.1	6	6.1
10275.6	5	5.2	5.1	5.1
11475.6	4.7	4.6	4.6	4.6
12675.6	4.4	4.3	4.2	4.3
12685.6	4.4	4.3	4.3	4.3
15075.6	4.1	4	4.2	4.1
16275.6	4.1	4.1	4	4.1
17475.6	3.7	3.6	3.8	3.7
18675.6	3.7	3.5	3.7	3.6
19875.6	3.7	3.6	3.7	3.7

Fuente: Elaboración propia

B) Determinación de las concentraciones de ácido acético en la mezcla

$$[CH_3COOH]_0 = 5.5575 \text{ Kmol} / \text{m}^3$$

$$[CH_3OH] = 16.726 \text{ Kmol} / \text{m}^3$$

$$[NaOH] = 0.1045 \text{ Kmol} / \text{m}^3$$

Con el volumen gastado de NaOH obtenido determinamos los valores de concentración de acidez median te la siguiente formula:

$$[CH_3COOH] = \frac{V_{NaOH(gastado)} * [NaOH]}{V_{CH_3COOH}}$$

TABLA N° 5.2

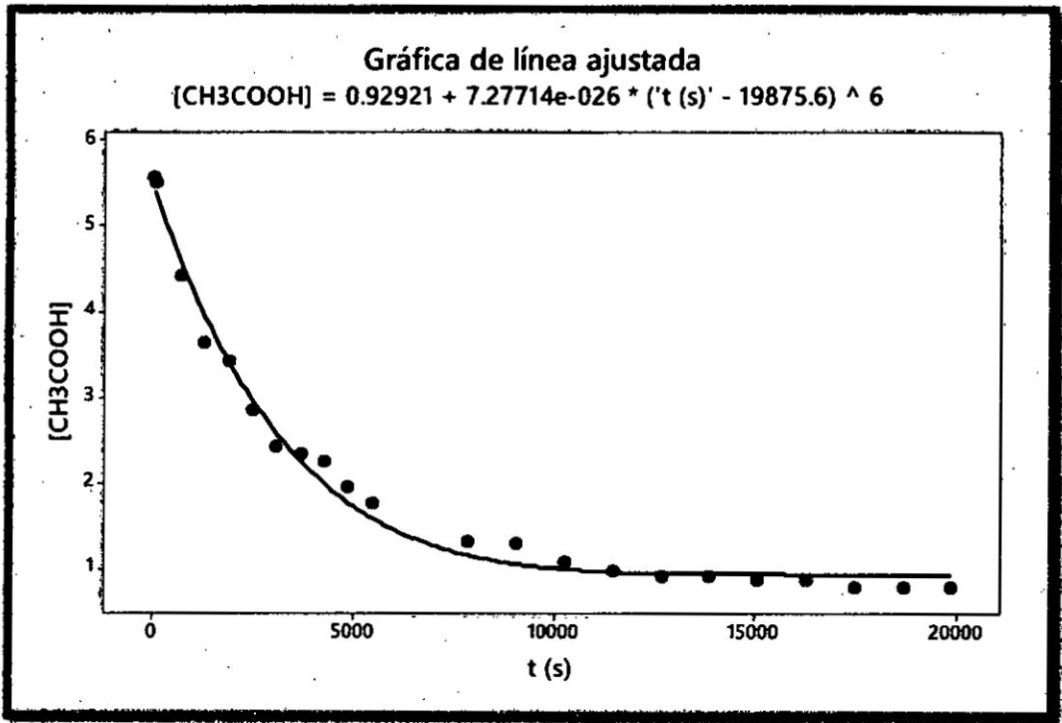
CONCENTRACIÓN DE ACIDO ACÉTICO Y CONVERSIÓN A T= 50°C

t (s)	[CH ₃ COOH] Kmol/m ³	X
0	5.3	0
75.6	4.2	0.01
675.6	4.4	0.21
1275.6	3.5	0.35
1875.6	3.3	0.39
2475.6	2.7	0.49
3075.6	2.3	0.57
3675.6	2.2	0.58
4275.6	2.1	0.60
4875.6	1.9	0.65
5475.6	1.7	0.69
7875.6	1.2	0.77
9075.6	1.2	0.77
10275.6	1.0	0.81
11475.6	0.9	0.83
12675.6	0.9	0.84
13875.6	0.9	0.84
15075.6	0.8	0.85
16275.6	0.8	0.85
17475.6	0.7	0.86
18675.6	0.7	0.86
19875.6	0.7	0.86

Fuente: Elaboración propia

GRÁFICA N° 5.1

CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉNTICO VS. TIEMPO A T = 50°C



Fuente: Elaboración propia

C) Concentraciones de reactantes y productos

Hallamos las concentraciones de los reactantes y productos

$$[CH_3OH]_t = [CH_3OH]_0 - ([CH_3COOH]_{t-1} - [CH_3COOH]_t)$$

TABLA N° 5.3**CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS A T= 50°C**

t (s)	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ OH]	[CH ₃ COOCH ₃]	[H ₂ O]
0	5.5575	16.726	0.00	0.00
75.6	5.5	16.66	0.07	0.07
675.6	4.4	15.57	1.15	1.15
1275.6	3.6	14.78	1.94	1.94
1875.6	3.4	14.58	2.15	2.15
2475.6	2.8	14.00	2.73	2.73
3075.6	2.4	13.57	3.15	3.15
3675.6	2.3	13.50	3.23	3.23
4275.6	2.2	13.40	3.33	3.33
4875.6	2.0	13.12	3.61	3.61
5475.6	1.7	12.92	3.81	3.81
7875.6	1.3	12.46	4.26	4.26
9075.6	1.3	12.44	4.28	4.28
10275.6	1.1	12.23	4.49	4.49
11475.6	1.0	12.14	4.59	4.59
12675.6	0.9	12.07	4.66	4.66
13875.6	0.9	12.07	4.65	4.65
15075.6	0.9	12.03	4.70	4.70
16275.6	0.8	12.02	4.71	4.71
17475.6	0.8	11.94	4.78	4.78
18675.6	0.8	11.93	4.80	4.80
19875.6	0.8	11.93	4.79	4.79

Fuente: Elaboración propia

Corrida Experimental II

- Velocidad de agitación: 400 RPM
- Temperatura de reacción: 59°C +/- 1°C

A) Determinación de volúmenes gastados de NaOH en la titulación de una alícuota de 0.5 ml de muestra.

TABLA N° 5.4
VOLUMEN GASTADO DE NAOH 0.1045 N

t (s)	Vgastado1	Vgastado2	Vgastado3	Vprom (ml)
993	14.8	15.2	14.9	15.0
1620	13.5	14.2	13.8	13.8
2220	10.9	11.2	11	11.0
2820	9	8.9	9.1	9.0
3420	7.7	7.5	7.8	7.7
4620	5.7	5.5	5.6	5.6
5820	5	4.8	4.9	4.9
7020	4.5	4.7	4.8	4.7
8220	4.6	4.4	4.5	4.5
9420	3.9	3.7	4	3.9
10800	3.7	3.6	3.7	3.7
12000	3.6	3.6	3.7	3.6
13800	3.6	3.7	3.6	3.6

Fuente: Elaboración propia

B) Determinación de las concentraciones de ácido acético en la mezcla dentro el reactor discontinuo

$$[CH_3COOH]_0 = 5.5687 \text{Kmol} / m^3$$

$$[CH_3OH] = 16.7061 \text{Kmol} / m^3$$

$$[NaOH] = 0.1045 \text{Kmol} / m^3$$

Con el volumen gastado de NaoH obtenido determinamos los valores de concentración de acidez median te la siguiente formula:

$$[CH_3COOH] = \frac{V_{NaOH(gastado)} * [NaOH]}{V_{CH_3COOH}}$$

TABLA N°5.5

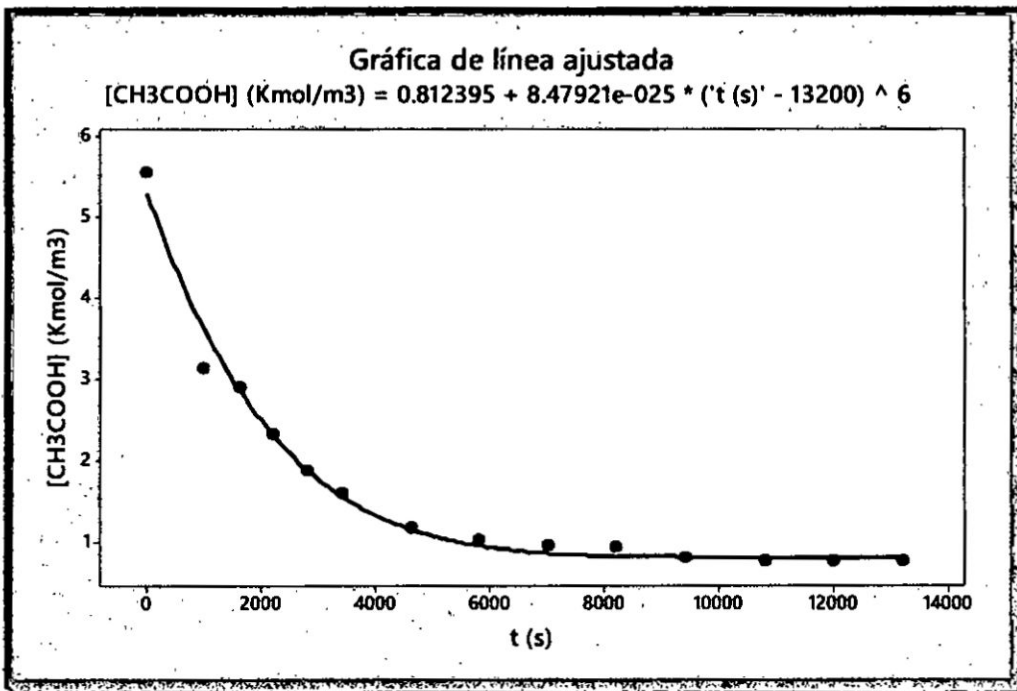
CONCENTRACIÓN DE ACIDO ACÉTICO Y CONVERSIÓN A T = 59°C

t (s)	[CH ₃ COOH] Kmol/m ³	X
0	5.57	0.46
993	3.14	0.50
1620	2.89	0.60
2220	2.31	0.68
2820	1.87	0.73
3420	1.59	0.80
4620	1.17	0.82
5820	1.02	0.83
7020	0.96	0.84
8220	0.94	0.86
9420	0.79	0.87
10800	0.76	0.87
12000	0.75	0.87

Fuente: Elaboración propia

GRAFICA N° 5.2

CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO Y CONVERSIÓN A T = 59°C



Fuente: Elaboración propia

C) Concentraciones de reactantes y productos

Hallamos las concentraciones de los reactantes y productos

$$[CH_3OH]_i = [CH_3OH]_0 - ([CH_3COOH]_{i-1} - [CH_3COOH]_i)$$

TABLA N° 5.6

CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS A T= 59°C

t (s)	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ OH]	[CH ₃ COOCH ₃]	[H ₂ O]
0	5.57	16.7061113	0	0
993	3.14	14.27	2.43	2.43
1620	2.89	14.03	2.67	2.67
2220	2.31	13.45	3.26	3.26
2820	1.87	13.01	3.70	3.70
3420	1.59	12.73	3.98	3.98
4620	1.17	12.31	4.40	4.40
5820	1.02	12.16	4.54	4.54
7020	0.96	12.10	4.61	4.61
8220	0.94	12.08	4.63	4.63
9420	0.79	11.93	4.77	4.77
10800	0.76	11.90	4.81	4.81
12000	0.75	11.89	4.82	4.82
13200	0.76	11.90	4.81	4.81

Fuente: Elaboración propia

Corrida Experimental III

- Velocidad de agitación: 400 RPM
- Temperatura de reacción: 61°C +/- 1°C.

A) Determinación de volúmenes gastados de NaOH en la titulación de una alícuota de 0.5 ml de muestra.

TABLA 5.7
VOLUMEN GASTADO DE NaOH 0.09910 N

t (s)	Vgastado1	Vgastado2	Vgastado3	Vgastado prom (ml)
1	20.9	20.2	21.6	20.900
10	15.1	14.6	15.2	14.967
20	10.9	10.6	10.6	10.700
30	7.9	7.7	8	7.867
40	6.7	6.6	6.7	6.667
60	4.8	4.8	4.7	4.767
80	3.4	3.7	3.6	3.567
100	3	2.9	3	2.967
120	2.5	2.6	2.5	2.533
140	2.4	2.3	2.3	2.333
160	2.3	2.1	2.2	2.200
180	2.3	2.3	2.2	2.267

Fuente: Elaboración propia

B) Determinación de las concentraciones de ácido acético en la mezcla dentro el reactor discontinuo

$$[CH_3COOH]_0 = 5.57795 \text{Kmol} / m^3$$

$$[CH_3OH] = 16.7339 \text{Kmol} / m^3$$

$$[NaOH] = 0.09910 \text{Kmol} / m^3$$

Con el volumen gastado de NaOH obtenido determinamos los valores de concentración de acidez median te la siguiente formula:

$$[CH_3COOH] = \frac{V_{NaOH(gastado)} * [NaOH]}{V_{CH_3COOH}}$$

Las GRAFICAS 5.1, 5.2 y 5.3 muestran el comportamiento de la concentración del ácido acético en el tiempo, mediante un ajuste mediante la regresión no lineal con la herramienta Minitab, permitiendo obtener la ecuación que describa.

- **Obtención del valor de la constante de equilibrio (K_{eq})**

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COOCH_3] * [H_2O]}{[CH_3COOH] * [CH_3OH]} \quad \text{Ec. (23)}$$

TABLA 5.10

DETERMINACIÓN DE CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO

t (s)	Y = dCA/dt	Y _{EST}	Y _{EST} -Y	(Y _{EST} -Y) ²	Constantes	
0	-0.00234177	-0.00291097	0.00056920	3.23992E-07		
60	-0.00227744	-0.00196415	0.00031329	9.81497E-08		
600	-0.00175965	-0.00126588	0.00049377	2.43809E-07	K ₁	0.0000311865
1200	-0.00129951	-0.00080688	0.00049264	2.42691E-07	K ₂	0.0000059624
1800	-0.0009411	-0.00052201	0.00041910	1.75641E-07		
2400	-0.00066653	-0.00040615	0.00026038	6.77972E-08	K ₁ /K ₂ =	5.230524062
3600	-0.00030838	-0.00022855	0.00007983	6.3723E-09		
4800	-0.00012393	-0.00012007	0.00000386	1.48907E-11		
6000	-4.061E-05	-6.6902E-05	-	6.91274E-10		
			0.00002629			
7200	-9.6369E-06	-2.8945E-05	-	3.72789E-10		
			0.00001931			
8400	-1.2691E-06	-1.1551E-05	-	1.05727E-10		
			0.00001028			
9600	-3.9658E-08	0	0.00000004	1.57276E-15		
10800	0	-5.7713E-06	-	3.33081E-11		
			0.00000577			

Fuente: Elaboración propia

En donde K_c en el equilibrio a partir de los datos experimentales es:

$$K_{eq} = 2.50985 \quad \text{a } T = 50^\circ\text{C}$$

$$K_{eq} = 2.54416 \quad \text{a } T = 59^\circ\text{C}$$

$$K_{eq} = 5.23052 \quad \text{a } T = 61^\circ\text{C}$$

Con un ajuste de mínimos cuadrados se obtuvo los valores de las Constantes de Equilibrio K_1 y K_2 , para la temperatura igual a 61°C , temperatura elegida para trabajar en el reactor semicontinuo.

$$\text{De } -\frac{dCA}{dt} = rA \quad \text{y la Ec. (1):}$$

Los valores de K_1 y K_2 son:

$$K_1 = 0.000311860$$

$$K_2 = 0.0000059624$$

5.2. Operación en reactor Semicontinuo

5.2.1. Caudal de alimentación desde el Tanque Cilíndrico al reactor

Para la obtención de la configuración, se trabajó en el caudal de alimentación. De los datos obtenidos de volumen vs tiempo de ácido acético descargado al reactor se hizo un ajuste no lineal a y luego se derivó a la expresión de volumen respecto al tiempo.

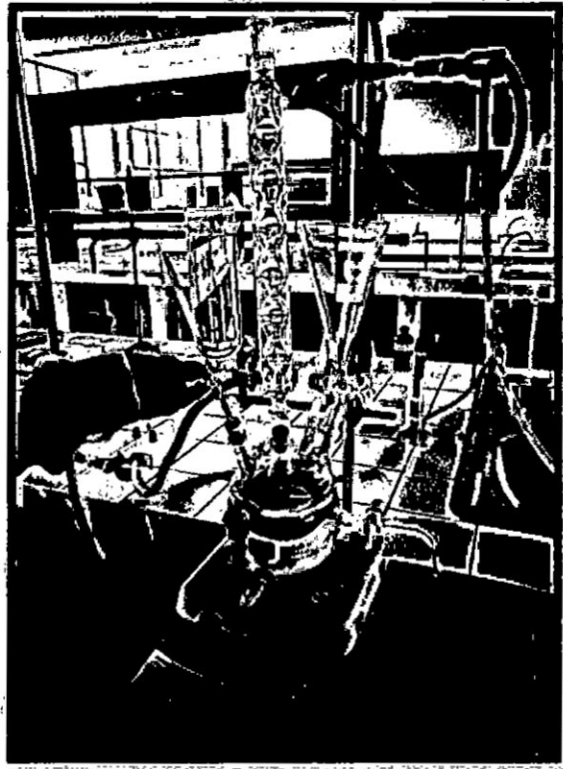
FIGURA N° 5.1

TANQUE CILÍNDRICO QUE CONTIENE AL ÁCIDO ACÉTICO



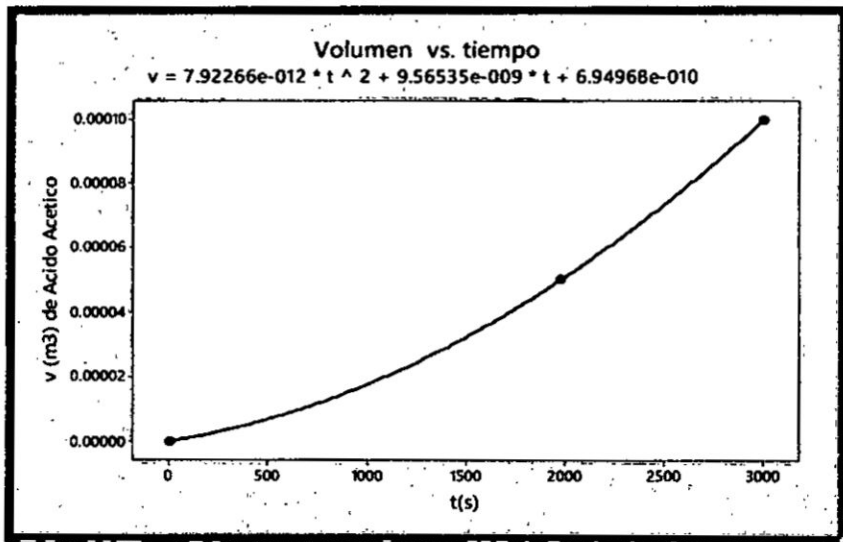
Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 5.2
CONFIGURACION DEL REACTOR SEMICONTINUO



Fuente: Elaboración propia

GRÁFICA N° 5.7
VOLUMEN DE CAIDA DEL ÁCIDO ACÉTICO AL REACTOR VS TIEMPO



Fuente. Elaboración propia

De la expresión del volumen respecto al tiempo obtenemos la expresión para el caudal de alimentación (Ver la Ec. 15).

TABLA N° 5.11

CAUDAL DE ALIMENTACIÓN DEL TANQUE CILINDRICO CON ÁCIDO ACÉTICO AL REACTOR VS. EL TIEMPO A T= 61°C

t (s)	Qs (m ³ /s)
0	1.16E-08
300	1.58E-08
600	1.99E-08
900	2.40E-08
1200	2.81E-08
1620	3.39E-08
1800	3.64E-08
2400	4.46E-08
2700	4.88E-08
3000	5.29E-08

Fuente: Elaboración propia

5.2.2. Concentraciones de reactantes y productos

El tiempo de duración de la reacción fue el tiempo en que demoró en caer los 100 ml de Ácido acético.

Para la determinación de la conversión de x fue la relación de moles de ácido que ha reaccionado respecto a las moles agregadas totales hasta el momento agregadas. Es así que vamos calculando las concentraciones de cada uno de los reactantes y productos.

Conociendo las concentraciones iniciales de los reactantes y de NaOH, determinamos las demás concentraciones:

$$[CH_3COOH]_0 = 17.459 \text{Kmol} / \text{m}^3$$

$$[CH_3OH] = 24.7052 \text{Kmol} / \text{m}^3$$

$$[NaOH] = 0.09910 \text{Kmol} / \text{m}^3$$

TABLA N° 5.12
VOLUMEN GASTADO DE HIDRÓXIDO DE SODIO EN PROCESO
SEMICONTINUO

t(s)	V1 (ml)	V2(ml)	V3(ml)	Vprom(ml)
0	0	0	0	0
300	2.2	2	2	2.07
600	2.8	2.8	2.8	2.80
900	3	3	3	3.00
1200	3	3	3	3.00
1620	3.9	3.9	3.9	3.90
1800	7.4	7.2	7.3	7.30
2400	12.6	12.6	12.9	12.70
2700	14.7	13.8	13.3	13.93
3000	14.1	14.5	14.3	14.30

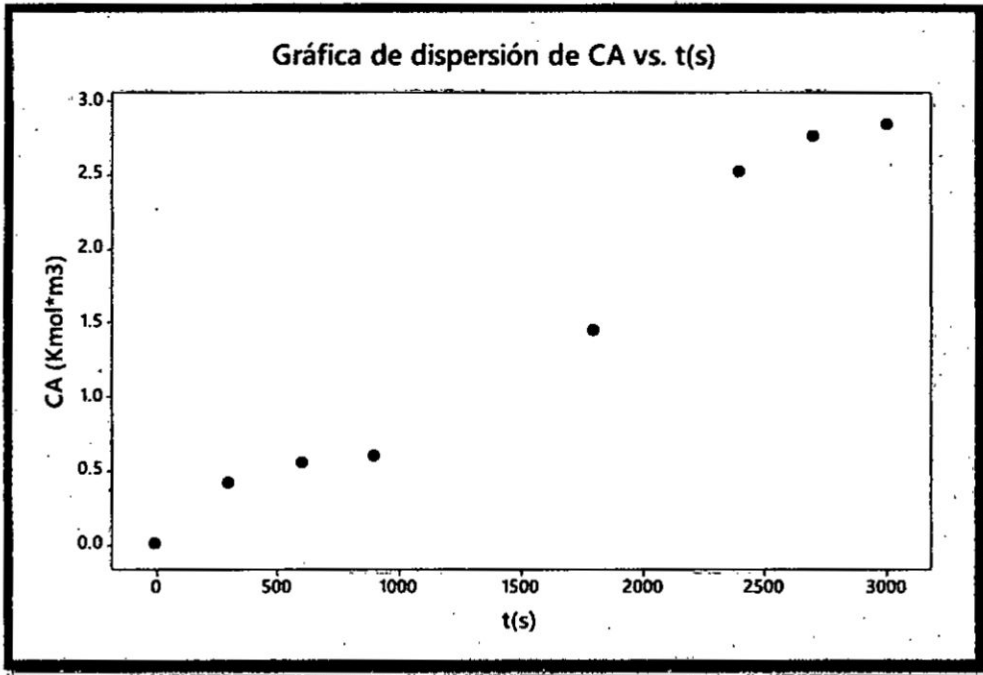
Fuente: Elaboración propia

TABLA N° 5.13
CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS EN PROCESO
SEMICONTINUO

t (s)	[CH ₃ COOH]	[CH ₃ OH]	[CH ₃ COOCH ₃]	[H ₂ O]
0	0	24.7061	0	0
300	0.4096	24.1671	0.4092	0.4092
600	0.555	23.3897	0.5529	0.5529
900	0.5946	22.4205	0.5902	0.5902
1200	0.5946	21.3116	0.5878	0.5878
1620	0.773	19.621	0.7542	0.7542
1800	1.4469	18.8743	1.3684	1.3684
2400	2.5172	16.4117	2.1284	2.1284
2700	2.7617	15.2401	2.1865	2.1865
3000	2.8344	14.1297	2.1042	2.1042

Fuente: Elaboración propia

GRAFICA N° 5.8
CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO VS TIEMPO EN PROCESO
SEMICONTINUO



Fuente: Elaboración propia

En la grafica N° 5.8 se muestra el comportamiento de la concentración del ácido acético en el reactor semicontinuo durante el tiempo de reacción

5.3. Calor de reacción

Determinamos el calor de la reacción que nos permitió conocer cuánto calor es que necesito la reacción para formar los productos deseados. Y lo calculamos a la temperatura de reacción 334 K, a lo que se obtuvo 188.58 Kcal/mol, una reacción endotérmica.

$$\Delta H_{0r} = \Delta H_{0r, \text{productos}} - \Delta H_{0r, \text{reactantes}}$$

$$\Delta H_{0r} = (\Delta H_{0f} + \int_{T_0}^T C_p dt)_{\text{productos}} - (\Delta H_{0f} + \int_{T_0}^T C_p dt)_{\text{reactantes}}$$

$$\Delta H_{0r, \text{productos}} = -285.84 \text{ KJ/mol} + \int_{298k}^{334K} 276370 + -2090.1T + 8.125T^2$$

$$+ -0.014116T^3 + 9.3701 \cdot 10^{-6} T^4 dT + 0 + \int_{298}^{334} 61260 + 270.9T$$

$$\Delta H_{0r, reactantes} = -486.18 \text{ KJ} / \text{mol} + \int_{298k}^{334k} 139650 + -320.8T + 0.8985T^2 dT$$

$$H_{0r} = 788.256 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$H_{0r} = 188.578 \text{ KCal} / \text{mol}$$

VI. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

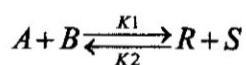
6.1. Contrastación de hipótesis con los resultados

6.1.1. Contraste con Hipótesis Principal

La hipótesis principal que nos refiere al desarrollo de un modelo matemático que se basa en las ecuaciones de balance de masa y de la reacción química, para describir el comportamiento del reactor semicontinuo de la manera más realística a los datos experimentales.

La utilización del software permitió simular las distintas condiciones del reactor ingresando las ecuaciones y datos iniciales a través de una sintaxis sencilla, con el fin de permitir la interpretación más clara para comprender la dinámica del funcionamiento de este reactor.

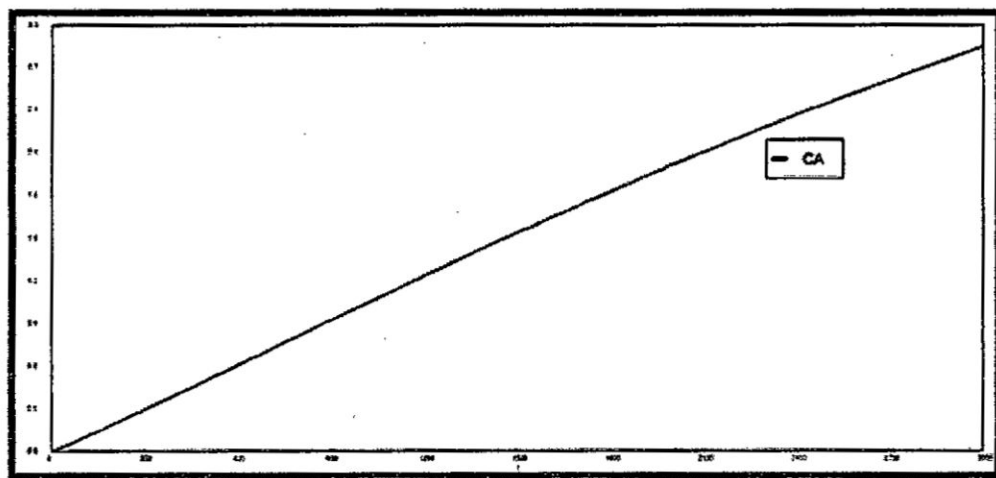
De la Ec. (8) se reemplazó las expresiones de los reactantes y productos por letras para facilitar el lenguaje de tipeo en el simulador, así tenemos:



Comparación de graficas de concentración de ácido acético obtenidas por simulación y el método experimental entre Grafica 6.1 y Grafica N° 5.8

GRAFICA N° 6.1

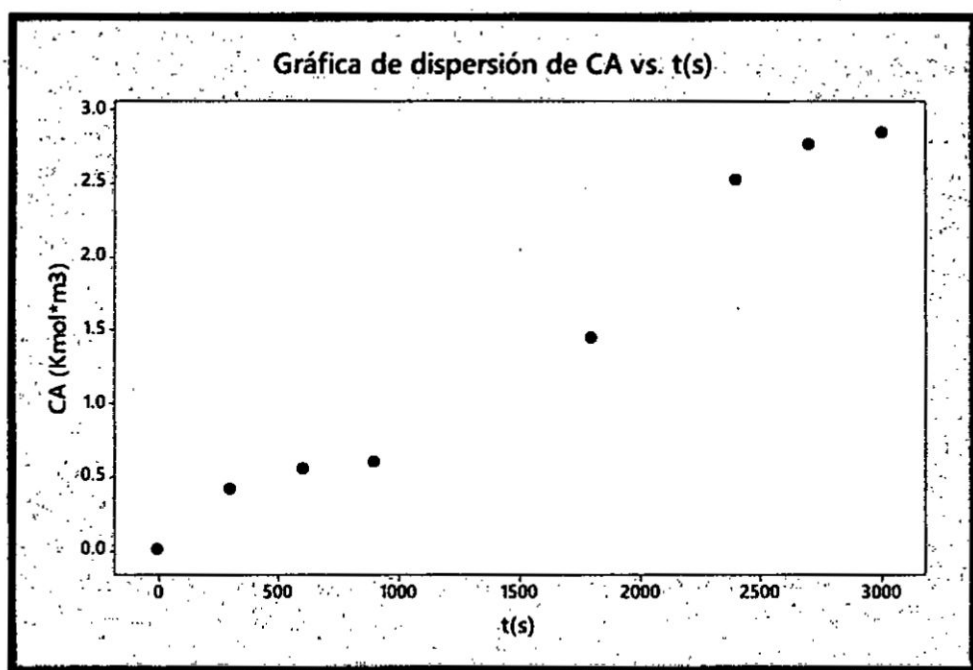
CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO VS TIEMPO A 61°C POR SIMULACIÓN



Fuente: Elaboración propia- POLYMATH 6.0 Profesional Release

GRAFICA N° 5.8

CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO VS TIEMPO A 61°C POR MÉTODO EXPERIMENTAL



Fuente: Elaboración propia

Se muestra la curva de aumento de la concentración de ácido acético en función al tiempo y comparada con la Gráfica 5.7 obtenida de los datos experimentales se obtuvo lo que se esperaba. Calculamos el error relativo para ambos casos entre los datos experimentales y de la simulación obteniéndose 0.578%, considerado un valor muy aceptable, muy por debajo del límite de error relativo 5%.

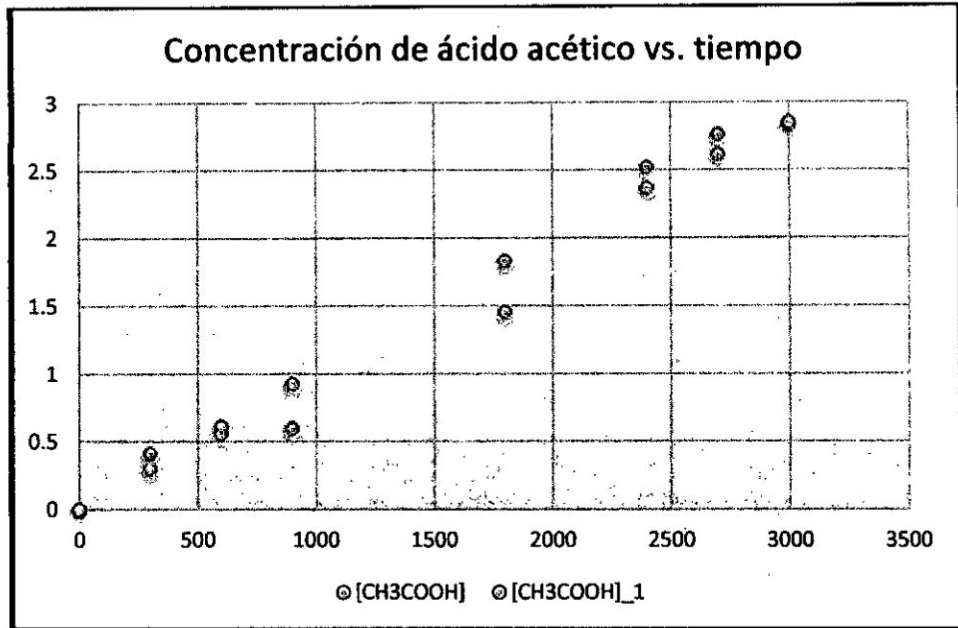
TABLA N° 6.1

CONCENTRACIÓN FINAL DE ÁCIDO ACÉTICO EN REACTOR SEMICONTINUO

Resultados de concentraciones de Ácido acético	
Método experimental	Método por simulación
0 Kmol/ m ³	0 Kmol/m ³
2.8344 Kmol/ m ³	2.850804 Kmol/m ³

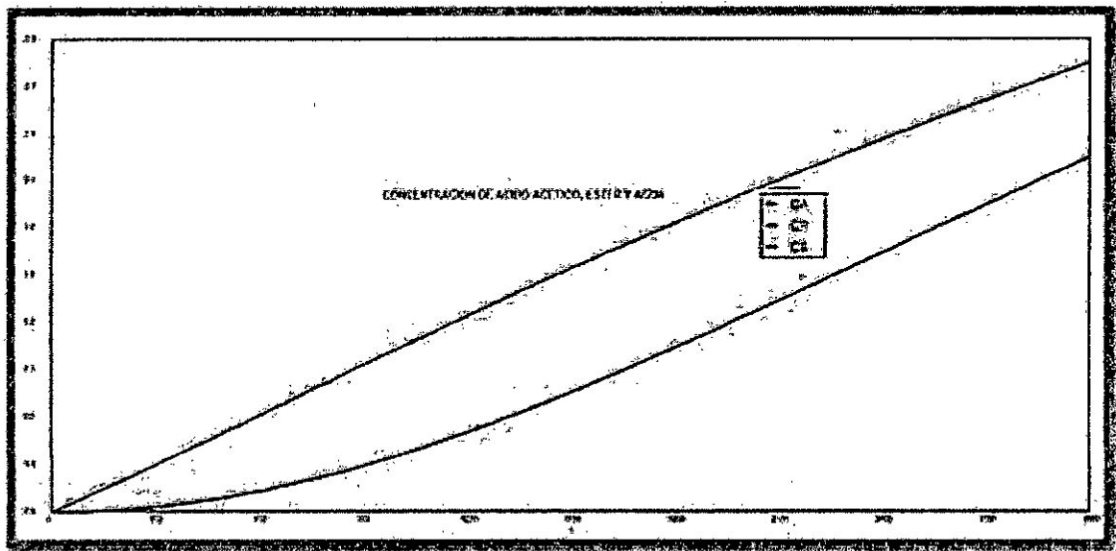
Fuente. Elaboración propia.

GRÁFICA N° 6.2
COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES Y SIMULACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO VS. TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

GRAFICA N° 6.2
CONCENTRACIÓN DE ACIDO ACÉTICO, ÉSTER Y AGUA



Fuente: Elaboración propia

6.1.2. Contraste con Hipótesis Secundaria

- a. La hipótesis que nos habla de las condiciones de operación eficaces para la obtención de las constantes de Equilibrio en reactor batch menciona que la temperatura de reacción óptima en cuanto a conversión es la más cercana a la T° de ebullición del metanol (64.5°C), y después de trabajar las tres corridas a las mismas condiciones solo modificando la temperatura se llegó a encontrar lo siguiente:

TABLA N° 6.2

CONVERSIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO EN EL TIEMPO DE EQUILIBRIO

	Resultados de concentraciones de Ácido acético	
	Tiempo de reacción	Conversión del ácido
Corrida I a $T = 50^\circ\text{C} \pm 1$	331.26	0.96
Corrida II a $T = 58^\circ\text{C} \pm 1$	220	0.87
Corrida III a $T = 61^\circ\text{C} \pm 1$	180	0.92

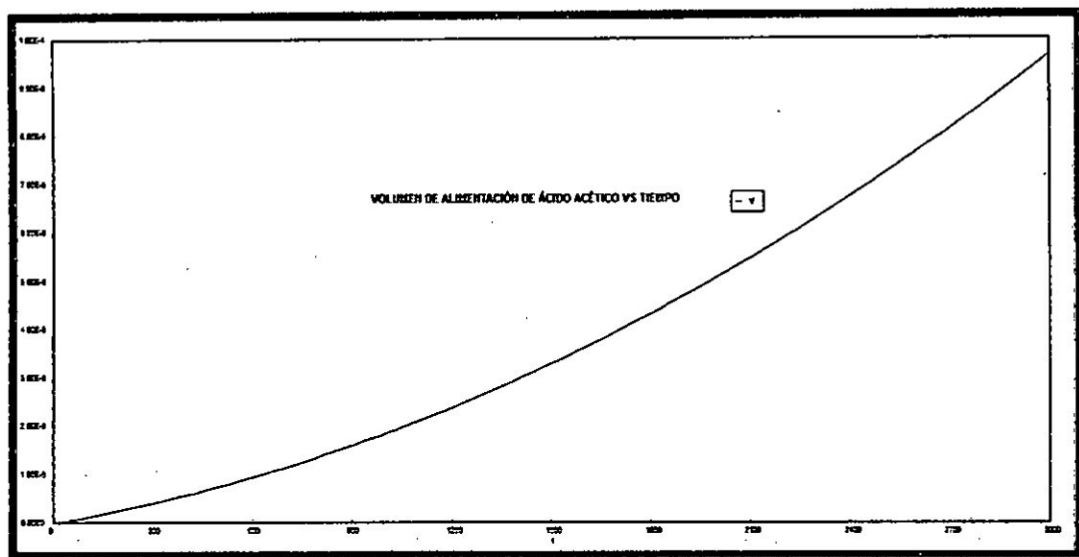
Fuente: Elaboración propia.

Observamos que se obtuvo una alta conversión ($X = 0.92$) en un tiempo menor (180 minutos) frente a las dos primeras corridas, además se comprueba que la temperatura a la cual se obtuvo los datos más eficaces fue la temperatura más próxima a la temperatura de ebullición del metanol (64.5°C), como se estimó por antecedentes encontrados para esta investigación.

- b. La hipótesis que trata sobre la configuración del reactor semicontinuo tiene incidencia en el diseño de alimentación al reactor, en el que se precisó que para el proceso de obtención del acetato de metilo en el reactor semicontinuo, este tendría que contar con un tanque desde donde permita alimentar con un flujo continuo al reactor y graduar su velocidad de alimentación.

GRAFICA N° 6.3

VOLUMEN DE ALIMENTACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO VS. TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

Comparando con la **GRÁFICA 5.7** se pudo observar que la velocidad de alimentación no es constante en el tiempo en ambas gráficas, pero se pudo encontrar su comportamiento a través del tiempo.

TABLA N° 6.3

VOLUMEN DE DESCARGA DEL ÁCIDO ACÉTICO DESDE EL TANQUE CILÍNDRICO

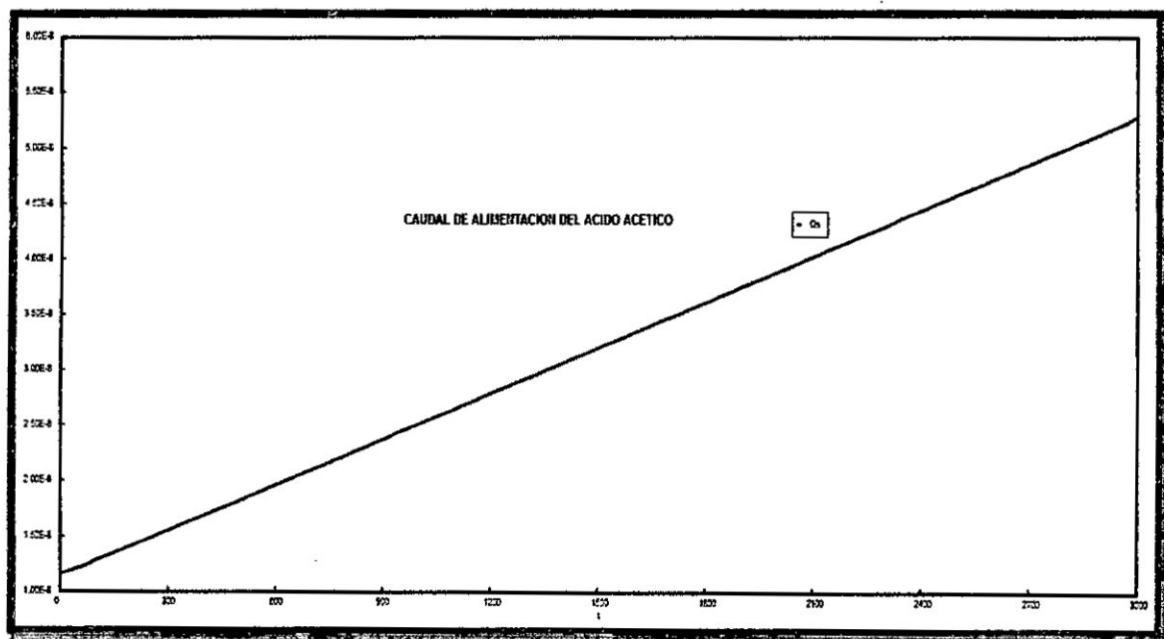
Resultados de volumen de alimentación al reactor	
Valor Experimental (ml)	Valor de Simulación (ml)
0	0.01164
100	96.81

Fuente. Elaboración propia

En el tiempo 0 no existe el vaciado del ácido desde el tanque cilíndrico hacia el reactor y al cabo de 51 minutos se termina vaciando los 100 ml deseados para la reacción de esterificación.

GRAFICA N° 6.4

CAUDAL DE ALIMENTACION DEL ÁCIDO ACÉTICO



Fuente. Elaboración propia

6.2. Contraste de resultados con otros estudios similares.

El valor de la constante de equilibrio se da por la razón de las concentraciones de los productos entre las concentraciones de los reactantes. En esta investigación se obtuvo un valor de K_c igual a 5.23052. Según otros resultados (Francisco J. Sanchez C, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia) para la reacción de metanol con ácido acético a una temperatura igual a 155°C, sin catalizador durante 1 hora y con un porcentaje de conversión de 55.59 % se obtuvo un $K_c = 5.24$. Con el antecedente encontrado podemos decir que nuestra hipótesis es afirmativa, ya que nos permitió trabajar desde un reactor batch a condiciones controladas y determinadas.

VII. CONCLUSIONES

- a) El modelamiento desarrollado para el proceso de obtención de acetato de metilo en un reactor semicontinuo mostró que los resultados de la simulación en Polymath alcanzaron resultados muy similares a los datos experimentales, los cuales fueron también determinados a partir de las hipótesis planteadas. En tanto que permitió contar con una alternativa más de operación eficaz ya que permitió encontrar una conversión alta de reactantes en un menor tiempo, espacio y generar además menor contaminación usando como catalizador una resina de intercambio iónico fuertemente ácida que le proporcionó las condiciones suficientes para la reacción de esterificación.

- b) Los resultados de la simulación se obtuvieron utilizando las constantes cinéticas encontradas a partir de los ensayos en el laboratorio, mostraron que los valores observados experimentalmente de las concentraciones finales de ácido acético se ajustan a las predicciones del modelo.

- c) Se caracterizó el flujo de alimentación al reactor, como proceso transitorio el cual fue factible gracias a la configuración que tuvo el reactor semicontinuo. Un tanque cilíndrico para la alimentación fue lo que conformó la configuración del reactor y que permitió regular la velocidad de salida del ácido y controlar su comportamiento en el tiempo.

VIII. RECOMENDACIONES

- a) A efectos de mejorar la obtención de las constantes cinéticas se recomienda trabajar con intervalo de temperaturas más separados para ver el efecto de conversión y tiempo de reacción.
- b) Con el fin de evitar los gastos de más de los reactivos, se recomienda realizar desde un inicio las pruebas de alimentación en el mismo reactor, ya que así permite considerar todas las condiciones de operación cuando se define los resultados, el método y se tiene todo preparado para dar inicio a la reacción.
- c) Se recomienda detallar más a fondo conceptos y fundamentos de la esterificación para poder mejorar el proceso de esterificación y así poder representar un proceso más eficiente en la simulación.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LLIANA ERNESTINA MEDINA RAMÍREZ, NORMA ANGÉLICA CHÁVEZ, JUAN JÁUREGUI RINCÓN, **Biodiesel , un combustible renovable** Colombia, 2012
2. WADE L. QUÍMICA ORGÁNICA, **Ácidos carboxílicos y derivados**, México, 2º Edición, S.A 1993.
3. J.M.SMITH, **Ingeniería de la Cinética Química**, México, Sexta impresión 1991.
4. OCTAVE LEVENSPIEL **Ingeniería de las reacciones químicas**, Barcelona, España, Editorial Reverte, S.A., 1986.
5. SHINSKEY, F. G. **Process Control Systems (Application, Design and Tuning)**. Mc Graw Hill. Third Edition. U.S.A., 1998.
6. PÉREZ, AÍDA Y PEÑA, ELIANA (2001), **Simulación para el Control de Reactores Químicos Tipo Tanque Continuamente Agitados y por Lotes**, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
7. M. DOLORS GRAU VILALTA, **Estudio del comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuos: Modelización y comprobación experimental**, Universidad Politécnica de Ctalunya, 1999.
8. ORJUELA LONDOÑO, ÁLVARO; LEIVA LENIS, **Estudio de la síntesis de acetato de butilo-2. Análisis de las condiciones de equilibrio químico**, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Colombia, 2005.

9. ENRIQUE VELO GARCÍA, **Cinética, equilibrio y transporte de materia en hidratación catalítica directa de isoButeno a ter-Butanol**, Barcelona, julio de 1992.
10. EVA M^a TALAVERA RODRÍGUEZ Y FRANCISCO A. OCAÑA LARA, **Cinética de hidrolisis del acetato de metilo**, Facultad de Ingeniería Química, Colombia, 2008.
11. MIGUEL ANGEL GOMEZ GARCIA, **Desarrollo de un catalizador solido de carácter ácido 3. Actividad cinética**, Revista e Ingeniería No 42 abril de 1999.
12. PAUKA MAZO, LAILA GALEANO Y GLORIA RESTREPO, **Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma calentamiento convencional vs microondas**, Universidad tecnológica de Pereira, agosto de 2007.
13. BERNARDINO RAMIREZ DURAND, **Evaluación del factor de efectividad en el proceso de obtención de lactato de etilo, catalizado con amberlite IR 120**, Callao, setiembre del 2011.
14. Wilmar Osorio Viana, **Desarrollo de un proceso intensificado para la producción de acetato de isoamilo mediante tecnología de membranas**, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogota, 2014.
15. JAVIER ORLANDO ACEVEDO BELTRAN Y ALVARO ANDRES SARMIENTO NIETO. **Simulación y diseño básico de un reactor hidrolisis enzimática de bagazo de caña**. Universidad Nacional de Santander, Facultad de Ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2008.

16. NICOLAS JOSE SCENA, **Capítulo IV. Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos**, 1999.
17. AIDA PEREZ, ELIANA PEÑA Y PASCUAL ALJIBES D. **Modelación, simulación y control de un reactor por los lotes utilizando Matlab –Simulink.**, Revista Ingeniería UC. Vol 10, N° 2 , 2003.
18. EDWIN JAVIER HERNANDEZ REAÑO Y LILIBETH MEJIA SANDOVAL, **Elaboración de una herramienta para la simulación de reactores batch en ASPEN HYSYS**, Universidad Industrial de Santander, Facultad Físicoquímicas , Ingeniería Química, Bucaramanga, 2009.
19. FANNY ESTHER HIDALGO DOMÍNGUEZ, **Diseño y construcción de un desmineralizador de lecho múltiple**, Tesis de grado para obtener el título de ingeniero químico, Universidad Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química, 2006.
20. **Metodo para determinar la capacidad de intercambio de ionico en una resina catiónica.** Se encuentra disponible en :
https://www.ecured.cu/Resina_de_Intercambio_I%C3%B3nico

X. ANEXOS

10.1. Matriz de Consistencia

10.2. Sintaxis para la Simulacion en Polymath 6.0 Profesional

TABLA A.1. MATRIZ DE CONSISTENCIA

PROBLEMA	OBJETIVO	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
¿Cómo debe ser el modelamiento de la conversión de Acetato de Metilo en un reactor semicontinuo catalizado por resinas Amberlyte IR - 120?	Encontrar las constantes de velocidad específica de reacción, así como la constante de equilibrio para el proceso de esterificación del acetato de metilo.	Es posible implementar el modelamiento matemático del proceso de esterificación del acetato de metilo para una configuración específica de un reactor semicontinuo.	Y: Modelamiento matemático para el proceso de obtención de acetato de metilo en reactor semicontinuo.	Perfiles de comportamiento en el que opera el reactor semicontinuo en la reacción de Esterificación.	Representación más cercana al modelo real.	Simulación del modelamiento en POLYMATH 6.0 Profesional Release
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLES INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
<p>a. ¿Cómo se obtiene las constantes de velocidad específica y de equilibrio para el proceso de esterificación en la obtención de acetato de metilo?</p> <p>b. Como es la configuración del reactor semicontinuo para el proceso de esterificación en la obtención de acetato de metilo</p>	<p>a. Encontrar las constantes de velocidad específica de reacción, así como la constante de equilibrio para el proceso de esterificación a acetato de metilo.</p> <p>b. Determinar una configuración específica de operación de reactor semicontinuo para el proceso de esterificación del acetato de metilo.</p>	<p>a. Las constantes de velocidad de reacción y las propiedades termodinámicas del proceso de obtención del acetato de metilo se encuentran operando con un reactor batch bajo condiciones controladas.</p> <p>b. Hay muchas configuraciones de una operación de un reactor semicontinuo para la producción de acetato de metilo, sin embargo, es posible escoger una de estas configuraciones que consiste en adicionar todo el alcohol al reactor e ir adicionando paulatinamente el ácido acético en un flujo controlado.</p>	<p>a. X1: Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de esterificación en la obtención del acetato de metilo.</p> <p>b. X2: Configuración específica de la operación de un reactor semicontinuo para la esterificación en la obtención del acetato de metilo.</p>	<p>a.1. Temperatura de Reacción en reactor discontinuo.</p> <p>a.2. Constantes de velocidad específica.</p> <p>b. Caudal de alimentación del Ácido acético al reactor.</p>	<p>a. Tiempo de reacción mínimo para un grado de conversión mayor.</p> <p>b. El tiempo de caída más representativo: Mayor al 30% del tiempo que empleó la reacción para llegar al equilibrio</p>	<p>a. Ajuste No Lineal y mínimos cuadrados a los datos experimentales.</p> <p>b. Ajuste No lineal a los datos experimentales.</p>

Y: Modelamiento matemático para implementar para el proceso de obtención de acetato de metilo en reactor semicontinuo.

X1: Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de esterificación de la obtención en acetato de metilo.

X2: Configuración específica de la operación de un reactor semicontinuo para la esterificación en la obtención de acetato de metilo.

10.2. Sintaxis para la Simulación en Polymath 6.0 Profesional

Sintaxis para la Simulación del Proceso Semicontinuo

Balance de Masa en el Tanque cilíndrico

$d(V)/d(t) = Q_s$ # Caudal de alimentación del Ácido Acético al reactor. (m³/s)

$V(0) = 0.000000011635$ # Volumen del Contenido en el Tanque Cilíndrico

$Q_s = 1.37537 * 10^{-11} * t + 1.1635 * 10^{-8}$

$t(0) = 0$

$t(f) = 3000$

Balance de Masa del Ácido acético en el Reactor

$d(CA)/d(t) = Q_s * (CAE - CA) / V_1 + RA$

$CA(0) = 0$ # Concentración inicial de Ácido acético en el reactor. (Kmol/m³)

$CAE = 17.459$ # Concentración del Ácido Acético en la entrada (Kmol/m³)

$V_1 = 2.12 * 10^{-4} + Q_s * t$ # Volumen del contenido en el reactor (m³)

$R_1 = 0.045$ # Radio del Reactor (m)

$\pi = 3.1416$

Balance de Masa de Metanol en el Reactor

$d(CB)/d(t) = RB - Q_s * CB / V_1$

$CB(0) = 24.59014$ # Concentración del Metanol al inicio de la reacción (Kmol/m³)

Balance de Masa de Acetato de Metilo en el reactor

$d(CR)/d(t) = RR - Q_s * CR / V_1$

$CR(0) = 0$ # Concentración del Acetato de Metilo al inicio de la reacción (Kmol/m³)

Balance de Masa de Agua en el reactor

$d(CS)/d(t) = RS - Q_s * CS / V_1$

$CS(0) = 0$ # Concentración del Agua al inicio de la reacción.

Velocidad de reacción

$RA = -k_1 * CA * CB + k_2 * CR * CS$

$RB = RA$

$RR = -RA$

$RS = -RA$

Constantes cinéticas de la reacción

$k_1 = 0.0000311865$

$k_2 = 0.0000059624$

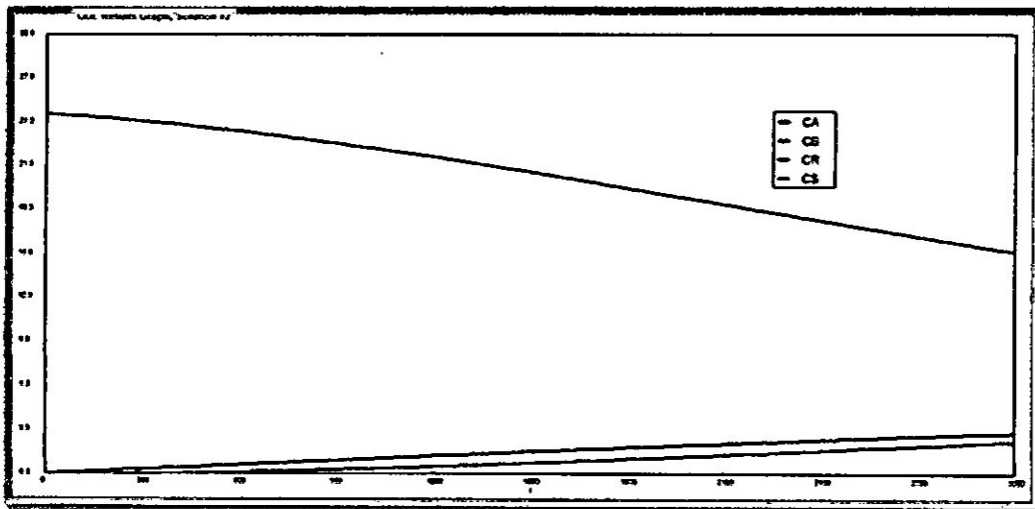
Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	t	0	0	3000.	3000.
2	V	1.164E-08	1.164E-08	9.681E-05	9.681E-05
3	CA	0	0	2.850804	2.850804
4	CB	24.59014	15.15081	24.59014	15.15081
5	CR	0	0	2.252118	2.252118
6	CS	0	0	2.252118	2.252118
7	Qs	1.164E-08	1.164E-08	5.29E-08	5.29E-08
8	CAE	17.459	17.459	17.459	17.459
9	V1	0.000212	0.000212	0.0003707	0.0003707
10	R1	0.045	0.045	0.045	0.045
11	pi	3.1416	3.1416	3.1416	3.1416
12	k2	5.962E-06	5.962E-06	5.962E-06	5.962E-06
13	k1	3.119E-05	3.119E-05	3.119E-05	3.119E-05
14	RA	0	-0.0013168	0	-0.0013168
15	RB	0	-0.0013168	0	-0.0013168
16	RR	0	0	0.0013168	0.0013168
17	RS	0	0	0.0013168	0.0013168

Fuente: Polymath 6.0 Profesional

GRÁFICA A.1

PERFILES DE CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS



Fuente: Polymath 6.0 Profesional

CA: Concentración de ácido acético

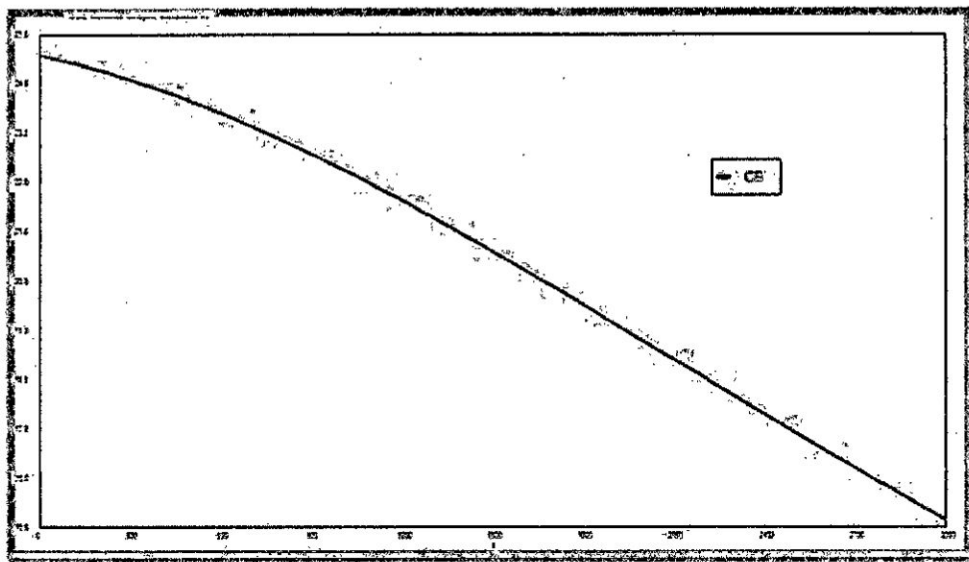
CB: Concentración de metanol

CR: Concentración de acetato de metilo

CS: Concentración de agua

GRÁFICA A.2

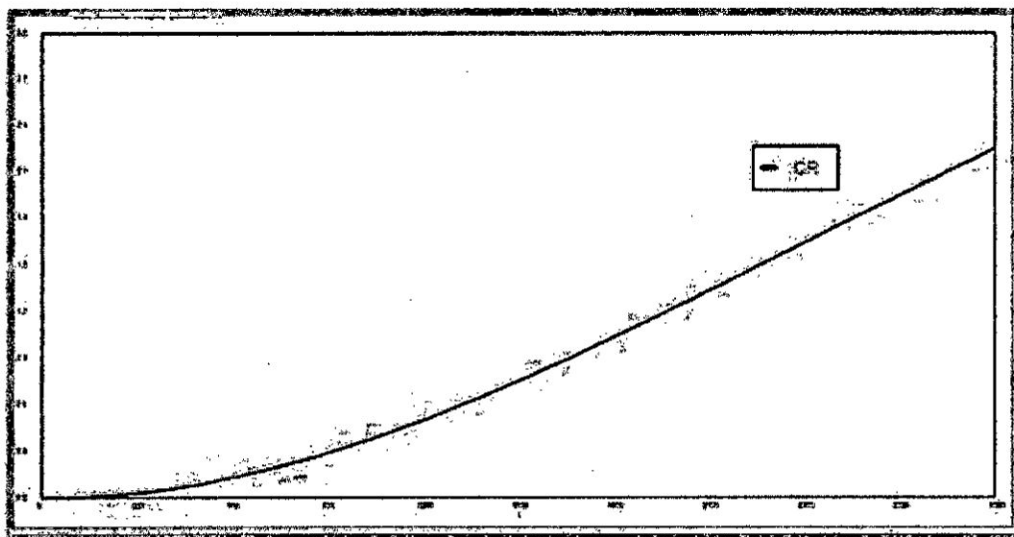
PERFIL DE CONCENTRACION DE METANOL VS. TIEMPO



Fuente: Polymath 6.0 Profesional

GRÁFICA A.3

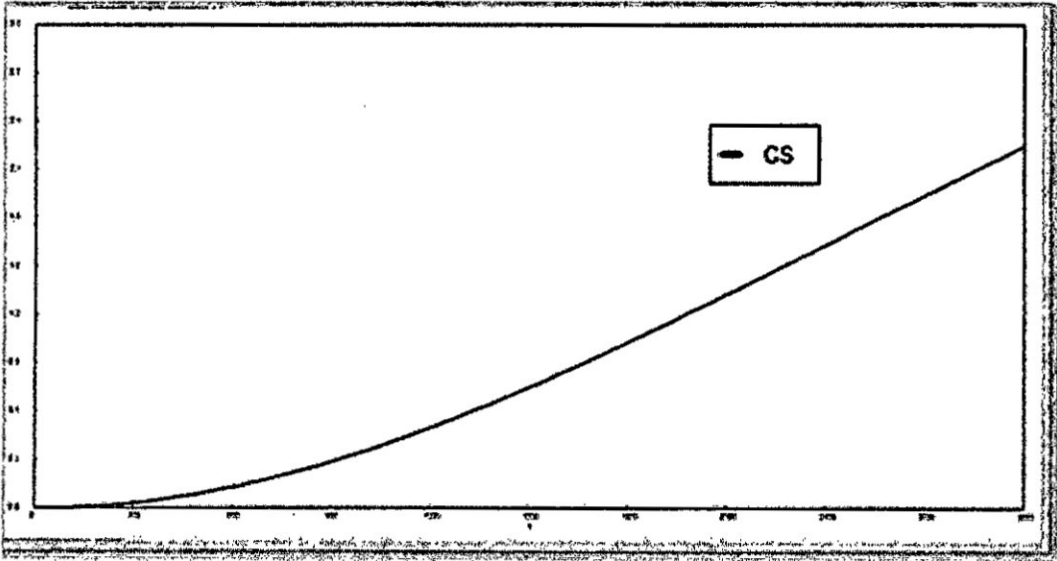
PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DEL ACETATO DE METILO VS. EL TIEMPO



Fuente: Polymath 6.0 Profesional

GRÁFICA A.4.

PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGUA VS EL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

10.3 CUADROS DE DATOS PARA DETERMINAR EL CALOR DE REACCIÓN

TABLA A.2. CONSTANTES DE CAPACIDAD CALOÍFICA

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5
Ácido acético	139650	-320.8	0.8985	0	---
metanol	105800	-362.23	0.9379	0	0
acetato de metilo	61260	270.9	0	0	---
Agua	276370	-2090.1	8.125	-0.014116	9.3701E-06

Fuente: PERRY, Manual del Ingeniero Químico, 6ta Edición.

Valores de constantes para hallar la capacidad calorífica en J/mol*K

$$C_p = C_1 + C_2 * T + C_3 * T^2 + C_4 * T^3 + C_5 * T^4$$

TABLA A.3. SELECCIÓN DE DATOS DE PROPIEDADES FÍSICAS Y ENTALPIAS DE FORMACIÓN

Compuesto	Formula	Masa Molecular	Tf (°C)	Tb (°C)	Hv (KJ/mol)	Hf (KJ/mol)
Acetato de metilo	C3H6O2	74.08	-98.9	57.1	---	15958(l)
Ácido acético	CH3COOH	60.05	16.6	118.2	24.39	-486.18(l)
Agua	H2O	18.016	0	100	40.65	-285.84 (l)
Alcohol metílico	CH3OH	32.04	-97.9	64.7	35.27	-238.6 (l)

Fuente: PERRY, Manual del Ingeniero Químico, 6ta Edición.

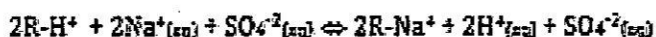
10.3 Método para la determinación de capacidad de intercambio iónico de la Resina catiónica

Determination of the Exchange Capacity of a Cation Ion-Exchange Resin

Introduction

Ion exchange is a process in which ions attached to a high molecular weight polymer are exchanged for other ions in solution. The high molecular weight polymer is normally in the form of small, round spheres called beads. Ion exchange resins are used to demineralize water and to separate mixtures of ions. One important characteristic of ion exchange resin is its capacity, expressed in terms of milliequivalents of exchangeable ion per gram of resin.

Exchange capacity can be measured by exchanging sodium ion (Na^+) for hydrogen form (H^+ initially attached to the resin). The hydrogen ion is then titrated with standard sodium hydroxide solution. The exchange reaction can be represented as:



In the equation, R represents the ion exchange resin. The reaction is an equilibrium process (shown by the double-headed arrow, \rightleftharpoons) and can be forced to completion by using "concentrated" sodium sulfate solution.

Solutions needed for this experiment:

Solution prepared by the student	Solution supplied by the instructor
0.5 M sodium sulfate	Phenolphthalein indicator
0.1000 M sodium hydroxide (standardized by student)	

Instructions for preparing and standardizing sodium hydroxide solution are found at the end of this experiment.

Specialized equipment needed:

You will be using a chromatography column (Figure 1). The column is assembled from three pieces; a relatively long glass column, a valve assembly, and a delivery tip. Before using the column, test it for leaks by filling it with water. If it leaks, tell your instructor so that the problem can be corrected before you start the experiment. Place a small plug of glass wool at the bottom of the chromatography column. The glass wool prevents beads of ion exchange resin from plugging the valve assembly.

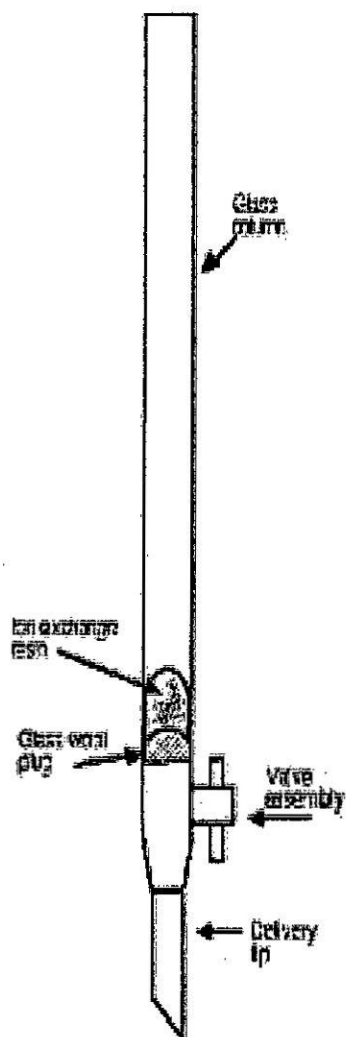


Figure 1. Chromatography column assembled and loaded with ion exchange resin.

Experimental Procedure

Air-drying the resin

1. Transfer ~1 gram of cation exchange resin to a 150 or 250 mL beaker. Cover the beaker with a watch glass, and store it in your equipment locker overnight.
2. **DO NOT DRY THE RESIN IN THE OVEN!**

Loading the chromatography column

1. Fill the column ~ 2/3 full with deionized water. Remove any air bubbles from the column by gently tapping the sides with a glass stirring rod.
2. Accurately weigh a sample of the air dried resin (~0.9 – 1.0 grams) on the analytical balance, and transfer to a 50 mL beaker.
3. Add about 25 mL of deionized water to the resin, and transfer the resin slurry to the column. Use a wash bottle containing DI water to completely transfer all resin to the column.
4. If necessary, a piece of rubber tubing can be attached to the delivery tip, applying intermittent pressure to the tubing causing the water level in the column to rise and fall, expelling air bubbles. (You will of course have to open the valve for this to work).
5. Once the column has been prepared, adjust the water level so that it is ~ 1 cm above the top of the resin bed. Do NOT allow the water level to fall below the top of the resin bed.

Ion exchange

1. Prepare ~300 mL of 0.5 M sodium sulfate solution by dissolving 21.3 grams of sodium sulfate in ~280 mL DI water.
2. Add ~5 mL of the sodium sulfate solution to the column, and adjust the valve so that the solution passes through the column at a rate of 2-3 mL/minute.
3. Add fresh sodium sulfate solution to the column, in 5 mL portions, just often enough to keep the liquid level from falling below the top of the resin.
4. Collect the effluent (the liquid draining from the bottom of the column) in a 500-mL Erlenmeyer flask. When all 300 mL of sodium sulfate has been passed through the column, pass 50 mL of deionized water through the column, collecting the deionized water in the same flask as the effluent.

Titration

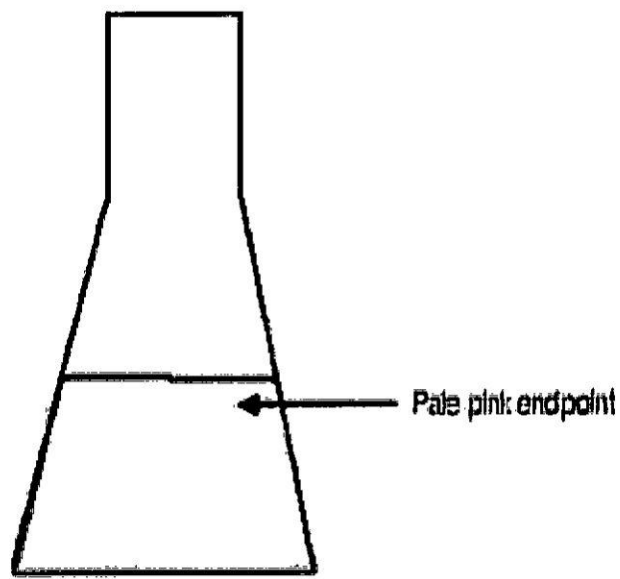
1. Using standardized 0.1000 M sodium hydroxide solution, titrate the entire contents of the 500-mL Erlenmeyer flask to the phenolphthalein endpoint.
NOTE: you get to perform this titration ONCE, so be extremely careful!
2. The exchange capacity, in milliequivalents/gram of resin, is calculated using the formula:

$$\text{Capacity} = \frac{\text{mL}_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{\text{MASS}_{\text{resin}}}$$

Lab report.

A sample report is found at the end of this experiment.

WASTE DISPOSAL: All liquid wastes can be poured down the sink. Discard resin in the trashcan.



Other not so good endpoint colors:

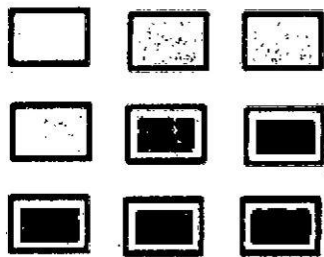


Figure 1. A correct pale pink endpoint, and examples of other possible (wrong) end points.