

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL
SOBRE AMBERLYST 15 EN UN MICRO REACTOR**

KARINA MARIA LONDOÑO CARMONA

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2015**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL
SOBRE AMBERLYST 15 EN UN MICRO REACTOR**

KARINA MARIA LONDOÑO CARMONA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

I.Q JORGE JUAN DAVID MARTINEZ ARBOLEDA. Ph.D

Co-Director

I.Q JORGE HERNAN SANCHEZ TORO .Ph.D

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2015**

Mayo 29 de 2015

Karina María Londoño Carmona

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 82 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

KARINA LONDOÑO C.

AGRADECIMIENTOS

El autor quiere agradecer:

De manera muy especial al director de trabajo de grado ingeniero químico Ph.D. Jorge Juan David Martínez, por su constante acompañamiento, apoyo y motivación a lo largo de la investigación.

Al codirector ingeniero químico Ph.D. Jorge Hernán Sánchez por sus aportes y acompañamiento en el proceso.

Al ingeniero químico Ph.D. Jorge Velásquez por el conocimiento brindado y por sus valiosos aportes.

A la ingeniera química Ph.D Aida Luz Villa y al ingeniero químico Ph.D Edwin Alarcón por su acompañamiento y asesoría.

A mi adorada madre, por darme la motivación y el apoyo día a día, y a mis amigas que siempre me apoyaron y brindaron ánimos para seguir.

CONTENIDO

RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
OBJETIVOS.....	13
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO	14
1.1 Reacción de Esterificación	14
1.2 Resina de intercambio iónico	15
1.3 Modelos de reacción sobre resinas de intercambio catiónico	16
1.3.1 Solución Ideal Cuasi Homogénea (IQH)	16
1.3.2 Modelos de Actividad.....	17
1.3.3 Solución no ideal quasi homogénea (NIQH)	18
1.3.4 Modelos cinéticos basados en la adsorción	18
1.4 Modelo termodinámico	20
1.4.1 Fugacidad y coeficientes de fugacidad	20
1.4.2 Regla de mezclado.....	22
1.4.3 Ecuación de estado: Patel-Teja.....	23
1.4.4 Propiedades de las sustancias	24
1.5 Micro reactores	25
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	28
2.1 Materiales	28
2.2 Tratamiento catalizador	28
2.3 Micro reactor	28
2.4 Montaje Experimental.....	28
2.5 Método de cuantificación	29
2.6 Ajuste de parámetros cinéticos.....	30
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 Comparación de cinéticas obtenidas en un micro reactor vs un reactor convencional	39
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de la reacción empleando un catalizador ácido.....	14
Figura 2. Esquema estructural del Amberlyst 15.....	15
Figura 3. Mecanismo de reacción basado en la adsorción.....	19
Figura 4. Montaje experimental micro reactor.....	34
Figura 5. Efecto de la temperatura en la reacción.....	36
Figura 6. Cinéticas encontradas para una relación molar de 1, 2 y 3 a 313,15 K.....	38
Figura 7. Comparación del comportamiento cinético en un micro reactor vs reactor convencional para una relación molar de 1, 2 y 3.....	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Constantes de adsorción en equilibrio.....	20
Tabla 2. Propiedades de las sustancias.....	24
Tabla 3. Coeficientes de interacción K_{ij}	24
Tabla 4. Diseño de experimentos y resultados de conversión.....	29
Tabla 5. Resultado de ajuste de parámetros cinéticos.....	36
Tabla 6. Energía activación y factores pre exponenciales de la reacción de esterificación propuesta por (Pöpken, 2000) vs (LHHW modificada) micro reactor.....	39
Tabla 7. Datos cinéticos encontrados para un PBR empacado con Amberlyst 36.....	42

RESUMEN

Dado el creciente interés sobre el estudio de esterificación del ácido acético y metanol y su reacción reversible la hidrolisis del acetato de metilo como una reacción modelo para la destilación reactiva (Pöpken, 2000), y teniendo como base que las técnicas de microfabricación se utilizan cada vez más en el campo de la química para realizar estructuras con capacidades superiores a los de los sistemas macroscópicos convencionales (Jense,2001). Se realizó el estudio cinético de esterificación de ácido acético en un micro reactor tubular PBR empacado con la resina de intercambio catiónico Amberlyst 15.

El estudio cinético se realizó en un rango de temperatura de 303,15K -333,15K y relaciones molares de metanol respecto al ácido acético en el flujo de alimentación de 1,2 y 3. Se encontró que la velocidad de reacción y por ende la conversión de la reacción aumenta al incremento de la temperatura. Se determinaron los parámetros cinéticos para las expresiones de los modelos ideal-quasi-homogéneo (IQH), nonideal-quasi-homogéneo (NIQH), Eley-Rideal (ER), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston (LHHW), y el modelo cinético modificado de (LHHW). Las actividades se determinaron mediante modelos de Patel Teja empleando reglas de mezclado de Panagiotopoulos Reid. Entre los modelos investigados se encontró que el modelo LHHW modificado es el que presenta una mayor correlación con los datos experimentales, seguido por el modelo LHHW y ER.

PALABRAS CLAVE: MICRO REACTOR, CINÉTICA, ESTERIFICACIÓN, ÁCIDO ACÉTICO, AMBERLYST 15.

INTRODUCCIÓN

La síntesis de acetato de metilo por medio de la esterificación de ácido acético con metanol, y la reacción reversible, la hidrólisis del acetato de metilo, han recibido creciente interés como una reacción modelo para la destilación reactiva (Pöpken, 2000). Durante la síntesis de alcohol de polivinilo (PVA) y ácido tereftálico puro (PTA) se producen entre 1.5 y 1.7 toneladas de acetato de metilo por tonelada de PVA (Ehteshami, 2006). En las plantas de caprolactama, gran cantidad de desechos ácidos, incluyendo ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos, requieren ser recuperados. Las técnicas de destilación reactiva son económicamente atractivas para convertir estos ácidos mediante alcoholes en ésteres. Los modelos cinéticos y termodinámicos son esencialmente necesarios para llevar a cabo la simulación del proceso de destilación reactiva (Tsai, 2011).

Las reacciones de esterificación se han realizado utilizando tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. Los catalizadores homogéneos se utilizan industrialmente por razones económicas, mientras que factores ecológicos favorecen el uso de catalizadores heterogéneos (Kirumakki, 2006). El cambio industrial hacia procesos más respetuosos del medio ambiente, inició el cambio de procesos catalíticos homogéneos a heterogéneos, por la ventaja de estos últimos en reducción en costos de separación y disminución en la corrosión de los equipos; adicionalmente, se ha encontrado que la selectividad de la reacción podría ser mejor con catalizadores heterogéneos que homogéneos. Las resinas de intercambio iónico presentan facetas muy interesantes para la catálisis heterogénea (Renier, 2006).

De otro lado las técnicas de microfabricación se utilizan cada vez más en el campo de la química para realizar estructuras con capacidades superiores a los de los sistemas macroscópicos convencionales. Además ya se han demostrado aplicaciones de análisis químicos y biológicos, en los que los sistemas químicos microfabricados presentan una serie de ventajas para la síntesis química, estudios de cinética, y desarrollo de procesos (Jense, 2001). De igual manera los microreactores presentan un alto nivel de seguridad ya que permiten un mejor control en el transporte y almacenamiento de sustancias tóxicas, explosivas o de otra manera materiales perjudiciales, ofrecen facilidad en el control térmico de las reacciones, debido a que tienen una mayor disipación térmica, así mismo

proporcionan menores tiempos de residencia, mejoran de manera significativa la transferencia de calor y masa, presentan alta proporción superficie a volumen, permiten operación en forma continua y reacción más rápida de intermediarios inestables, lo que conduce a una mayor producción y selectividad de los productos deseados (Haswell, 2000).

Dado el creciente interés sobre el estudio de esterificación del ácido acético y metanol y su reacción reversible la hidrólisis del acetato de metilo, y teniendo como base en el auge actual que presentan los micro dispositivos, debido a sus ya mencionadas ventajas; el objetivo de esta investigación es el estudio cinético de la esterificación de ácido acético con metanol en un micro reactor empacado con la resina ácida de intercambio catiónico Amberlyst® 15.

El estudio cinético se realizó en un rango de temperatura de (303,15K -333,15K) y relaciones molares de metanol respecto al ácido acético en el flujo de alimentación de 1,2 y 3; la masa de catalizador permaneció fija. Se han realizado estudios cinéticos previos para este proceso de esterificación. (Song,1998) planteó una cinética de esterificación del ácido acético con metanol basado en el modelo de Langmuire-Hinshelwood-Hougen-Watson (LLHW) y calculó los parámetros de actividad mediante el modelo UNIFAC, este estudio se realizó en un reactor tipo batch.

(Pöpken, 2000) presenta una modelo modificado de LHHW, los parametros de actividad los caluclo mediante UNQUAC. Empleó el modelo Langmuire predecir adsorción selectiva de resinas catiónicas y presentó varios datos experimentales para ambas reacciones de hidrólisis y esterificación. También modeló cinética de la reacción en ausencia de un catalizador, todo esto en un reactor tipo batch.

(Yu, 2004) plantea la cinética de hidratación del metil acetato basado en un modelo matemático cuasi-homogeneo, a diferencia de los investigaciones anteriores, utilizó una columna empaquetada como un reactor de lecho fijo en lugar de un reactor tipo batch y llevó a cabo los experimentos de forma continua.

(Tsai, 2011) postula la cinética de esterificación heterogénea de ácido acético con metanol sobre una resina de intercambio catiónico como lo es el Amberlyst 36, usando un reactor

de lecho empacado, la cinética la determina a partir de los modelos ideal-quasi-homogéneo (IQH), nonideal-quasi-homogéneo (NIQH), Eley-Rideal (ER), y Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston (LHHW), los parámetros de actividad fueron calculados mediante NRTL.

Para este estudio cinético de esterificación, en el micro dispositivo PBR se ajustaron los modelos, (IQH), (NIQH), (ER), (LHHW) y (LHHW modificado) las actividades se determinaron mediante modelos de Patel Teja empleando reglas de mezclado de Panagiotopoulos Reid.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la cinética en la obtención de acetato de metilo por esterificación de metanol con ácido acético en un micro reactor PBR empacado con Amberlyst-15.

Objetivos Específicos

Evaluar el efecto de los diferentes niveles de los parámetros de reacción tales como la concentración inicial de metanol, ácido acético, agua y metil acetato, y temperatura de la reacción.

Evaluar ecuaciones de velocidad de reacción propuestas, para la esterificación de metil acetato en un micro reactor empacado a partir de datos experimentales.

Determinar los parámetros asociados a las cinéticas de reacción empleando modelos matemáticos y evaluar los coeficientes de actividad de los compuestos presentes en el medio de reacción.

Realizar un análisis comparativo entre la cinética obtenida en el micro reactor con las cinéticas obtenidas en reactores convencionales reportadas en la literatura.

CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Reacción de Esterificación

La esterificación del ácido acético con metanol, para la formación de metil acetato y agua es un sistema de reacción clásico donde la conversión alcanzada está obligada por el equilibrio. El valor de dicha constante de equilibrio es relativamente pequeño, por lo tanto los iones H^+ se emplean como catalizador a fin de aumentar la velocidad de reacción (Ehteshami, 2006). Los ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico se pueden usar para producir un H^+ ion y catalizar la reacción (Rönnback, 1997). La reacción es:



Los ácidos fuertes causan corrosión en todo el proceso y generan un alto costo al momento de separar y purificar el producto final. A fin de eliminar las desventajas mencionadas, las resinas de intercambio catiónico fuertes que contiene ácido sulfónico (SO_3H) se utilizan generalmente como un catalizador ácido para llevar a cabo la reacción (Ehteshami, 2006). El mecanismo de la reacción empleando un catalizador ácido se muestra en la figura 1.

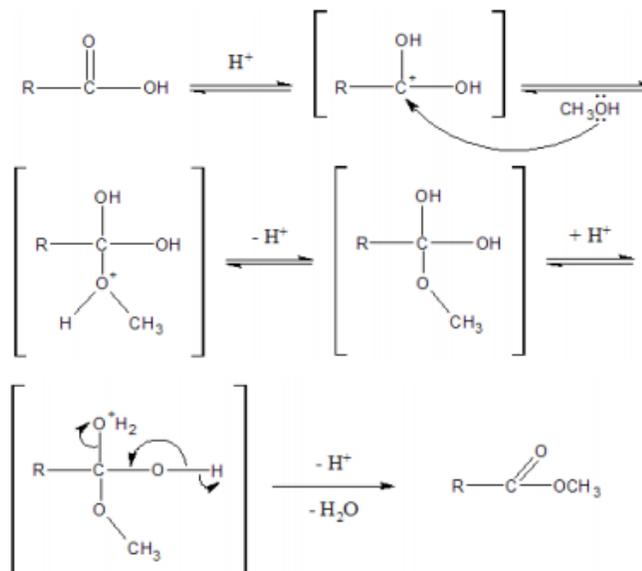


Figura 1. Mecanismo de la reacción empleando un catalizador ácido (Merino, 2013)

1.2 Resina de intercambio iónico

El cambio industrial hacia procesos que son más respetuosos con el medio ambiente, inició el paso de la catálisis homogénea a la catálisis heterogénea. Al considerar catalizadores ácidos, las ventajas entre otras de los catalizadores heterogéneos frente a los catalizadores homogéneos son (Harmer,2001):

- Reducción de la corrosión del equipo
- Disminución en los de costos de separación
- La selectividad de la reacción también podría ser mejor que la alcanzada con un catalizador homogéneo.

Una resina de intercambio de cationes no es más que una matriz de polímero insoluble que puede intercambiar iones con la mezcla adyacente. Las resinas usualmente están formadas por la copolimerización de estireno con divinilbenceno, que actúa como agente de reticulación (Renier, 2006).La cantidad de reticulación tiene un pronunciado efecto en la capacidad de la resina a hincharse cuando se sumerge en solución (Laatikainen, 2002).

Para que la reacción pueda ocurrir sobre la superficie del catalizador, sitios activos tienen que ser colocados en la matriz de resina. Para el caso de las resinas de intercambio catiónico, sitios ácidos se depositan en la matriz del polímero por medio de un tratamiento de la matriz con un ácido fuerte, como lo es el ácido sulfúrico concentrado (Renier, 2006) En la figura 2 se muestra el esquema estructural de la matriz polimérica.

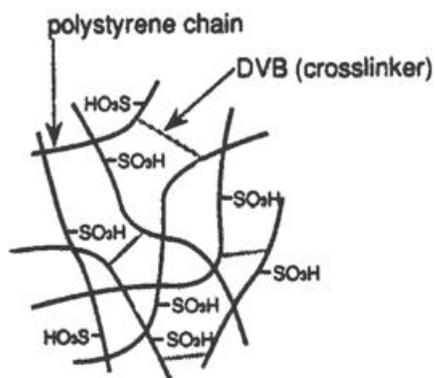


Figura 2. Esquema estructural del Amberlyst 15 (Ehteshami, 2006)

Las resinas de intercambio de cationes se pueden dividir en dos grupos:

- Resinas Gellular, una matriz de gel polimérico homogéneo.
- Resinas macrorreticulares, se componen de pequeñas perlas poliméricas intercaladas con macro poros.

La resina que se utilizó en esta investigación Amberlyst 15, resina de intercambio iónico es un macro poroso. En ausencia de compuestos polares la reacción se limitaría a los macroporos. Sin embargo, los compuestos polares ocasionaran el hinchamiento de las microesferas, lo que permite el acceso más profundo de los reactivos en la estructura del gel, donde se sitúan mayor cantidad de sitios ácidos (Renier, 2006)

Las resinas de intercambio iónico son particularmente susceptible a la sorción de componentes polares, y el agua en particular. La sorción selectiva de agua disminuye la cantidad de sitios activos disponibles para que la reacción se propague, inhibiendo de este modo la velocidad de reacción (Vaidya, 2003)

Dada la sorción selectiva de las resinas de intercambio catiónico, los resultados en la concentración de la reacción para mezclas sobre la superficie de la resina podría ser significativamente diferente a la de los la mezcla de líquidos a granel. Esto da como resultado que una variedad de métodos que han sido utilizados para modelar la velocidad de reacción en una resina de intercambio catiónico: 1) la cinética de reacción en estado pseudo homogénea (Xu, 1996) 2) el modelado de la adsorción de las todas las especies sobre la superficie de la resina (cinética de la reacción de Langmuir-Hinshelwood) (Song , 1998; Pöpkén, 2000); 3) adsorción selectiva de los componentes de la mezcla de reacción (cinetica de reacción Eley-Rideal)(Lilja, 2002;. Altiokka, 2003) y finalmente 4) Descripción de las fases de concentración en la resina mediante los modelos de absorción (Lode, 2004; Mazzotti, 1997)

1.3 Modelos de reacción sobre resinas de intercambio catiónico

1.3.1 Solución Ideal Cuasi Homogénea (IQH)

Para que ocurra una reacción en presencia de un catalizador heterogéneo, los reactivos primero necesita viajar desde el seno del fluido hacia la superficie del catalizador; de aquí

los reactivos tiene que difundirse en los poros del catalizador y, por último, se adsorben en la superficie del catalizador. (Renier 2006)

Cuando se utilizan cinética de reacción en estado pseudo homogéneo para describir la reacción, la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador se supone que es despreciable (Renier, 2006). La velocidad de la reacción obtenida suponiendo solución ideal se expresa en la ecuación 1.2.

$$-r_A = k_f x_A x_B - k_r x_C x_D = k_f \left(x_A x_B - \frac{k_r}{k_f} x_C x_D \right) \quad (1.2)$$

Donde x_i es la fracción molar de cada componente, k_f y k_r son las constantes de velocidad de avance y retroceso de la reacción respectivamente, cada constante se expresa de en función de la temperatura como se indica en la ecuación 1.3 y 1.4.

$$k_f = A_f \exp\left(\frac{-E_{o,f}}{RT}\right) \quad (1.3)$$

$$k_r = A_r \exp\left(\frac{-E_{o,r}}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Y la entalpia molar de reacción se define como:

$$\Delta h_f = E_{o,f} - E_{o,r} \quad (1.5)$$

Sustituyendo las ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.5 en la ecuación 2 la expresión cinética IQH sería.

$$-r_A = A_f \exp\left(\frac{-E_{o,f}}{RT}\right) \left[x_A x_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) x_C x_D \right] \quad (1.6)$$

1.3.2 Modelos de Actividad

Al modelar la reacción de un sistema líquido en el que la mezcla es no ideal, se debe hacer una corrección asociada a la concentración para indicar la salida del caso ideal. La no idealidad generada por la interacción entre las moléculas, así como el tamaño y las diferencias en la forma en que las moléculas participan en una mezcla líquida. Por lo general

los modelos UNIFAC (*universal functional activity coefficient*), UNIQUAC (*universal quasi-chemical equation*) y NRTL (*non random two liquid*) estos modelos se utilizan para predecir el factor de no idealidad es decir el coeficiente de actividad. (Renier, 2006)

La actividad para cada componente i de la mezcla está dada por la ecuación 1.7.

$$a_i = \frac{\widehat{f}_i}{\widehat{f}_i^0} \quad (1.7)$$

Donde \widehat{f}_i es la fugacidad del componente i en la mezcla y \widehat{f}_i^0 es la fugacidad del componente i puro.

Existen varios métodos para determinar la actividad de cada componente, el modelo UNIFAC (Ahtiokka, 2003), UNIQUAC (Pöpkén, 2000), Wilson (Song, 1998) y NRTL (Renier, 2006) dichos modelos fueron empleados como modelos específicos para tener en cuenta la no idealidad en la fase líquida.

1.3.3 Solución no ideal quasi homogénea (NIQH)

La expresión cinética que modela una solución no ideal quasi homogénea está dada en la ecuación 8 donde a_i es la actividad de cada componente en la mezcla.

$$-r_A = A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right] \quad (1.8)$$

1.3.4 Modelos cinéticos basados en la adsorción

Debido a las diferencias de selectividad entre la resina y los diferentes componentes en la mezcla de reacción, la distribución de la concentración en la superficie del catalizador puede ser significativamente diferente a la que se encuentra en la mezcla líquida. Para una precisa descripción de la velocidad de reacción esta concentración tiene que ser conocida. (Renier, 2006)

Isotermas de adsorción se utilizan para relacionar la concentración en la superficie de la resina y la concentración de bulto. Cuando los adsorbentes están diluidos en la solución y la isoterma es lineal se puede aproximar la concentración de los reactivos en el bulto a la de la superficie de la resina (Yu, 2004). Esta estrategia, sin embargo sólo funcionará en

concentraciones diluidas, para las concentraciones más altas se emplean las isothermas de adsorción Langmuir (Song, 1998.; Pöpkén, 2000, Renier, 2006).

1.3.4.1 Langmuir-Hinshelwood y la cinética Eley-Rideal

El modelo de Langmuir-Hinshelwood para la reacción se basa en el principio de que los reactivos son químicamente adsorbidos antes de que se proceda a la reacción. Después, los reactivos se pueden reorganizar y reaccionar antes del proceso de desorción. Un ejemplo de lo que podría ocurrir se presenta en la figura 3.

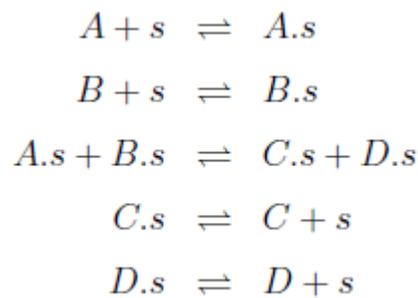


Figura 3. Mecanismo de reacción basado en la adsorción (Renier, 2006)

La velocidad de reacción puede entonces simplemente quedando como una función de la fracción de cada especie adsorbida en el catalizador mediante la ecuación 1.9.

$$r_a = k_1 \left(\theta_A \theta_B - \frac{1}{K_{eq}} \theta_C \theta_D \right) \quad (1.9)$$

La isoterma de adsorción de Langmuir para el componente A se presenta en la ecuación 1.10

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)} \quad (1.10)$$

Si la adsorción de todos los componentes se describe de esta manera se obtiene una ecuación resultante de velocidad de reacción presentada en la ecuación 1.11.

$$r_A = \frac{K_1 (K_A C_A K_B C_B - \frac{1}{K_{eq}} K_C C_C K_D C_D)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (1.11)$$

La derivación para la cinética de la reacción Eley-Rideal es similar a la de Langmuir, la única diferencia es que supone que sólo una parte de las moléculas que participan en la reacción se adsorben sobre el catalizador. Esto dará lugar a una ecuación de velocidad como dada por la ecuación 12 (Renier, 2006).

$$r_A = k_1 \left(\theta_A C_B - \frac{1}{K_{eq}} D_C \theta_D \right) \quad (1.12)$$

Las constantes de adsorción encontradas por los autores (Song, 1998 y Pöpken, 2000) se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Constantes de adsorción en equilibrio

	Song	Pöpken
K_{Metanol}	4,95	5,64
K_{Acido Acetico}	3,18	3,15
K_{Metil Acetato}	0,82	4,15
K_{Agua}	10,5	5,24

1.4 Modelo termodinámico

1.4.1 Fugacidad y coeficientes de fugacidad

Componente Puro

La fugacidad del componente puro se define de acuerdo con la ecuación 1.13 (Henley, 1998).

$$\widehat{f}_i^\circ = \phi_i^\circ P \quad (1.13)$$

Donde:

\widehat{f}_i° : Fugacidad del componente i

ϕ_i° : Coeficiente de fugacidad del componente i

P : Presión del sistema

El coeficiente de fugacidad de un componente puro se determinó de acuerdo con la expresión (Patel, 1980)

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = Z - 1 - \ln(Z - B) + \frac{a}{2RTN} \ln\left(\frac{Z+M}{Z+Q}\right) \quad (1.16)$$

Donde:

$$N = [bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2]^{1/2} \quad (1.17)$$

$$M = \left(\frac{b+c}{2} - N\right) \frac{P}{RT} \quad (1.18)$$

$$Q = \left(\frac{b+c}{2} + N\right) \frac{P}{RT} \quad (1.19)$$

Componente i en la mezcla

La fugacidad del componente i en la mezcla se define (Henley, 1998)

$$\widehat{f}_i = \widehat{\phi}_i x_i P \quad (1.20)$$

Donde:

\widehat{f}_i : Fugacidad del componente i

$\widehat{\phi}_i$: Coeficiente de fugacidad del componente i

x_i : Fracción molar del componente i

P : Presión del sistema

El coeficiente de fugacidad de cada uno de los componentes en la mezcla fue calculado mediante la expresión (Pate, 1980):

$$\ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = \ln\left(\frac{v_m}{v_m - b_m}\right) + \frac{b_m + b'}{v_m - b_m} + \frac{a'}{RT} D_1 + \quad (1.21)$$

$$\frac{a_m}{RT} \left[\frac{v_m}{QD} (b_m^2 + c_m^2 + 6 b_m c_m + b' b_m + 3 b' c_m + 3 b_m c' + c_m c') \right.$$

$$\left. + \frac{1}{QD} (b' c^2 + b_m^2 c' - b_m b' c_m - b_m c_m c') \right]$$

$$+ \frac{D_1}{Q} (b_m b' + 3b_m c' - b_m^2 + 3b' c_m + c_m c' - c_m^2 - 6b_m c_m) - \ln(Z)$$

Donde:

$$Q = -(b_m^2 + 6b_m c_m + c_m^2) \quad (1.22)$$

$$D = v_m^2 + v_m(b_m + c_m) - b_m c_m \quad (1.23)$$

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{-Q}} \ln \left(\frac{2v_m + b_m + c_m - \sqrt{-Q}}{2v_m + b_m + c_m + \sqrt{-Q}} \right) \quad (1.24)$$

1.4.2 Regla de mezclado

Para regla de mezclado de Panagiotopoulos Reid los valores para a' , b' y c' se determinan mediante las siguientes expresiones (Patel, 1980).

$$a' = -2 \sum_j \sum_k y_j y_k \sqrt{a_j} a_k (1 - k_{jk}) - 3 \sum_j \sum_k y_j^2 y_k \sqrt{a_j} a_k (k_{jk} - k_{kj}) \quad (1.25)$$

$$+ 2 \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i} a_j (k_{ij} - k_{ji}) + \sum_j y_j \sqrt{a_i} a_j [1 - k_{ij} + 1 - k_{ji} + (k_{ji} - k_{ij}) y_i]$$

$$b' = (b_i - b_m) \quad (1.26)$$

$$c' = (c_i - c_m) \quad (1.27)$$

Donde,

k_{jk} : Coeficiente de interacción entre los componentes

1.4.3 Ecuación de estado: Patel-Teja

Dado que las sustancias trabajadas son polares, se empleó la ecuación de estado propuesta por Patel-Teja, para realizar una aproximación al valor de Z que es el factor de compresibilidad del líquido (Patel, 1980),

$$P = \frac{R - T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (1.28)$$

La ecuación de Patel-Teja en términos del factor de compresibilidad se expresa

$$Z^3 + (C - 1)Z^2 + (-2BC - B^2 - B - C + A)Z + (B^2C + BC - AB) = 0 \quad (1.29)$$

Donde

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (1.30)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (1.31)$$

$$C = \frac{cP}{RT} \quad (1.32)$$

$$a = \Omega_a \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha \quad (1.33)$$

$$b = \Omega_b \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (1.34)$$

$$c = \Omega_c \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (1.35)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c \quad (1.36)$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\xi_c \quad (1.37)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (1.38)$$

$$\xi_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (1.39)$$

R : Constante universal de los gases

T_c : Temperatura crítica

P_c : Presión crítica

V_c : Volumen crítico

1.4.4 Propiedades de las sustancias

En la tabla 2 se presentan las propiedades requeridas al igual que las constantes de Patel-Teja de las sustancias involucradas en la reacción de esterificación de ácido acético con metanol, las propiedades se determinaron mediante el uso de la base de datos desarrollada por (Forero, 2008) la cual permite calcular las propiedades de sustancias puras.

Tabla 2. Propiedades de las sustancias (Forero, 2008)

Sustancia	Mw (kg/kmol)	Tc (K)	Pc (kPa)	F	ζ_c	ρ (g/ml)
Metil acetato	78,542	506,8	4690	0,8101	0,297	0,9636
Metanol	32,042	512,6	8090	0,9932	0,275	0,7748
Ácido acético	60,052	592,7	5790	0,7734	0,259	1,0132
Agua	18,015	647,3	22120	0,7183	0,275	0,9849

En la tabla 3 se presentas los coeficientes de interacción K_{ij} para cada una de las sustancias, con los que se trabajaron. Obtenidos mediante el uso de la ecuación de estado de Patel Teja, empleando reglas de mezclado de Panagiotopoulos Reid.

Tabla 3. Coeficientes de interacción K_{ij}

Sustancia	K_{ij}			
Metil acetato	0	0,01707703	-0,03597762	-0,22130428
Metanol	0,06442861	0	-0,04019049	-0,09020539
Ácido acético	0,01410891	-0,02115792	0	-0,15805826
Agua	-0,02704206	-0,05871043	-0,09825494	0

1.5 Micro reactores

Las técnicas de microfabricación se utilizan cada vez más en el campo de la química para realizar estructuras con capacidades superiores a los de los sistemas macroscópicos convencionales. Además ya se han demostrado aplicaciones de análisis químicos y biológicos, en los que los sistemas químicos microfabricados presentan una serie de ventajas para la síntesis química, estudios de cinética, y desarrollo de procesos (Jense,2001)

Los micro reactores se caracterizan por sus proporciones elevadas de área superficial respecto del volumen en sus regiones de micro estructura que contienen tubos o canales. El ancho de un canal típico podría ser de 100 μm con longitud de 20,000 μm (2 cm). El resultado tan grande del cociente de área superficial entre el volumen (alrededor de 10,000 m^2/m^3) reduce o inclusive elimina la resistencia a la transferencia de masa o calor que a menudo se observa en reactores de mayor tamaño. Producto de ello, las reacciones catalizadas sobre superficies pueden facilitarse en forma considerable, se pueden eliminar los puntos calientes en reacciones altamente exotérmicas y en muchos casos las reacciones altamente exotérmicas llegan a efectuarse isotérmicamente. Dichas características brindan la oportunidad de usar los micro reactores para estudiar la cinética intrínseca de las reacciones (Fogler, 2008).

Otra ventaja de los micro reactores es su aplicación en la producción de intermediarios tóxicos o explosivos, caso por el cual la fuga o micro explosión de una sola unidad ocasionará daños mínimos por las pequeñas cantidades de material involucradas, de igual manera en los micro reactores se presentan tiempos de residencia más cortos y distribuciones de tiempo de residencias más angostas (Fogler, 2008). El trabajo con micro reactores también permite menor tamaño de la planta, reducción en los costos de transporte, materiales y energía (Urban, 2006).

El tema de los micro reactores ha sido empleado en diferentes estudios de análisis químicos y cinéticos (Pawel, 2006). La mayoría de los dispositivos de microrreacción actualmente construidos son aprovechados para microfluidos y nanofluidos, los cuales permiten el uso de volúmenes en micro y nanolitros de especies reactivas y aseguran una alta eficiencia,

así como la repetibilidad de procesos biocatalíticos. Los microreactores igualmente presentan aplicaciones en la producción de síntesis ecológicas (Haswell, 2003 y Hessel, 2004). Un ejemplo de una aplicación en la biotecnología es la rápida síntesis de múltiples pasos de péptidos (Watts, 2001).

Se ha trabajado en micro reactores enzimáticos empleados en aplicaciones analíticas como componentes de los sistemas integrados, a menudo denominado lab-on -a -chip o en el análisis total de micro sistemas (Vilkner, 2004). Los micro reactores mediante el uso de biocatalizadores se emplean para transformar un analito difícil de medir en un fácilmente medible (Pawel, 2006). Estos micro reactores ofrecen ventajas significativas para la línea monitoreo de biocatálisis y caracterización de cinética de enzimas compatibles y la determinación de parámetros fundamentales como lo son K_m y V_{max} , los cuales se logran determinar mediante enzimas inmovilizadas, en sistemas miniaturizados en modo de flujo continuo (Pijanowska, 2001).

Dejando de un lado los procesos enzimáticos en los cuales se ha presentado una mayor aplicación en el campo de los microreactores, se encuentra en la literatura estudios basado en la simulación uno de ellos es la producción de hidrógeno a partir de gas natural en un reactor de microcanales (Medina, 2009) el desarrollo matemático del modelo fue realizado considerando un solo microcanal el cual se comporta como un reactor catalítico de lecho empacado (PBR), del estudio presentado por Medina se obtuvo que la miniaturización o implementación de la microfluídica a sistemas de ingeniería química, específicamente a los reactores catalíticos demostró ser una excelente alternativa de optimización, debido a que ofrece ventajas por encima de los procesos convencionales, es decir se presenta una disminución del volumen de reacción y por ende de los tiempos de residencia, un aumento de la tasa de producción del producto deseado, una alta facilidad de implementación de mecanismos de control y una disminución de la cantidad de energía aplicada al sistema (Medina 2009).

(Rebrov, 2002) desarrollo del modelo cinético para la oxidación de amoníaco catalizado con platino en un micro reactor, para evaluar el modelo y el comportamiento de una microestructura del reactor se simuló el proceso por medio de un modelo completo de Navier-Stokes para las reacciones en la superficie del catalizador y se estudió el efecto de

la temperatura. De este trabajo se obtuvo que es factible investigar una cinética de reacción rápida y fuertemente exotérmica a muy pequeñas escalas de tiempo y longitud.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para determinar la cinética de la reacción de esterificación del Metil Acetato, se empleó Ácido Acético (99.9%, Mallinckrodt), Metanol (99.8%, Merck), Metil Acetato (99.7%, Merck), NaOH 0,1 N estandarizado con ftalato ácido de potasio (Carlo Erba) y agua destilada. El agua empleada fue obtenida en un destilador GFL ® .La resina de intercambio catiónico Amberlyst ® 15 hydrogen form (Aldrich).

2.2 Tratamiento catalizador

El Amberlyst fue lavado con Metanol (99.8%, Merck) y agua destilada en forma consecutiva hasta obtener un líquido incoloro, posteriormente se filtró al vacío empleando una bomba Aspiratory Models 1630G y finalmente se secó en un horno (DiEs, Thermolab) a 70°C por tres días hasta obtener un peso constante.

Después del proceso de lavado se realizó un proceso de macerado del catalizador mediante un mortero de porcelana, con el fin de obtener un menor tamaño de partícula. El producto de la maceración se llevó a un micro tamiz de mallas 45-60 del tamiz Bel-Art Mini-Sieve, lo cual corresponde a la relación de 1:5 entre el diámetro del micro-reactor y las partículas de catalizador.

2.3 Micro reactor

El micro reactor empleado fue diseñado por el grupo de investigación del grupo Pulpa y Papel de la Universidad Pontificia Bolivariana (Martínez, 2005), es un micro reactor tubular en acero inoxidable, el cual tiene una longitud de 10 cm y un diámetro interno de 0.1483 cm.

2.4 Montaje Experimental

El reactor tubular se sella en uno de sus extremos con una malla de tela inerte mediante el uso de una resina epóxica conocida comercialmente como Sinte Solda, posteriormente se empaca con el catalizador Amberlyst 15 y se acopla a las correspondientes estructuras. En

cada uno de los extremos del dispositivo se posicionan mangueras, para la alimentación de los reactivos y la salida de los productos. El bombeo de los reactivos se realizó mediante dos bombas peristálticas de jeringa (NE-1000 Programmable, Single Syringe Pump) JUST INFUSION. Para obtener la temperatura deseada en cada ensayo el sistema se sumergió en un baño de agua, con temperatura controlada. El esquema del montaje experimental se presenta en la figura 4.

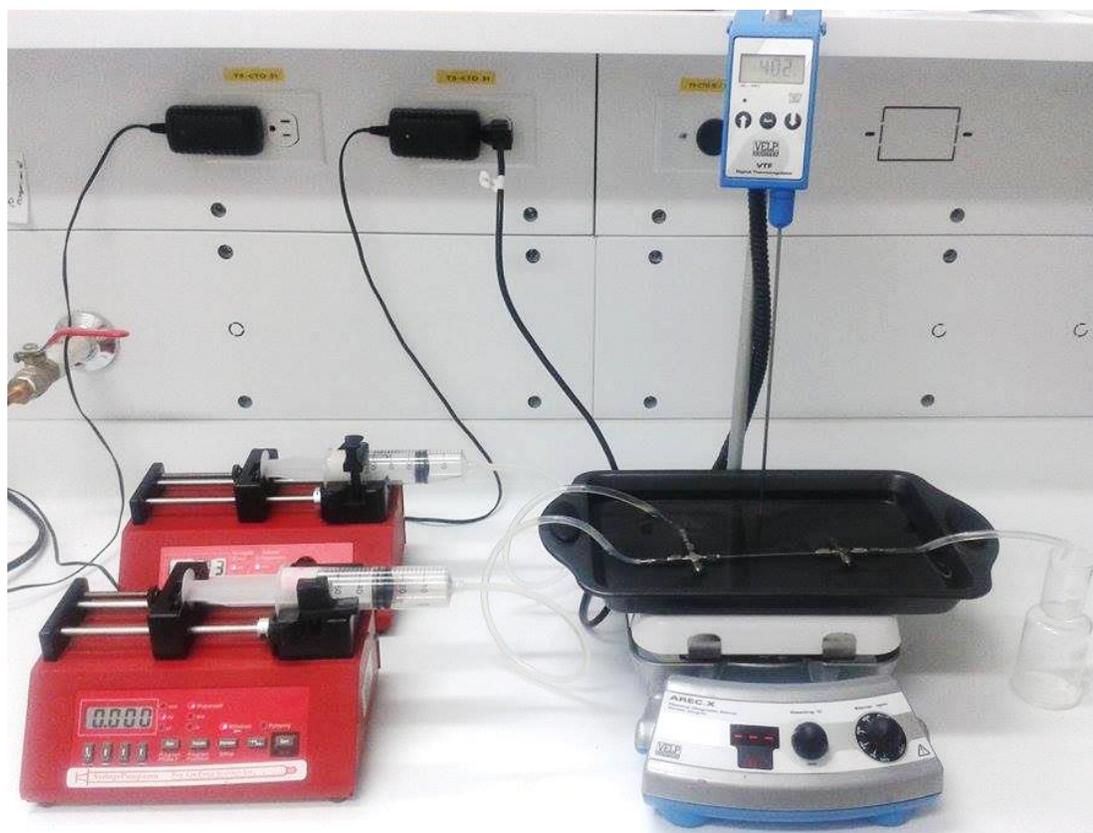


Figura 4. Montaje experimental

2.5 Método de cuantificación

Se realizó un proceso de seguimiento del ácido acético, para el cual se determinó su concentración inicial en la mezcla y su concentración de salida. La cuantificación se realizó

tomando una alícuota de 0.5 mL de la solución mediante una micro pipeta (Capp Denmark) la cual se tituló con una solución de NaOH 0.1 N previamente estandarizada.

Muestra aleatorias se cotejaron mediante un análisis cromatográfico de gases, GC-MS Agilent 7890A-5975C con una columna capilar DB-1, equipado con un detector FID y automuestreador. La columna es de 30 m x 320 mm x 0,25 mm. El gas portador fue He (1 ml min⁻¹), la relación de división 200:1. La temperatura del horno se mantuvo a 40 ° C durante 2 min y luego se aumentó a 120 ° C a 20 ° C min⁻¹ durante 2 min. La cuantificación de metanol, acetato de metilo y ácido acético se llevó a cabo mediante curvas de punto de calibración con múltiples factores de respuesta relativos utilizando decano disuelto en 1,4-dioxano (0,0625 M) como estándar interno. A fin de evitar una alta concentración de ácido acético en el GC, se utilizó una relación de división alta, y una cantidad conocida de muestra (50 µl) se diluyó con 500 µl de solución de patrón interno antes del análisis.

2.6 Ajuste de parámetros cinéticos

Para realizar el ajuste de los parámetros a cada modelo cinético, se parte del balance de masa en un PBR, obteniendo la ecuación 3.1

$$\frac{dNA}{dL} = - A_t * \rho_{lecho} * r_A \quad (2.1)$$

Donde

$\frac{dNA}{dL}$: Es el cambio de moles de ácido acético a través de la longitud del micro reactor en (mmol h⁻¹ cm⁻¹)

A_t : Área transversal del micro reactor en (cm²)

ρ_{lecho} : Densidad promedio del lecho en (g cm⁻³)

r_A : La velocidad de reacción en términos del ácido acético (mmol h⁻¹ g⁻¹)

Para resolver la ecuación diferencial se empleó el método numérico de Runge Kutta de cuarto orden, dada una función 3.2 (Chapra, 2006)

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0 \quad (2.2)$$

El método de Runge Kutta de cuarto orden está dado por la ecuación 3.3

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}h (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.3)$$

Donde

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (2.4)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1\right) \quad (2.5)$$

$$k_3 = f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2\right) \quad (2.6)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3) \quad (2.7)$$

El cálculo de las fugacidades para uno de los compuestos, se realizó mediante el complemento de Excel Termo PTPR® (Velásquez, 2012), donde:

fiilMezclaPTPR: Permite calcular el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla líquida por medio de la ecuación de estado de Patel-Teja con regla de mezclado de Panagiotopoulos Reid (Chica, 2015).

fiilPuroPT: Permite calcular el coeficiente de fugacidad de una sustancia pura en fase líquida por medio de la ecuación de estado de Patel-Teja con regla de mezclado de Panagiotopoulos Reid (Chica, 2015).

Se ajustaron cinco modelos cinéticos a los datos obtenidos, el modelo de solución ideal quasi homogéneo (IQH), el modelo de solución no ideal quasi homogéneo (NIQH), el modelo Eley Rideal (ER), el modelo de Langmuir Hinshelwood Hougen Waston (LHHW) y el modelo modificado de (LHHW) propuesto por (Pöpken, 2000). Para el modelo de (ER), (LHHW) y (LHHW modificado) se usaron los valores experimentales de adsorción encontrados por (Pöpken, 2000) reportados en la tabla 1.

- Modelo IQH

$$-r_A = A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[x_A x_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) x_C x_D \right] \quad (1.6)$$

- Modelo NIQH

$$-r_A = A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right] \quad (1.8)$$

- Modelo ER

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right]}{(1 + K_A a_A + K_B a_B + K_C a_C + K_D a_D)} \quad (2.8)$$

- Modelo LHHW

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right]}{(1 + K_A a_A + K_B a_B + K_C a_C + K_D a_D)^2} \quad (2.9)$$

- Modelo LHHW modificado (Pöpkén, 2000)

$$-r_A = \frac{K_1 a'_A a'_B - K_{-1} a'_C a'_D}{(a'_A + a'_B + a'_C + a'_D)^2} \quad (1.9)$$

Donde K está definida mediante la ecuación de Arrhenius, y la actividad está determinada por la ecuación 3.10

$$a'_i = \frac{K_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}\right)}{M_i} \quad (2.10)$$

Donde:

M_i : Masa molar del componente i

\hat{f}_i : Fugacidad del componente i en la mezcla.

f_i° : Fugacidad del componente puro a la misma temperatura y presión de la mezcla.

K_i : Constantes de adsorción en el equilibrio.

El ajuste de los parámetros se realizó minimizando la ecuación 3.11 mediante el uso del complemento Solver de Microsoft Excel 2013,

$$F.O = \frac{\sum \frac{|F_{A\ out\ Teórico} - F_{Aout\ Experimental}|}{F_{Aout\ Experimental}}}{\text{número de datos}} \quad (2.11)$$

Donde,

$$F_{A\ out\ Teórico} = -A_t * \rho_{lecho} * r_A \quad (2.12)$$

$$F_{Aout\ Experimental} = F * C_{A\ out} \quad (2.13)$$

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción catalítica de ácido acético con metanol sobre Amberlyst 15 se investigó a temperaturas de 303,15 K - 333,15 K y a presión atmosférica. Para los ensayos se varió la composición en la alimentación, $\theta = 1, 2$ y 3, donde θ es la relación molar de metanol a ácido acético. Para los experimentos se dejó fija la masa de catalizador en 0.0626 g que corresponde al 50 % del total del volumen del reactor y se varió el flujo de alimentación y la temperatura. En la tabla 4 se presenta las condiciones experimentales y los resultados de conversión obtenidos.

Tabla. 4 Condiciones experimentales y resultados de conversión.

θ	Temperatura (K)	Flujo B (mL/h)	Flujo A (mL/h)	$C_{in} A$ (mol/L)	$C_{out} A$ (mol/L)	X_A
1	313,15	0,18	0,24	10,2	3,687	0,639
1	313,15	0,32	0,43	10,2	3,848	0,623
1	313,15	0,64	0,85	10,2	4,931	0,517
1	313,15	2,4	3,2	10,2	7,969	0,219
1	313,15	4,8	6,4	10,2	8,380	0,178
1	313,15	19,2	25,6	10,2	9,553	0,063
1	313,15	28,8	38,4	10,2	9,689	0,050
1	313,15	38,4	51,2	10,2	9,826	0,037
1	313,15	48	64	10,2	9,963	0,023
2	313,15	0,24	0,18	7,16	2,736	0,618
2	313,15	0,42	0,3	7,16	3,563	0,502
2	313,15	0,875	0,625	7,16	3,949	0,448
2	313,15	3,5	2,5	7,16	5,434	0,241
2	313,15	6,3	4,5	7,16	6,087	0,150
2	313,15	24,2	17,3	7,16	6,561	0,084
2	313,15	33,1	23,6	7,16	7,017	0,020
2	313,15	42,0	30,0	7,16	7,119	0,006
3	313,15	0,3	0,12	5,6	2,034	0,637
3	313,15	0,525	0,25	5,6	2,660	0,525
3	313,15	1,05	0,5	5,6	3,249	0,419
3	313,15	4,2	2	5,6	4,316	0,229
3	313,15	33,6	16	5,6	5,380	0,039
3	313,15	48,3	23	5,6	5,438	0,029
3	313,15	63	30	5,6	5,469	0,023

Θ	Temperatura (K)	Flujo B (mL/h)	Flujo A (mL/h)	$C_{in} A$ (mol/L)	$C_{out} A$ (mol/L)	X_A
3	303,15	18,9	9	5,6	5,393	0,037
3	308,15	18,9	9	5,6	5,366	0,042
3	313,15	18,9	9	5,6	5,335	0,047
3	318,15	18,9	9	5,6	5,258	0,061
3	323,15	18,9	9	5,6	5,032	0,102
3	328,15	18,9	9	5,6	4,738	0,154
3	333,15	18,9	9	5,6	4,631	0,173

Al analizar los datos experimentales encontrados, se evidencia que al disminuir el flujo de alimentación de los reactivos se presenta mayor conversión de la reacción el cual era el comportamiento esperado, ya que al disminuir el flujo de alimentación se garantiza mayor tiempo de contacto entre los reactivos y el lecho catalizador, lo que conlleva a un aumento en la reacción (Fogler, 2008).

En la figura 5 se presenta el efecto de la temperatura sobre la reacción, para este caso se presenta un incremento de la velocidad de reacción y por ende de la conversión con el aumento de la temperatura del sistema, este comportamiento se puede explicar a la luz de la ecuación de Arrhenius ya que al presentarse un incremento de la temperatura en el sistema, la energía de activación para que ocurra la reacción va ser menor, dada la relación inversamente proporcional que se presenta entre la temperatura y la energía de activación; y al tener una energía de activación menor la reacción se llevara a cabo más fácilmente. De igual manera al incrementar la temperatura del medio, se va presentar una excitación de las partículas, lo que se traduce en el aumento del factor de frecuencia y por ende se presentan mayor número de colisiones entre las moléculas de los reactivos aumentando de este modo la velocidad de reacción (Smith, 1991). En cuanto a la influencia que genera para la reacción el exceso de metanol en la alimentación, no se puede llegar a una conclusión, ya que los resultados obtenidos para las relaciones molares de 2 y 3 presentan un incremento apreciable en la conversión, es decir para los valores de tiempo de residencia experimentados no se alcanzan conversiones de equilibrio, debido a las limitantes de flujo que se generan en el montaje experimental.

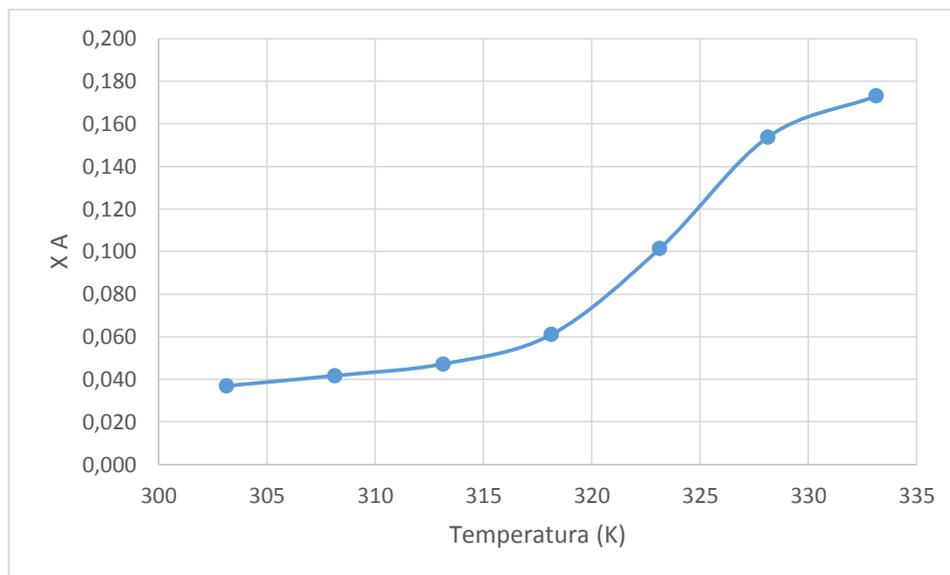


Figura 5. Efecto de la temperatura en la reacción

Los valores óptimos de los parámetros para cada una de las cinéticas evaluadas, se presentan en la tabla 5, el ajuste de parámetros se realizó con 31 datos experimentales, presentados en la tabla 4.

Tabla 5. Resultado de ajuste de parámetros cinéticos

Modelo	Af (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Eof (J mmol ⁻¹)	Af/Ar	Δhf/R (K)	% Error
IQH	372,257	2,411	0,682	-19,848	9,78%
NIQH	521,482	44,336	4,781	-18,708	8,47%
ER	2945,823	65,512	5,185	-0,554	7,90%
LHHW	18317,656	37,718	4,424	-68,566	7,29%

Modelo	K1 (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	E1(J mmol ⁻¹ K ⁻¹)	K2 (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	E2(J mmol ⁻¹ K ⁻¹)	% Error
LHHW modificado	113,715	51,316	1196,172	50,723	6,80%

Para los planteamientos cinéticos de reacción homogénea IQH y NIQH, se presenta un mejor ajuste en la cinética mediante el uso de actividades en lugar de fracciones molares, dado que al trabajar con las actividades de las sustancias se tienen en cuenta la no idealidad generada por la interacción entre las moléculas, así como el tamaño y las

diferencias en la forma en que las moléculas participan en la mezcla (Renier, 2006), generando una mejor correlación de los datos experimentales.

Las cinéticas basadas en una reacción catalizada heterogéneamente (E.R), (LHHW) y (LHHW modificado), presentan un mejor ajuste frente a los modelos quasi homogéneos, ya que los primeros a diferencia de los últimos tienen en cuenta factor de adsorción, debido a que las diferencias de selectividad entre la resina y los diferentes componentes en la mezcla de reacción, generan una distribución de la concentración en la superficie del catalizador significativamente diferente a la que se encuentra en la mezcla de bulto (Yu, 2004), y la inclusión de los parámetros de adsorción aportan al modelo una menor aproximación al comportamiento real.

El modelo cinético que presentó un mejor ajuste, fue el modelo (LHHW modificado). A diferencia de sus homólogos (E.R) y (LHHW), este modelo tiene en cuenta una expresión de adsorción basada en la masa adsorbida en vez de cantidad adsorbida lo cual adiciona una mejora al modelo, permitiendo un mayor ajuste (Pöpken, 2000).

En la figura 6 se presenta el comportamiento obtenido con cada una de las expresiones cinéticas trabajadas frente a los datos experimentales, de la conversión dependiente del tiempo de contacto (τ) de los reactivos con el catalizador.

Donde,

$$\tau = \frac{W (\text{masa de catalizador})}{F(\text{flujo volumétrico})} \quad (3.1)$$

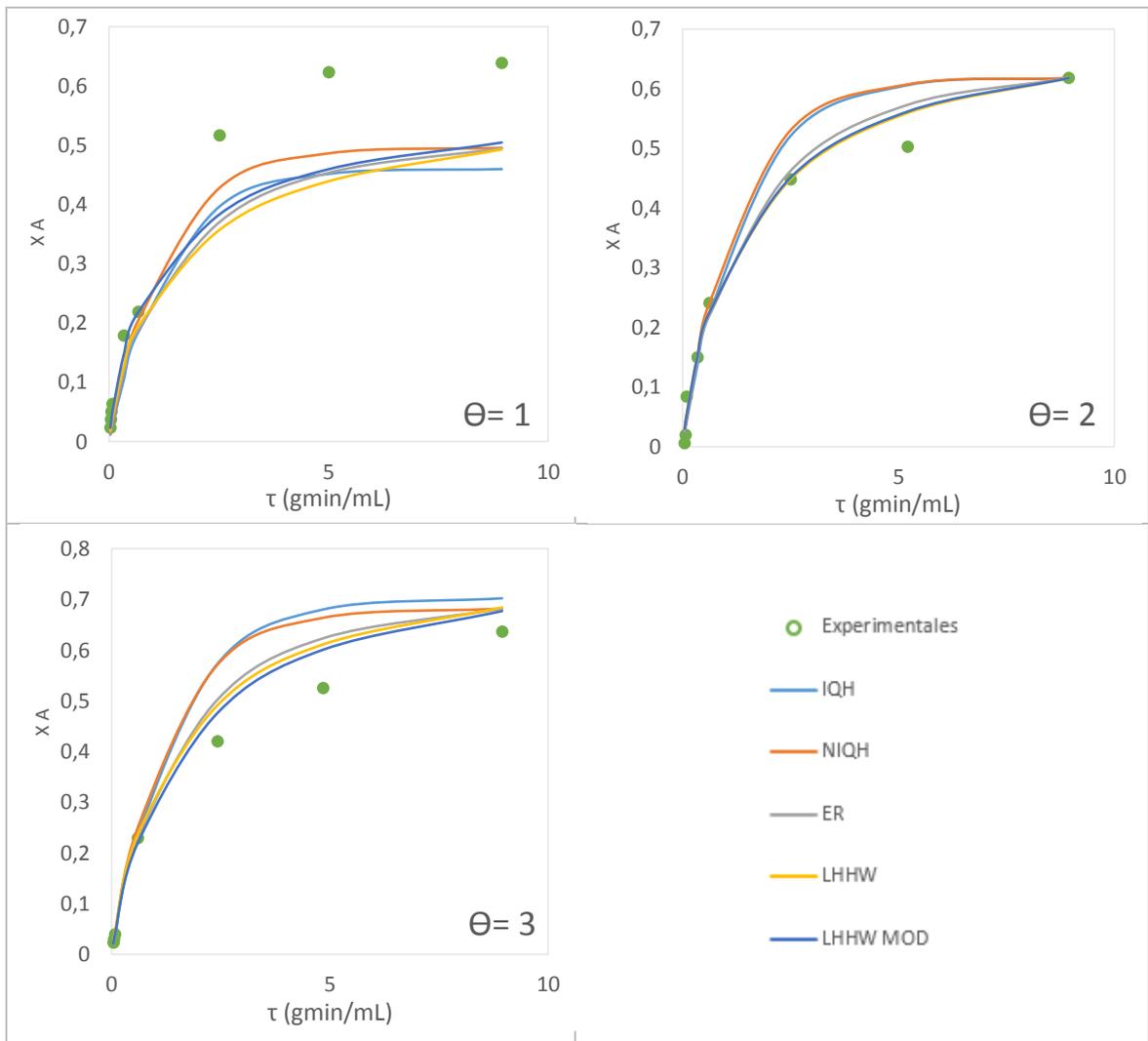


Figura 6. Cinéticas encontradas para una relación molar de 1,2 y 3 a 313.15 K

Como se evidencia en las figura 6, el modelo (LHHW modificado) es el que presenta un mejor ajuste a los datos experimentales con un porcentaje de error de 6.80%, como se explicó anteriormente. Al evaluar el comportamiento en las relaciones molares de alimentación de metanol a ácido acético de 2 y 3, se encuentra una excelente predicción del modelo, caso que no ocurre de igual forma para la relación molar de 1; donde se evidencia una menor exactitud en el modelo predicho para las altas conversiones de la reacción. Esto se debe a la alta dispersión que presentan los valores experimentales en esos puntos específicamente, por lo tanto al momento de correlacionar los datos cinéticos experimentales con cada uno de los modelos se busca minimizar el error entre ambos, por

ende la función se va acoplar a los puntos que presentan menor dispersión siendo estos una cantidad mucho más representativa.

De igual manera se evidencia en la figura anterior que se presenta una mejor correlación de los datos experimentales obtenidos con los modelos cinético propuestos a bajas conversiones, este comportamiento se puede deber al aumento en los flujos de alimentación ya que para obtener bajas conversiones el tiempo de contacto entre los reactivos y el lecho catalítico es menor, y por lo tanto para estos puntos los efectos de transferencia de masa generados tienden a ser despreciables.

3.1 Comparación de cinéticas obtenidas en un micro reactor vs un reactor convencional

Uno de los objetivos de esta investigación es realizar un análisis comparativo entre la cinética obtenida en un micro reactor frente a la cinética encontrada en un reactor convencional, para lo cual se trabajó con la cinética encontrada por (Pöpken, 2000) en un batch. Los parámetros cinéticos encontrados por (Pöpken, 2000) para la ecuación 1.9 se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Energía activación y factores pre exponenciales de la reacción de esterificación propuesta por (Pöpken, 2000) vs (LHHW modificada) micro reactor

	Pöpken	(LHHW modificada)
$K^{\circ}_1(\text{mol/g s})$	8.497×10^6	$3,15875 \times 10^{-5}$
$K^{\circ}_{-1}(\text{mol/g s})$	6.127×10^5	$3,32 \times 10^{-4}$
$E_{a,1}(\text{KJ/mol})$	60.47	51,316
$E_{a,-1}(\text{KJ/mol})$	63.73	50,723

Para encontrar la conversión para cada tiempo de contacto trabajado experimentalmente mediante la ecuación cinética de (Pöpken, 2000), se recurrió a la simulación realizada por (Chica, 2015), donde se trabaja un reactor tubular PBR como una serie de 20 CSTR.

Los valores de conversión encontrados para cada tiempo de contacto trabajado mediante la cinética empleada por (Pöpken, 2000) haciendo uso de la simulación, al igual que las conversiones obtenidas con el modelo que mejor se correlaciona en este trabajo (LHHW modificada) frente a los valores encontrados experimentalmente, se presenta la figura 7, buscando evaluar la tendencia en el comportamiento de ambos modelos.

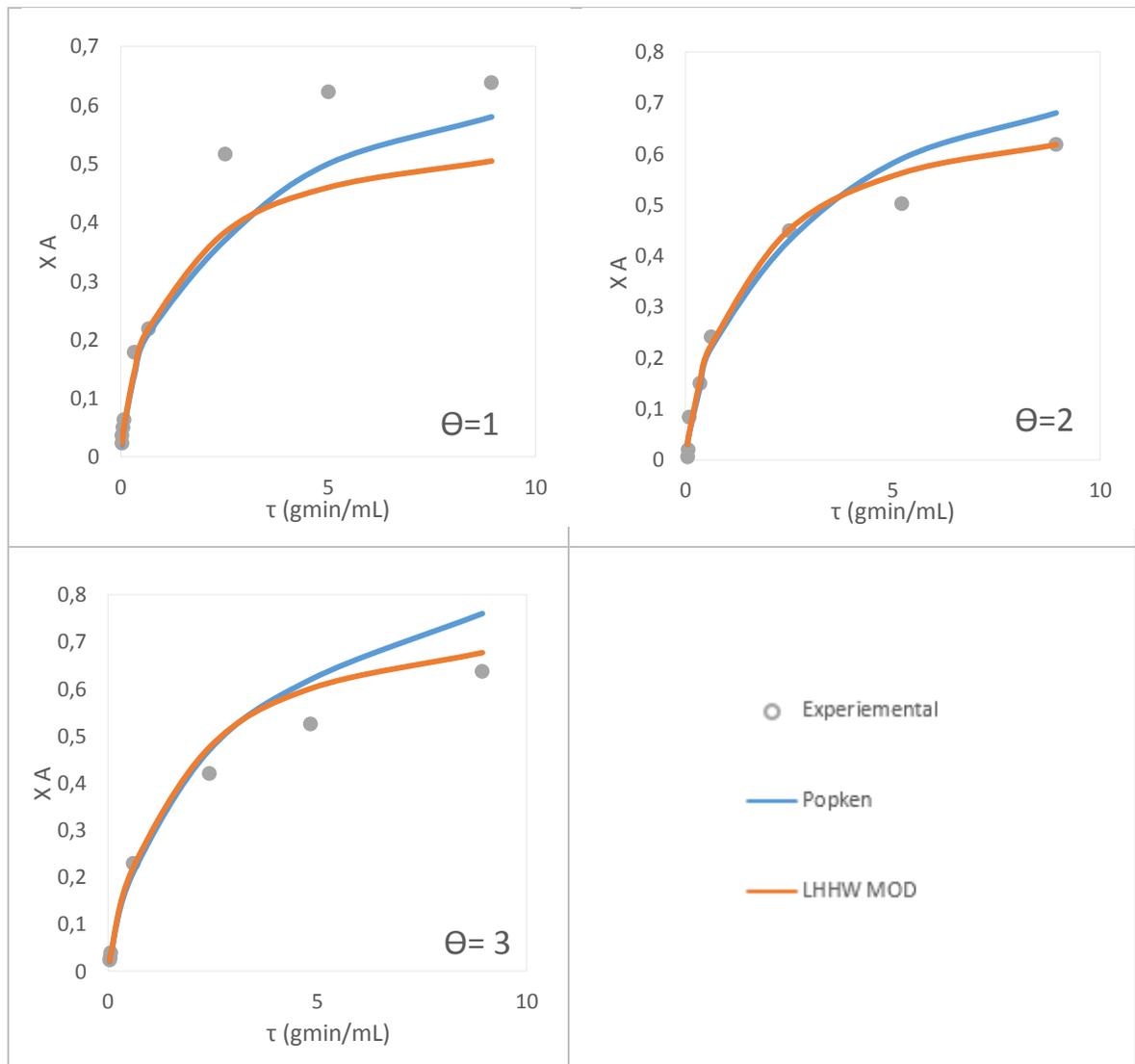


Figura 7. Comparación del comportamiento cinético en un micro reactor vs reactor convencional para una relación molar de 1, 2 y 3.

La tendencia del comportamiento de los datos experimentales predicha por la cinética para el micro reactor, es similar al comportamiento predicho con la cinética de un batch, en la cual la velocidad de reacción aumenta con el tiempo de contacto, como se expone en la

figura 7. Para todos los valores de relación molar, se evidencia que la conversión obtenida con el modelo propuesto por (Pöpken, 2000), es mayor frente a la conversión obtenida por el modelo (LHHW modificado).

Al realizar un análisis comparativo de las magnitudes de los parámetros cinéticos expuestos en la tabla 6, se observa que las energías de activación obtenidas en este trabajo como las expuestas por (Pöpken, 2000), presentan valores de igual magnitud. Sin embargo no se puede realizar un análisis comparativo directo con respecto a los otros parámetros, como lo expuso (Yu, 2004) en su trabajo; no es posible comparar directamente los parámetros cinéticos encontrados con la base de tiempo de un reactor discontinuo con un estudio experimental que se basa en un reactor de flujo tapón.

Otra de las variables que intervienen al momento de realizar un análisis comparativo entre el comportamiento cinético y las variables encontradas es el método para determinar las actividades, ya que (Pöpken, 2000) emplea el modelo UNIQUAC y en este trabajo se hizo uso con la ecuación de estado de Patel Teja empleando reglas de mezclado de Panagiotopoulos Reid. El modelo UNIQUAC por su parte se basa en la teoría química de las imperfecciones. Este modelo apunta a representar moléculas que difieren apreciablemente en tamaño y forma que toma en cuenta los efectos de las diferencias de polaridad. Este modelo retiene el concepto de concentraciones locales empleado en los modelos de Wilson y NRTL, pero en vez de usar una fracción local de volumen o una fracción molar local la ecuación UNIQUAC usa la fracción local de área como variable primaria de concentración. De igual manera este modelo cuenta dos partes, la parte combinatoria y a la parte residual. La parte combinatoria presenta una contribución entrópica de los componentes y la parte residual presenta las fuerzas intermoleculares responsables de la entalpía de la mezcla. Sin embargo este modelo describe los comportamientos no ideales en la fase líquida y para equilibrios en los que se puede generar más de una fase, como se puede presentar en este caso debido a que se trabajó a una temperatura cercana a la de ebullición de una de las sustancias es más efectivo usar las ecuaciones de estado las cuales describen bien el comportamiento tanto de la fase líquida como vapor y las fugacidades parciales se usan en lugar de la presión (Godoy, 2008).

Por otra parte (Tsai, 2011) realizó un estudio cinético de la esterificación ácido acético con metanol, en un PBR convencional empleando una resina de intercambio catiónico Amberlyst 36, los parámetros cinéticos encontrados se reportan en la tabla 7.

Tabla 7. Datos cinéticos encontrados para un PBR empacado con Amberlyst 36 (Tsai, 2011)

Modelo	Af (mmol h⁻¹ g⁻¹)	Eof (J mmol⁻¹)	Af/Ar	Δhf/R (K)
IQH	2.95210 ⁻⁶	45.60	16.83	-442.11
NIQH	7.254x 10 ⁻⁶	46.90	46.91	-40.15
ER	5.54x10 ⁻⁵	51.37	51.37	-37.50
LHHW	6.44x10 ⁻⁵	51.88	51.88	-37.06

Al realizar un análisis comparativo entre los valores reportados en la tabla 7 y la tabla 5 donde se presentan los datos cinéticos encontrados en esta investigación para los diferentes modelos planteados, se encuentra que los valores de magnitud de las energías de formación son similares en ambos casos, sin embargo al analizar comparativamente el resto de los parámetros se encuentra una alta discrepancia entre sus magnitudes.

Esta diferencia entre parámetros se puede asociar en primer lugar al catalizador empleado en dicho estudio Amberlyst 36 ya que esta resina de intercambio catiónico es más ácida que la resina trabajada en esta investigación Amberlyst 15 por lo cual presenta una mayor capacidad de intercambio catiónico de 5.4 mmol g⁻¹ mientras que la del Amberlyst 15 es de 4.7mmol g⁻¹ (Siril, 2007).

En segunda instancia se puede deber al modelo empleado para la determinación de las actividades ya que (Tsai, 2001) emplea el modelo NRTL. Esta ecuación puede estimar el comportamiento de soluciones completamente miscibles y, también los sistemas que se separan en dos fases líquidas. Lo cual es un modelo muy útil para estimar equilibrios L-V, L-L y L-L-V (Godoy, 2008).

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

Se realizó el estudio cinético de esterificación de ácido acético en un micro reactor tubular PBR empacado con la resina de intercambio catiónico Amberlyst 15, este estudio se realizó en un rango de temperatura de (303,15K -333,15K) y relaciones molares de metanol respecto al ácido acético en el flujo de alimentación de 1,2 y 3, la masa de catalizador permaneció fija.

Se encontró que la velocidad de reacción y por ende la conversión de la reacción aumenta al incremento de la temperatura, dado a que se genera una disminución en la energía de activación de la reacción.

Se determinaron los parámetros cinéticos para las expresiones de los modelos ideal-quasi-homogéneo (IQH), nonideal-quasi-homogéneo (NIQH), Eley-Rideal (ER), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston (LHHW), y el modelo cinético modificado de (LHHW). Para los modelos cinéticos quasi homogéneos, se evidencio un mejor ajuste al emplear actividad en vez de fracciones molares. Los modelos heterogéneos presentan un menor porcentaje de error al ajuste frente a los modelos quasi homogéneos, ya que estos tienen en cuenta el factor de adsorción de la mezcla.

El modelo cinético que presentó un mejor ajuste, fue el modelo (LHHW modificado). A diferencia de sus homólogos (E.R) y (LHHW), este modelo tiene en cuenta una expresión de adsorción basada en la masa adsorbida en vez de cantidad adsorbida.

La tendencia del comportamiento de los datos predichos por la cinética ajustada para el micro reactor, es similar al comportamiento predicho con la cinética de un batch, en la cual la velocidad de reacción aumenta con el tiempo de contacto. Sin embargo no es posible comparar directamente los parámetros cinéticos encontrados con la base de tiempo de un reactor discontinuo con un estudio experimental que se basa en un reactor de flujo tapón.

BIBLIOGRAFÍA

- Altiokka, M. R., Citak, A. (2003). Kinetics of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 239,141–148.
- Carslaw, K. S.; Peter, T. y Clegg, S. (1997). Modelling the composition of liquid stratospheric aerosols, *Reviews of Geophysics*, 35, 125–154.
- Chapra, Steven; Canale, Raymond (2006). *Métodos numéricos para ingenieros*, quinta edición, pag 746
- Chica, L.P ; Pineda, X (2015). Desarrollo de un micro-reactor de lecho empacado para la producción de metil acetato. Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Pontificia Bolivariana.
- Ehteshami, M, Rahimi, N, Eftekhari, A.A. (2006). Kinetic study of catalytic hydrolysis reaction of methyl acetate to acetic acid and methanol. *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B, Engineering*, (vol 30)
- Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Cuarta edición, 201-203.
- Forero, L, A.; Velásquez, J, A. (2008) Complemento en MS. Excel ® para consulta de propiedades termodinámicas de sustancias puras. *Revista de investigaciones aplicadas*, Universidad Pontificia bolivariana
- Godoy, S; Rodriguez, N.(2008) UTN, Facultad Regional Rosario Cátedra: Integración IV, 20-22
- Harmer, M. A. y Sun, Q. (2001) Solid acid catalyst using ion-exchange resins, *applied Catalysis A: General*, 221, 45–62.
- Haswell, S. J., y Skelton, V. (2000). Chemical and biochemical microreactors trends in analytical chemistry, 19, 389-395.
- Haswell SJ, Watts P. (2003). Green chemistry: synthesis in micro reactors. *Green Chem* ;5:240– 9
- Helfferich, F. (1962) *Ion Exchange*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York.
- Henley, E. J., y Seader, J. D. (1998). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*.
- Hessel V, Hardt S, Lowe H. (2004). *Chemical micro process engineering*. Weinheim7 Wiley-VCH.
- Jensen, K. F. (2001). Microreaction engineering - is small better? *Chemical Engineering Science*, 293-303.

- Kirumakki, S,R.,N. Nagaraju, R.V. (2003) "Reaction kinetics studies on catalytic ehydration of 1,4-butanediol using cation exchange resin, *Applied Catalysis A: General*, 242, 321-328.
- Kockman,N (2006) Wiley-Vch. Modeling in microreactors *Microreactors in preparative chemistry* , 298.
- Laatikainen, M.; Markkanen, I.; Tiihonen, J. y Paatero, E. (2002) Liquid-liquid equilibria in ternary systems of linear and cross-linked water-soluble polymers, *Fluid phase equilibria*, 201, 381–399
- Lilja, J.; Murzin, D. Y.; Salmi, T.; Aumo, J.; Mäki-Arvela, P. y Sundell, M. (2002) Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalyst and correlation with the taft equation, *Journal of Molecular Catalysis*, 182-183, 555–563.
- Lode, F.; Freitas, S.; Mazzotti, M. y Morbidelli, M. (2004) Sorptive and catalytic properties of partially sulfonated resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2658–2668.
- Martinez, J, D; Chica, L; (2015) .Performance of a Packed-Bed Catalytic Microreactor for Evaluation of the Kinetics of Acetic Acid Esterification with Methanol. "24th North American Catalysis Society Meeting", Pittsburgh – Pensilvania (EEUU), junio 14-19.
- Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A. y Morbidelli, M. (1997). Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3–10.
- Medina,C. Orozco E. (2009). Simulación de producción de hidrógeno a partir de gas natural en reactor de microcanales.Tesis de pregrado.Universidad Pontificia Bolivariana, Escuela de Ingenierías, Facultad de Ingeniería Química.
- Merino, L. M. (2013). Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y p-metoxicinámico. Universidad Complutense de Madrid.
- Patel, N. C. (1980). The calculation of thermodynamic properties and phase equilibria using a new cubic equation of state. Loughborough University of Technology.
- Pawel L. Urban, David M. Goodall , Neil C. Bruce. (2006). Enzymatic micro reactors in chemical analysis and kinetic studies. *Biotechnology Advances* 24 42– 57.
- Pöpken, T.; G"otze, L. and Gmehling, J. (2000) Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2601–2611.
- Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten (2002) .Development of the kinetic model of platinum catalyzed ammonia oxidation in a micro reactor *Chemical Engineering Journal* 90 61–76.

- Renier, S. (2006). Esterification of Acetic Acid with Methanol : A Kinetic study on Amberlyst 15. Master of Chemical Engineering, University of Pretoria.
- Rönneck, R., Salmi, T., Vuori, A., (1997). Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*, 52, 3369.
- Siril, P.F, Cross, H.E (2007).New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. Department of Chemical and Biological Sciences, University of Huddersfield, Huddersfield, 65.
- Smith, J, M (1991).Ingeniería de la cinética química. Sexta Edición, 69-72
- Song, W.; Venimadhavan, G.; Manning, J. M.; Malone, M. F. y Doherty, M. F. (1998) Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1917–1928.
- Tsai, Y.; Lin, H; Lee, M. (2011) Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over Amberlyst 36. . *Chemical engineering journal*. *Chemical Engineering Journal* 171, 1367– 1372.
- Urban,P (2006) Enzymatic microreactors in chemical analysis and kinetic studies. Department of Chemistry, University of York, Heslington, York . *Biotechnology Advances* 24 42– 57.
- Vaidya, S. H.; Bhandari, V. M. and Chaudhari, R. V. (2003).Reaction kinetics studies on catalytic dehydration of 1,4-butanediol using cation exchange resin , *Applied Catalysis A: General*, 242, 321–328.
- Vilkner T, Janasek D, Manz A.(2004) Micro total analysis systems Recent developments. *Anal Chem*; 73–86.
- Velásquez, J, A y Forero, L. A. (2012). TermoTPPR. Versión 2.6 (Version 2.6). Facultad de Ingeniería Química. Universidad Pontificia Bolivariana.
- Watts P, Wiles C, Haswell SJ, Pombo-Villar E, Styring P. (2001). The synthesis of peptides using micro reactors. *Chem Commun*.
- Xu, Z. P., Chuang, K. T. (1996).Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74, 493–500.
- Yu, W.; Hidajat, K. y Ray, A. K. (2004).Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15, *Applied Catalysis A: General*, 260, 1–15.

