

# OBTENCIÓN DE CETENA A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE ACETONA

OSCAR ANDRÉS MENDIETA MENJURA  
REINEL GALLO PIMIENTO



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008

**OBTENCIÓN DE CETENA A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE ACETONA**

**OSCAR ANDRÉS MENDIETA MENJURA  
REINEL GALLO PIMIENTO**

**Tesis de grado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO**

**RAMIRO MARTINEZ REY Ph. D.  
Director**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	2
1.1. Reacciones de cetenas	4
1.1.1. Reacciones que ocurren durante la preparación de cetenas por pirólisis	4
1.1.2. Principales usos de la cetena	7
1.1.3. Producción de cetenas a partir de dímeros	8
1.2. Estudio termodinámico	9
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
2.1. Montaje del equipo de laboratorio	14
2.2. Operación	18
2.3. Desarrollo de los experimentos	19
2.4. Inconvenientes en el desarrollo experimental	20
2.5. Análisis cinético	23
2.6. Balance molar	25
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	28
3.1. Determinación del flujo de operación	31
3.2. Determinación de la temperatura de operación	32
CONCLUSIONES	36
RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFIA	38
ANEXOS	40

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Página</b>
ANEXOS	40
ANEXO 1. Cálculos termodinámicos	40
ANEXO 2. Resultados de GC-MS para la determinación del flujo de operación	42
ANEXO 3. Resultados de las pruebas experimentales para la determinación de las mejores condiciones de operación	46
ANEXO 4. Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius	50

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1. Fracciones molares en el equilibrio termodinámico vs. Temperatura	12
Figura 2. Montaje para la pirólisis de acetona	15
Figura 3. Diagrama de bloques del proceso para la producción de cetena parental	26
Figura 4. Montaje instalado para la producción de cetena por pirólisis de la acetona	28
Figura 5. Calibración del GC-MS, Área vs. Concentración del acetato de etilo	30
Figura 6. Fracciones molares versus temperatura	33

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1. Valores termodinámicos para la reacción (4), $\Delta C_p$ [J/mol-°C], $K_p$ [atm]	10
Tabla 2. Fracciones molares en el equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas	11
Tabla 3. Constante de equilibrio y cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción a diferentes temperaturas	13
Tabla 4. Dimensiones del reactor	16
Tabla 5. Dimensiones de la tapa del reactor y resistencia	16
Tabla 6. Dimensiones del codo conector entre los condensadores	17
Tabla 7. Dimensiones de la trampa recolectora de acetona	17
Tabla 8. Dimensiones de la trampa para la captura de cetena	17
Tabla 9. Experimentos para la determinación del flujo de operación	20
Tabla 10. Experimentos para la determinación de la temperatura de operación	20
Tabla 11. Resultados para los compuestos secundarios encontrados en el análisis del GC-MS	29
Tabla 12. Resultados de la calibración del GC-MS	30
Tabla 13. Resultados experimentales para la determinación del flujo de operación	31
Tabla 14. Resultados de las pruebas experimentales para la determinación de la temperatura de operación	32
Tabla 15. Resultados de las repeticiones de las pruebas experimentales de la determinación de la temperatura de operación	33
Tabla 16. Datos termodinámicos para la reacción de descomposición de cetena a etileno y monóxido de carbono	34
Tabla 17. Datos termodinámicos para la reacción de descomposición de cetena a metano, carbono y monóxido de carbono	35
Tabla 18. Cálculo de la energía de activación para los datos Experimentales	35

## RESÚMEN

**TÍTULO:** OBTENCIÓN DE CETENA A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE ACETONA\*

**AUTORES:** OSCAR ANDRÉS MENDIETA MENJURA, REINEL GALLO PIMIENTO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** CETENA, PIRÓLISIS, DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA, ACETONA, LÁMPARA DE HURD

**DESCRIPCIÓN:** En esta investigación se desarrolló el montaje y puesta en marcha de un sistema para la obtención de cetena a partir de la descomposición térmica de la acetona en un pirolizador de vidrio basado en el principio de la lámpara de Hurd. El pirolizador consistió principalmente de una cámara de pirólisis en cuyo centro se dispuso una resistencia eléctrica de cromo (17%), hierro (80%) y aluminio (3%), operada en el rango de temperaturas entre 520 °C – 600 °C. La resistencia se manipuló para llevar a cabo la reacción de descomposición y consecutivamente analizar los productos. La cetena producida fue condensada en un sistema de alto enfriamiento, y luego se hizo reaccionar con alcohol etílico para producir acetato de etilo y posteriormente ser analizado por cromatografía y espectroscopía de masas. Las mejores condiciones de operación se lograron a una temperatura de 560 °C, con un flujo promedio de 0,0195 ml/s; estas condiciones dieron una aproximación al equilibrio termodinámico del 96%, correspondiente a un rendimiento del 22,6%. La producción de cetena se desfavoreció cuando la temperatura de operación se encontró por arriba ó por abajo de 560 °C. El equipo quedó instalado en el laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química, el cual mostró un funcionamiento correcto para las aplicaciones que fue diseñado: la pirólisis de acetona para la producción de cetena, como también permitir la realización de estudios para la pirólisis de otros compuestos orgánicos.

---

\* TRABAJO DE GRADO

\*\* FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA,  
DIRECTOR DE PROYECTO: RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph. D.

## ABSTRACT

**TITLE: KETENE OBTAINING FROM PYROLYSIS OF ACETONE\***

**AUTHORS: OSCAR ANDRÉS MENDIETA MENJURA, REINEL GALLO PIMIENTO\*\***

**KEY WORDS: KETENE, PYROLYSIS, THERMAL DECOMPOSITION, ACETONE, HURD LAMP.**

**DESCRIPTION:** In this investigation, it was installed and started up of a system for obtaining ketene from the thermal decomposition of acetone in a glass pyrolizer based in the principle of the Hurd's lamp. The pyrolizer consisted mainly of a pyrolysis chamber in whose center there was an electric resistance of chromium (17%), iron (80%) and aluminium (3%), operated in the temperature range between 520 °C - 600 °C. The resistance was manipulated to carry out the reaction of decomposition and consecutively to analyze the products. The produced ketene was condensed in a system of high cooling duty. After that the ketene was reacted with ethylic alcohol to produce ethyl acetate which was analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The best operation conditions were achieved at a temperature of 560 °C and a average flow of 0,0195 ml/s; these conditions allowed which threw an approach to the equilibrium of 96%, corresponding to a yield of 22,6%. As the temperature was increased or diminished it was observed a fall of the production in ketene. The equipment was installed in the laboratory of processes of the school of chemical engineering, which showed a correct operation for the applications that it was designed: the pyrolysis of acetone for the ketene production, as well as to allow the realization of studies for the pyrolysis of other organic compounds.

---

\* THESIS WORK

\*\* SCHOOL OF PHYSICO-CHEMICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING, PROJECT DIRECTOR: RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph. D.

## DEDICATORIA

*A mi familia por el apoyo absoluto en el alcance de mis metas,  
especialmente a mi mamá Mary Luz, mi papá José Vicente,  
mi hermano Killiam Emilio y mi Tía Martha.  
Gracias a todos ellos... y a los seres de luz que iluminaron mi camino.*

*Oscar Andrés Mendieta Menjura*

## DEDICATORIA

*A **Dios** por tener estos padres y hermanos tan maravillosos  
y darme licencia de obtener este logro tan importante  
A mi madre **Irene Pimiento** por el amor tan grande puro y apoyo incondicional que me ha  
brindado, A mi padre **Efraín Gallo Arenales** por el esfuerzo, punto de apoyo, consejos,  
ánimo y constancia que me ayudaron a lograr el objetivo  
A mis hermanos **Efraín, Luz Dary, Nohora, Liney y Evelin** por el cariño y apoyo  
incalculable, en especial a **Luz Dary** por estar siempre pendiente de mi  
A mis queridos sobrinos **Yeison, Sebastián, Steffania y Lorena** por su amor  
A mi querida abuela **Elvia Arenales** por sus concejos y refranes.*

*Reinel Gallo Pimiento*

## AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Ramiro Martínez Rey, Director del proyecto

A la Escuela de Ingeniería Química y su director Álvaro Ramírez

A la Doctora Elena Stashenko

A Colciencias y su proyecto:

*Obtención de cetena a partir de la pirólisis de acetona*

A los estudiantes de doctorado: Iván Ordóñez y Adriana Becerra

A los técnicos de laboratorio: Eduardo Carreño y Wilson Carreño

A nuestros padres, familiares y amigos

## INTRODUCCIÓN

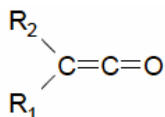
Este proyecto tiene como fin realizar el montaje y puesta en marcha de un equipo de pirólisis basado en la lámpara de Hurd, en donde ocurre la descomposición térmica de la acetona, buscando las condiciones para alcanzar la mayor aproximación al equilibrio termodinámico y rendimiento. Este procedimiento permitió obtener un método para la producción de cetena con un montaje que queda instalado en la escuela de Ingeniería Química y que permitirá estudiar la pirólisis de compuestos orgánicos volátiles, logrando obtener productos interesantes y útiles, y que posteriormente puedan ser cuantificados de forma fácil y confiable (por ejemplo, la cetena parental y/o otras)

La cetena parental,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ , el primer miembro de esta familia, es un gas altamente reactivo e inestable, que reacciona con varios grupos funcionales que contienen hidrógeno, tales como hidroxilo, amino, mercaptano, hidroxilamino, etc., formando derivados acetilados.<sup>1</sup> Por este motivo su cuantificación y caracterización presenta ciertos inconvenientes. En esta investigación para poder realizar los análisis, se efectuó la derivatización de la cetena con alcohol etílico obteniendo acetato de etilo, el cual presenta una mayor estabilidad y facilidad en su manipulación.

Existe una gran variedad de rutas para la producción de la cetena parental. La pirólisis de compuestos con el grupo funcional acetilo,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , el cual está incluido en ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, cetonas, entre otros<sup>2</sup>, es el método estándar para la preparación de la cetena parental, a nivel de laboratorio y a nivel comercial.

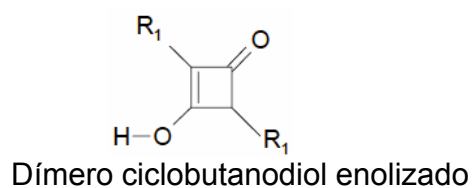
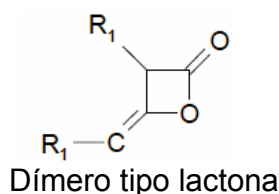
## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las cetenas son sustancias que contienen la estructura general:

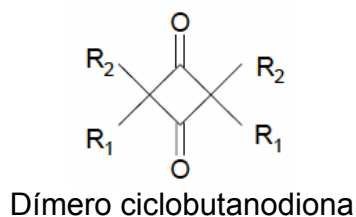


Donde  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser una combinación de hidrógeno y/o radicales alquilo, arilo, acilo, halógeno y otros grupos funcionales. El carbonilo adyacente y el doble enlace carbono - carbono le confiere la alta reactividad química a las cetenas. Muchas de ellas son inestables bajo condiciones ambiente, otras existen como especies transitorias, algunas de estas son tan reactivas que entran en combinación con los reactivos de los cuales ellas son preparadas ó con los solventes usados, y pueden entrar en condensación consigo mismas para producir dímeros ó polímeros.

Las cetenas han sido clasificadas como aldocetenas ( $RCH=C=O$ ) y cetocetenas ( $R_2C=C=O$ ). Las cetenas monosustituídas (aldocetenas) tienden a formar los dímeros tipo lactona como también el ciclobutanodiol enolizado:



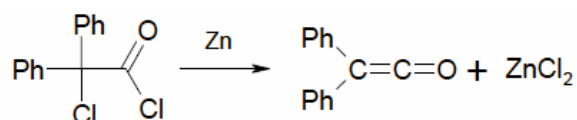
Las cetenas disustituídas (cetocetenas) usualmente forman dímeros de la ciclobutanodiona:



Muchas de las aldocetenas, las cuales son más reactivas que las cetocetenas, no son fáciles de obtener como monómeros puros.

El dímero tipo lactona de la cetena parental es llamado dicetena, y es un valioso agente sintético para la obtención de derivados del ácido acetoacético y compuestos heterocíclicos, los cuales tienen aplicaciones versátiles incluyendo la elaboración de agroquímicos, pigmentos, farmacéuticos y estabilizadores para PVC y poliéster.<sup>3</sup>

Históricamente, la difenilcetena fue la primera cetena preparada en el laboratorio por H. Staüdinger en 1905. Ésta fue preparada por dehalogenación del cloruro  $\alpha$ -clorodifenil acetilo con zinc:<sup>4</sup>



Poco tiempo después, Wilsmore, en 1905, preparó la cetena parental por inmersión de un alambre de platino en diferentes reactivos como anhídrido acético, acetato de etilo y acetona. Wilsmore uso bajas temperaturas para atrapar los productos gaseosos. Asimismo, fue el primero en notar que las cetenas dimerizan exotérmicamente a temperaturas más altas para producir un líquido marrón; la destilación de este producto dio la primera muestra del color amarillo tenue del dímero de cetena, la dicetena. Staüdinger, posteriormente describió la preparación de cetena por la dehalogenación del bromuro de bromoacetilo con zinc. Aunque la explicación de la estructura de la cetena fue posible en aquellos tempranos días, la aclaración de la estructura de la dicetena requirió más de 45 años y representó un ejemplo de las dificultades asociadas con la determinación de la estructura sin el uso de las técnicas espectroscópicas modernas.

Aunque Wilsmore publicó en 1908 la preparación de cetena parental por pirólisis de acetona, anhídrido acético y acetato de etilo a temperaturas de 500 °C ó más altas, el método de pirólisis no es adecuado para la síntesis de homólogos de

mayor peso molecular en altos rendimientos; no obstante algunos han sido obtenidos de esta forma. La preparación comercial de cetena consiste principalmente en la pirólisis de acetona ó ácido acético a temperaturas superiores de 500 °C.<sup>5</sup>

Desde 1940 la *Lámpara de Hurd* ha sido usada extensamente para producir cetena. En 1946, Hanford y Sauer proveyeron una excelente revisión sobre la preparación de cetenas y dímeros de cetenas. Martínez<sup>2</sup> en el 2005 hizo una investigación completa de los métodos existentes para la producción de cetenas. Tidwell en el 2006 publicó el libro titulado *Ketenes*<sup>4</sup>, el cual trata de aspectos relacionados con la química de las cetenas, incluyendo tipos de cetenas, reacciones, síntesis, estudios espectroscópicos y estudios teóricos.

Económicamente, la demanda global de cetena permaneció estable entre los años 2003 y 2004, pero aumentó en el 2005 como resultado de la gran petición para los productos basados en cetena parental, particularmente en China. En el 2006, la demanda de la cetena disminuyó ligeramente en los Estados Unidos y Europa Occidental pero aumentó en Asia. Se espera que el consumo global de cetena aumente en China, dónde la nueva capacidad de producción regional para el anhídrido acético (usada principalmente en la industria del papel y que continúa dominando el consumo de cetena) y ácido sórbico están construyéndose.<sup>6</sup>

## **1.1. Reacciones de cetenas**

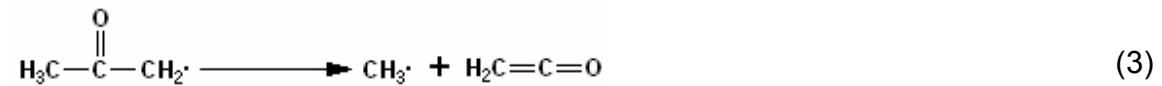
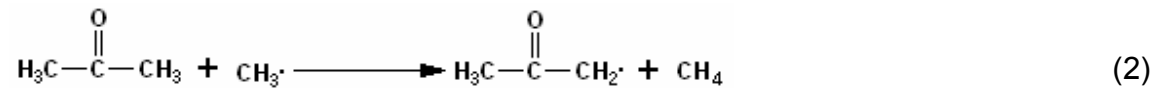
### **1.1.1. Reacciones que ocurren durante la preparación de cetenas por pirólisis**

La cetena parental es obtenida por la pirólisis de acetona, en la cual se han obtenido mejores resultados pasando el vapor de la acetona sobre una superficie caliente.

La descomposición térmica de la acetona es una reacción de radicales libres en cadena. La iniciación del proceso puede consistir en la generación del monóxido de carbono y radicales metil:



El proceso en cadena puede ser representado como sigue:



Finalmente, la reacción que ocurre en la descomposición de la acetona es:



La conversión y la distribución del producto para la reacción (4) se pueden definir de la siguiente manera:<sup>7,8</sup>

Para la acetona, la conversión total ha sido definida como:

$$x_{at} = \frac{\text{moles de acetona descompuestos}}{\text{moles de acetona alimentados}} \quad (5)$$

La relación entre los moles de cetena medidos experimentalmente y los de acetona alimentada, se obtiene a través de:

$$x_{ke} = \frac{\text{moles de cetena medidos}}{\text{moles de acetona alimentados}} \quad (6)$$

La relación entre los moles de cetena producidos si se alcanzara el equilibrio termodinámico y los de acetona alimentados, se define como:

$$x_{ake} = \frac{\text{moles de cetena producidos en el equilibrio}}{\text{moles de acetona alimentados}} \quad (7)$$

El rendimiento para la cetena parental, se define como:

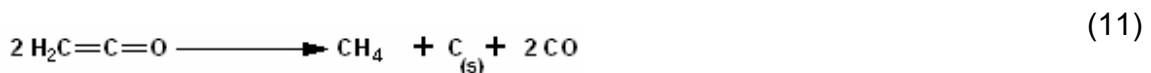
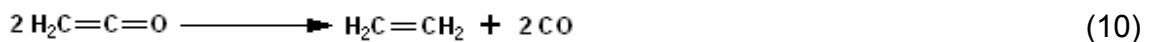
$$\eta = \frac{x_{ke}}{x_{at}} = \frac{\text{moles de cetena medidos}}{\text{moles de acetona descompuesta}} \quad (8)$$

Para relacionar la proximidad de la cantidad de moles de cetena parental producidas experimentalmente con los moles que podrían llegar a producirse si se alcanzara el equilibrio termodinámico, se define la siguiente expresión:

$$\%I = \frac{x_{ke}}{x_{ake}} = \frac{\text{moles de cetena medidos}}{\text{moles de cetena producidos en el equilibrio}} \times 100 \quad (9)$$

Como ordinariamente la cetena parental es preparada en el rango de 500 °C a 750 °C, los productos contienen de 5% a 10% de etileno con monóxido de carbono y metano; todos aquellos pueden ser removidos por fraccionamiento cuidadoso.<sup>5</sup> La purificación puede ser efectuada por congelación de la cetena (temperatura de fusión -151 °C) y manteniendo el sólido bajo presión reducida. La cetena purificada de esta forma contiene alrededor de 5% de hidrocarburos insaturados, los cuales pueden ser separados por destilación fraccionada.

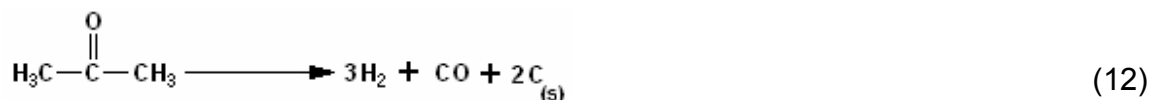
La presencia de carbono, etileno y monóxido de carbono ha sido explicada por las siguientes reacciones de descomposición de la cetena:



Cualquiera que sean los pasos intermedios de la reacción (4), observadas en las reacciones (1), (2) y (3), la descomposición de la cetena se limita utilizando tiempos de contacto muy cortos (en el rango entre 0,1 – 0,5 segundos).

Consecuentemente, el rendimiento ( $\leq 25\%$ ) y todo esto ha sido adoptado en la práctica industrial.<sup>1</sup>

La formación de hidrógeno, monóxido de carbono y carbono ha sido atribuida a la descomposición de la acetona, en la cual el consumo de acetona es una reacción paralela a la reacción (4):



La formación de ácido acético es debida a la reacción entre cetena y el vapor de agua presente en el sistema, tal como se muestra:



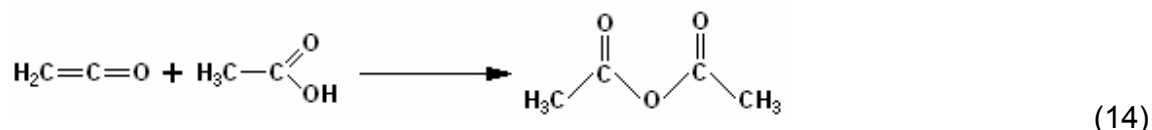
Las cetenas son generalmente inestables y ellas no pueden ser transportadas por largas distancias o almacenadas por periodos largos de tiempo. Usualmente ellas no son aisladas, y su producción es igual al consumo *in situ*. Muchas de las aplicaciones industriales de las cetenas envuelven un proceso en dos pasos en el cual el paso inicial es la producción de cetena y el segundo es la derivatización de cetenas para mayor utilidad y estabilidad en el consumo industrial.

### 1.1.2. Principales usos de la cetena

La cetena es ampliamente utilizada para la producción de ácido sórbico<sup>2</sup>, la producción del anhídrido acético por la reacción de cetena con ácido acético<sup>1</sup>, la síntesis de acetato de linalilo a partir de la reacción de cetena y linalol<sup>9</sup>, y la síntesis de acetato de vinilo a partir de la reacción de la cetena y el acetaldehído<sup>10</sup>, entre otros.

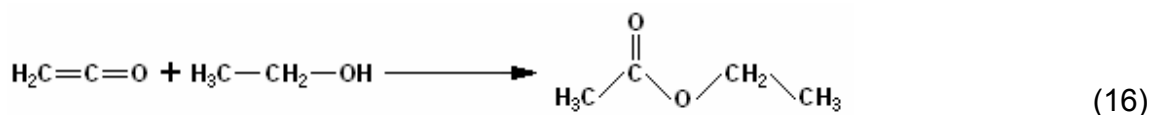
Debido a la facilidad con la cual la cetena parental (punto de ebullición  $-41,15\text{ }^\circ\text{C}$ ) se dimeriza, es rara vez aislada. La mezcla de gases del reactor es pasada dentro

de una trampa a baja temperatura (-62 °C), donde la cetena es recolectada y convertida al derivado deseado. El uso más importante a nivel industrial consiste en la fabricación del anhídrido acético y la dicetena:



La preparación de anhídrido acético a partir del ácido acético (reacción 14) depende de la formación primaria de cetena y su reacción con ácido acético. La dicetena (reacción 15) es un importante intermediario industrial en la fabricación de derivados del ácido acetoacético.

En el presente trabajo se efectuó la reacción de derivatización de la cetena con el alcohol etílico para la obtención del acetato de etilo:



### 1.1.3. Producción de cetenas a partir de dímeros

Debido a la facilidad con la cual muchas cetenas se dimerizan, la conversión de los dímeros a los monómeros es un importante complemento a los métodos de síntesis de cetenas. En general la regeneración de los monómeros es causada por pirólisis, pero a diferencia de la descomposición térmica de cetonas, ácidos, etc., este proceso requiere de una carga de calentamiento inferior.

La pirólisis de dicetena produce cetena parental con elevado rendimiento, ya que el producto no es contaminado con hidrocarburos y monóxido de carbono etc., los cuales están presentes en la cetena producida por la descomposición de acetona.

De esta forma es posible preparar cetenas en un estado de pureza más alto por utilización de sus dímeros. Los dímeros de cetena parental, metilcetena, y dimetilcetena, han sido convertidos a los monómeros con un rendimiento del 86% al 100% por descomposición de ellos sobre filamentos ó tubos calentados entre 500 °C y 600 °C.<sup>5</sup>

El método anteriormente expuesto implica la adquisición de la dicetena en el laboratorio, que debido a su difícil consecución comercial resulta ser un procedimiento poco usual.

## 1.2. Estudio termodinámico

Con el presente análisis termodinámico se busca conocer el límite máximo hasta donde la reacción (4) puede llegar de acuerdo al equilibrio termodinámico.

La constante termodinámica adimensional de una reacción química se define como:<sup>11</sup>

$$K = e^{-\Delta G / RT} \quad \therefore \quad \Delta G = -RT \times \ln(K) \quad (17)$$

Donde,

$\Delta G$  es el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción

$R$  es la constante de los gases

$T$  es la temperatura de reacción

Para el caso de la reacción (4), la constante de equilibrio termodinámico se puede expresar en función de las presiones parciales tal como se muestra:

$$K = \left( \frac{(P_K)^k (P_M)^m}{(P_A)^a} \right)_{eq} \times \frac{\left( \frac{1}{P^\circ} \right)^k \left( \frac{1}{P^\circ} \right)^m}{\left( \frac{1}{P^\circ} \right)^a} \quad (18)$$

Donde,

$k$ ,  $m$  y  $a$  son los coeficientes estequiométricos de la reacción (4) y son iguales a 1,  $P^\circ$  es la presión estándar utilizada (1 atm)

$P_K$ ,  $P_M$  y  $P_A$  son las presiones parciales de cetena, metano y acetona respectivamente, y están relacionadas así:

$$\frac{(P_K)^k (P_M)^m}{(P_A)^a} = K_p \quad (19)$$

Reemplazando (19) en (18) y simplificando se tiene:

$$K = K_p \times \frac{1}{P^\circ} \quad (20)$$

De la literatura se tomaron los valores de  $K_p$  a diferentes temperaturas, los cuales se muestran en la siguiente tabla:<sup>12</sup>

T [°C]	26,85	126,85	226,85	326,85	526,85	726,85
$\Delta C_p$	12,3	7,8	3,8	-0,6	-3,9	-6,0
$\text{Log}_{10} K_p$	-9,6	-5,5	-3,0	-1,3	0,8	2,0

Tabla 1. Valores termodinámicos para la reacción (4),  $\Delta C_p$  [J/mol-°C],  $K_p$  [atm]

La constante de equilibrio termodinámico cuando las presiones son suficientemente bajas ó las temperaturas son suficientemente altas, se relaciona con las composiciones de las sustancias involucradas en la reacción (4), en la cual la mezcla está en equilibrio y se comporta esencialmente como un gas ideal<sup>11</sup>. La relación se muestra a continuación:

$$K = \frac{y_M y_K}{y_A} \quad (21)$$

Donde,

$y_M$ ,  $y_K$  y  $y_A$  son las composiciones de metano, cetena y acetona respectivamente

Las fracciones molares de los componentes se definen como sigue:

$$y_i = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_o + (\Delta \nu) \varepsilon} \quad (22)$$

Donde,

$n_{i0}$  es el número de moles del compuesto  $i$  al inicio

$n_o$  es el número de moles totales al inicio

$v_i$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto  $i$

$\Delta v$  es el cambio del número de moles para la reacción (4), expresado como:

$$\Delta v = m + k - a = 1 + 1 - 1 = 1 \quad (23)$$

Se determinaron las fracciones molares en el equilibrio para cada uno de los componentes de la reacción (4) en fase gaseosa, utilizando la ecuación (22). En el anexo 1 se encuentra el tratamiento matemático realizado, obteniéndose el siguiente resultado:

$$y_A = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_M = \frac{\sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_K = \frac{\sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad (24)$$

Los resultados calculados para las fracciones molares que se alcanzan en el equilibrio termodinámico en la reacción (4), a diferentes temperaturas, se muestran a continuación:

Temperatura [°C]	Fracción molar		
	Cetena	Metano	Acetona
26,85	0,0000	0,0000	1,0000
76,85	0,0002	0,0002	0,9997
126,85	0,0018	0,0018	0,9964
176,85	0,0074	0,0074	0,9851
226,85	0,0306	0,0306	0,9387
276,85	0,0774	0,0774	0,8453
326,85	0,1793	0,1793	0,6414
376,85	0,2749	0,2749	0,4502
426,85	0,3750	0,3750	0,2500
476,85	0,4470	0,4470	0,1061
526,85	0,4816	0,4816	0,0368
576,85	0,4904	0,4904	0,0191
626,85	0,4951	0,4951	0,0098
676,85	0,4975	0,4975	0,0049
726,85	0,4988	0,4988	0,0025

Tabla 2. Fracciones molares en el equilibrio termodinámico a diferentes temperaturas

Los datos de la tabla 2 pueden visualizarse mejor graficando la fracción molar vs. la temperatura, tal como se muestra en la figura 1.

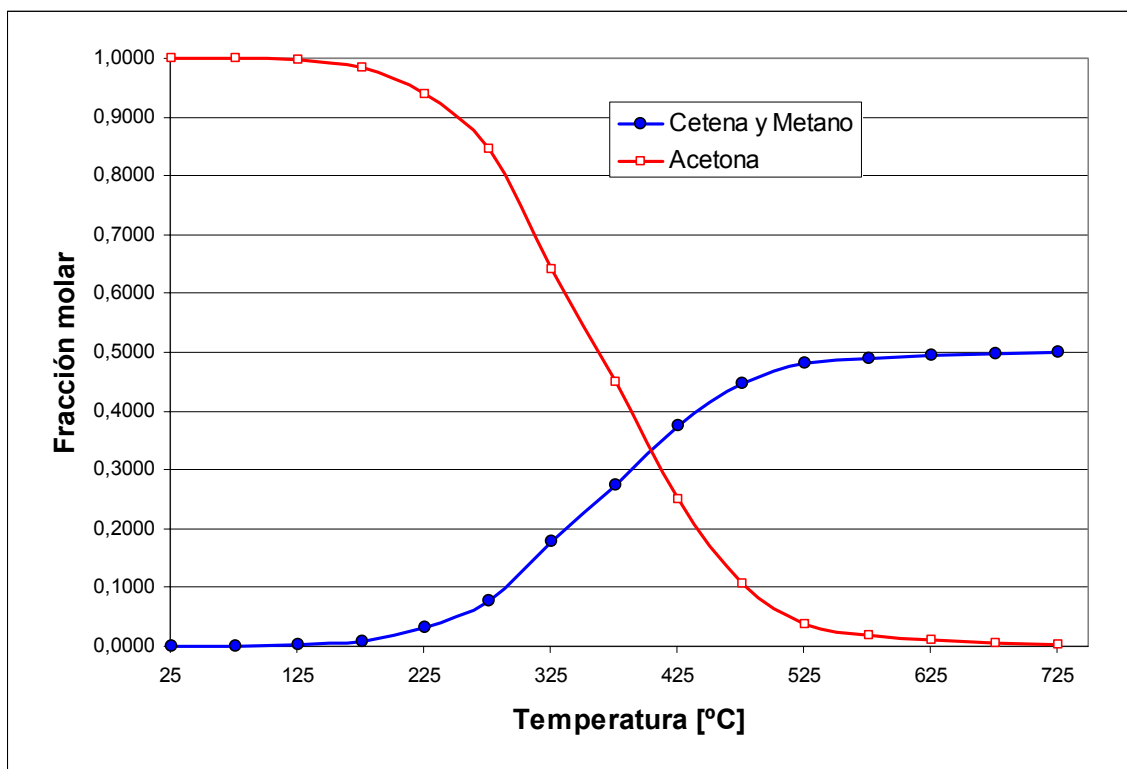


Figura 1. Fracciones molares en el equilibrio termodinámico vs. Temperatura

Según la figura 1 se puede observar que las fracciones molares de los productos (cetena y metano) tienen el mismo valor, según las ecuaciones en (24) y aumentan con la temperatura, mientras que la fracción molar del reactivo (acetona) disminuye.

Para observar el comportamiento de la reacción con la temperatura primero se calculó la constante de equilibrio con la ecuación (20) y luego se determinó  $\Delta G$  con la ecuación (17). Con el fin de mostrar el tratamiento de la información para conocer dichos valores, se realizó un cálculo a una temperatura de 526,85 °C. (Ver anexo 1). Los resultados se muestran en la tabla 3.

Temperatura [°C]	Constante de equilibrio <i>K</i>	$\Delta G$ [J/mol]
26,85	2,51E-10	55133,83
76,85	2,82E-08	50587,21
126,85	3,16E-06	42116,12
176,85	5,62E-05	36612,31
226,85	1,00E-03	28715,54
276,85	7,08E-03	22637,42
326,85	5,01E-02	14932,08
376,85	1,68E-01	9643,64
426,85	5,62E-01	3350,15
476,85	1,88E+00	-3948,39
526,85	6,31E+00	-12251,96
576,85	1,26E+01	-17899,35
626,85	2,51E+01	-24121,05
676,85	5,01E+01	-30917,06
726,85	1,00E+02	-38287,38

Tabla 3. Constante de equilibrio y cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción a diferentes temperaturas

Cuando  $\Delta G \gg 0$  y  $K \ll 1$ , la reacción tiende hacia el reactivo. Mientras que, si  $\Delta G \ll 0$  y  $K \gg 1$ , la reacción se ve favorecida para los productos; entre más alta sea la temperatura la síntesis de cetena se ve favorecida desde el punto de vista termodinámico.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El equipo desarrollado para este proyecto se basó en el diseño de la *Lámpara de Hurd*; el procedimiento más utilizado en el laboratorio para la preparación de cetena parental por rompimiento térmico de acetona en fase gaseosa sobre un alambre de Chromel A (Aleación de níquel 80% - cobre 20%) calentado entre 500 °C y 750 °C.

A continuación se muestra detalladamente el equipo instalado utilizado en este trabajo.

### 2.1. Montaje del equipo de laboratorio

El equipo necesario para la obtención de la cetena a partir de la acetona se ilustra en la figura 2. Consiste de tres secciones principales; la primera constituida por un balón (*A*) donde la acetona es evaporada, la segunda una cámara de pirólisis (*D*) donde los vapores de acetona entran en contacto con el filamento (*O*) eléctricamente calentado, y la tercera, un tren de condensadores conectados en serie (*G* y *H*), que sirven no sólo para condensar la acetona que no reaccionó y regresarla al evaporador (*A*) proveniente del condensador (*G*), sino también para enfriar los gases que provienen de la cámara de pirólisis.

El evaporador recibe la energía térmica de una manta de calentamiento (*V*) marca Electrothermal - Electromantle con una potencia de 200 W, la cual tiene un regulador que sirve para graduar una posición de operación.

El reactor (*D*) consta esencialmente de una resistencia suspendida en la parte superior por medio de un acoplamiento con la tapa principal del reactor (*F*), que puede ser removida de la cámara de pirólisis (*D*). El filamento (*O*) construido de una aleación de cromo 17% - hierro 80% - aluminio 3%, que tiene una longitud de

3,2 m, la cual se encuentra envuelta en forma de espiral alrededor de un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro interno y 18 cm de longitud. La resistencia está sostenida en su posición por medio de un alambre (*R*) y sellada dentro de la cámara de pirólisis por medio de dos barras metálicas que soportan los terminales del filamento (*Q*) y que son conectadas a una fuente de corriente alterna a través de un variador de voltaje que permite controlar la temperatura de la resistencia a medida que se va sensando por medio de una termocupla tipo K que esta recubierta en cuarzo.

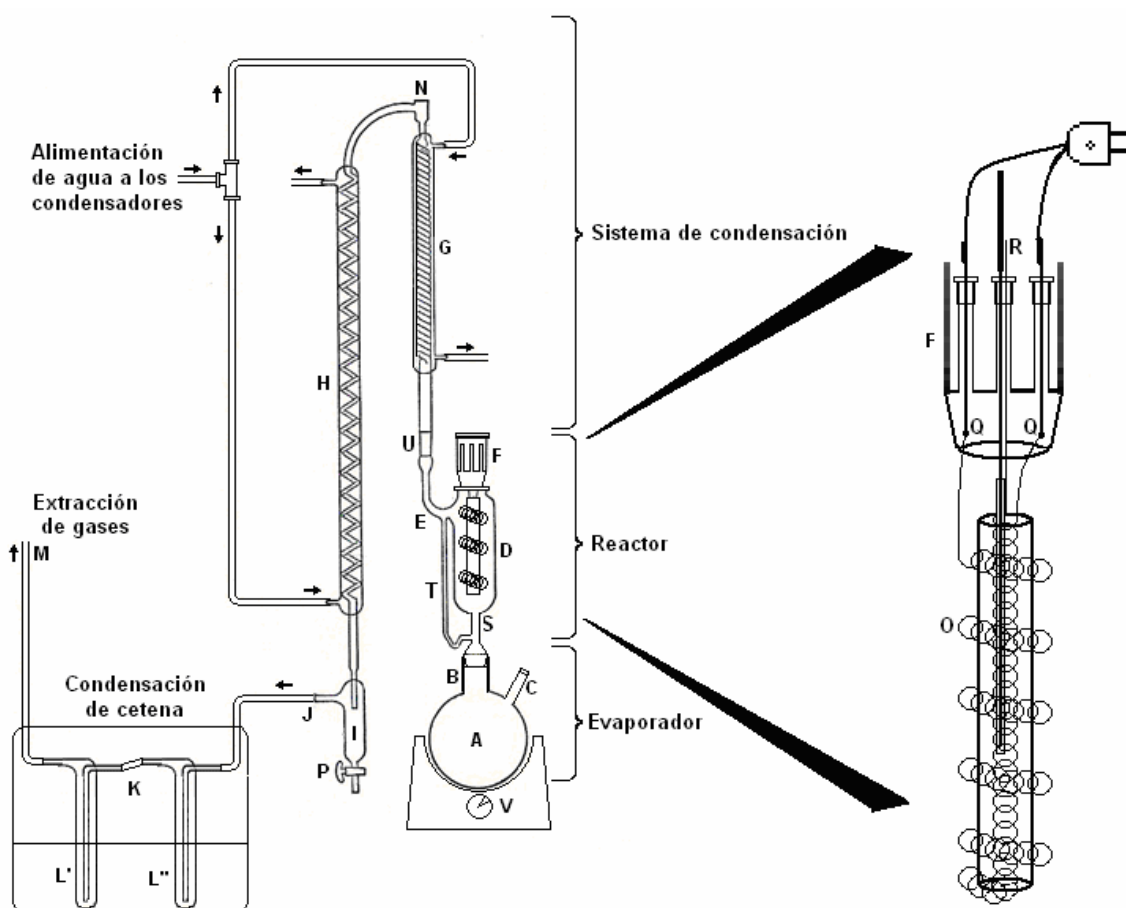


Figura 2. Montaje para la pirólisis de acetona

La mayoría de las partes del equipo están hechas en vidrio que soporta una temperatura máxima de 350 °C. Las especificaciones técnicas de cada una de las partes que constituyen el equipo se muestran en las tablas 4 al 8.

<b>Reactor</b>			
	Diámetro interno [cm]	Longitud [cm]	Terminal
<b>B</b>			Macho 29/32
<b>S</b>	1,4	2	
<b>T</b>	0,8	17	
<b>E</b>	1,6		
<b>U</b>			Hembra 19/26
<b>F1</b>			Hembra 50/26
<b>F2</b>	5,0	4	
<b>D</b>	8,0	20	

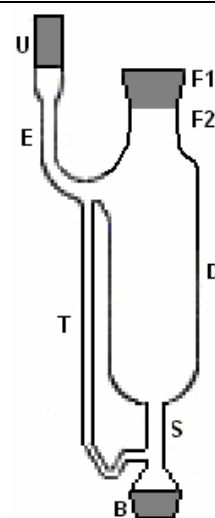


Tabla 4. Dimensiones del reactor

<b>Tapa del reactor y resistencia</b>			
	Diámetro interno [cm]	Longitud [cm]	Terminal
<b>F4</b>	6,0	5	
<b>F3</b>	0,4	4	
<b>F5</b>			Macho 50/26
<b>O1</b>	0,3	15	
<b>O2</b>	2,0	18	

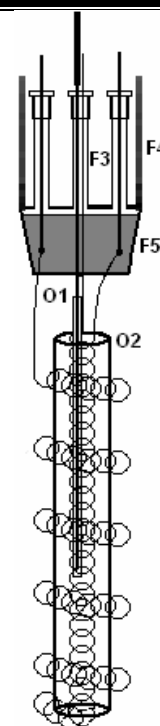


Tabla 5. Dimensiones de la tapa del reactor y resistencia

<b><u>Codo conector entre los condensadores</u></b>			
	Diámetro interno [cm]	Longitud [cm]	Terminal
<b>N1</b>			Macho 19/26
<b>N2</b>	1,4	4	
<b>N3</b>			Macho 19/26
<b>N4</b>	1,4	10	

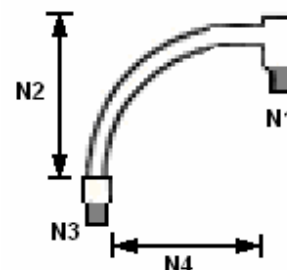


Tabla 6. Dimensiones del codo conector entre los condensadores

<b><u>Trampa recolectora de acetona</u></b>			
	Diámetro interno [cm]	Longitud [cm]	Terminal
<b>I1</b>			Hembra 34/35
<b>I2</b>	3,5	7,0	
<b>I3</b>			Macho 14/20
<b>J</b>			Macho 14/20

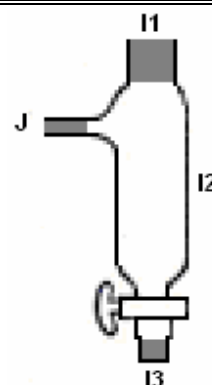


Tabla 7. Dimensiones de la trampa recolectora de acetona

<b><u>Trampa para la captura de cetena</u></b>		
	Diámetro interno [cm]	Longitud [cm]
<b>K1</b>	0,4	5
<b>K2</b>	3,5	19

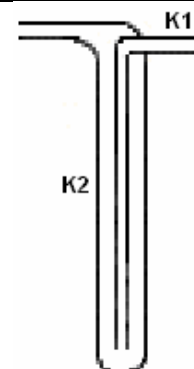


Tabla 8. Dimensiones de la trampa para la captura de cetena

## 2.2. Operación

La acetona es colocada en el balón *A* (Ver figura 2), un matraz de fondo esférico que esta unido al reactor gracias a los conectores esmerilados (*B*). Para llevar a cabo la operación la llave de paso *P* deberá estar cerrada mientras que la acetona es evaporada por medio de la manta de calentamiento *V* hasta lograr que la acetona regrese del condensador *G* mediante reflujo por *T*. Cinco minutos son suficientes para conducir la mayor cantidad de aire que se encuentra dentro de la cámara *D* hacia el exterior del sistema. La corriente eléctrica entonces se hace pasar a través del filamento *O*, el cual se calienta hasta alcanzar un color rojo incandescente, siendo la temperatura medida con la ayuda de la termocupla tipo K, manteniéndola entre 520 °C y 600 °C.

Una vez la reacción de descomposición de acetona haya iniciado, es necesario mantener la temperatura de la resistencia definida para cada experimento sin grandes variaciones, operando el variador de voltaje y verificando que cada una de las temperaturas del sistema se encuentren en el rango necesario para el buen funcionamiento.

Los productos de reacción llegan al condensador de espiral *G*, en el cual la acetona remanente es condensada y regresada al balón. El condensador *H* esta conectado en el tope al condensador *G* por una unión de vidrio en forma de arco y en la parte inferior se encuentra unido a la trampa *I* con una llave de paso *P* para la remoción del líquido de la trampa. Una medida de un experimento aceptable es aquel donde no haya condensado en dicha trampa, garantizado por la temperatura suficiente para la condensación de la acetona en el condensador *G*.

Los productos de reacción son conducidos a través del tubo *J* los cuales son pasados a través de dos trampas de enfriamiento (*L'* y *L''*) sumergidas en una mezcla criogénica de alcohol etílico – hielo seco, conectadas en serie para la condensación de cetena y la eliminación de compuestos de punto de ebullición por

debajo de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que son desalojados a través del tubo *M* con ayuda de un extractor de gases.

Al finalizar el experimento las siguientes operaciones deberán llevarse a cabo rápidamente y en el siguiente orden: 1) La manta de calentamiento *V* es apagada y 2) Se apaga la resistencia mediante el variador de voltaje.

Una vez el experimento ha finalizado, se conectan septas a la entrada y salida de la trampa. Por medio de una jeringa es inyectado alcohol etílico en exceso dentro de la trampa, con el objetivo de capturar la cetena convirtiéndola en acetato de etilo. Durante la reacción la trampa es sumergida en la solución de etanol - hielo seco, midiendo la temperatura externa de la trampa con ayuda de una termocupla tipo K, para evitar que la reacción exotérmica se lleve a cabo bruscamente y pueda entonces fracturar la trampa. Se deja un periodo de tiempo de una hora para que la reacción (16) se complete y alcance la temperatura ambiente, entonces, el producto es envasado y llevado para análisis cuantitativo por medio de un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890N technologies acoplado a un detector selectivo de masas Agilent technologies 5975 inert XL Mass Selective Detector. El software utilizado para la visualización y procesamiento de los datos fue Enhanced ChemStation MSD ChemStation D.02.00.275 Copyright © Agilent Technologies<sup>13</sup>. Para el uso práctico en este texto se utilizará la sigla GC-MS que indica el acoplamiento de los equipos de análisis indicados anteriormente.

### **2.3. Desarrollo de los experimentos**

Con el fin de encontrar el flujo de operación para este sistema se hicieron seis experimentos a dos temperaturas, en las cuales se varió el flujo de alimentación de la acetona controlada por la posición del regulador en la manta de calentamiento. En la tabla 9 se muestra la nomenclatura utilizada para cada experimento.

	Temperatura [°C]	
	550	580
<b>Flujo 1</b>	P11	P12
<b>Flujo 2</b>	P21	P22
<b>Flujo 3</b>	P31	P32

Tabla 9. Experimentos para la determinación del flujo de operación

Con el propósito de encontrar un rango de temperaturas en el cual la producción de cetena se maximizara, se procedió a realizar experimentos a varias temperaturas, manteniendo la posición de calentamiento de la manta encontrada en el desarrollo de los experimentos de la tabla 9. Se realizaron cinco experimentos iniciando en 520 °C hasta 600 °C con incrementos de 20 °C.

	Temperatura [°C]				
	520	540	560	580	600
<b>Flujo 3</b>	M1	M2	M3	M4	M5
	MR1	MR2	MR3	MR4	MR5

Tabla 10. Experimentos para la determinación de la temperatura de operación

#### 2.4. Inconvenientes en el desarrollo experimental

Como es de esperar, toda experimentación lleva implícito un error debido a los diferentes problemas que no pueden ser evitados en su totalidad. A continuación se indican los inconvenientes que se encontraron, mostrando la solución que se dio a cada uno de ellos.

- En el balón A (figura 2) fue difícil medir el cambio de volumen de acetona con respecto al tiempo, debido a que el balón es de forma semiesférica, y además, porque durante la operación la acetona se encontraba en ebullición, lo cual hacía que fluctuara el nivel. Para medir el flujo promedio hacia el reactor se midió el volumen inicial y final de acetona en el balón y

se midió el tiempo durante el cual ocurría la reacción, desde el momento en el que empieza a hervir hasta que termina la ebullición, como se indica en la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{V_o - V_f}{t_e} \quad (25)$$

Donde,

$Q$  es el caudal de acetona durante la operación [ml/s]

$V_o$  es el volumen de la acetona al comienzo de la operación, igual a 100 ml

$V_f$  es el volumen de la acetona al final de la operación [ml]

$t_e$  es el tiempo de la ebullición[s]

- Puesto que el soporte de la resistencia debía ser de un material que resistiera temperaturas entre 500 °C y 600 °C, se adquirió un tubo de cuarzo, el cual tiene un punto de fusión de 1200 °C, brindándole confianza al proceso.
- Para evitar tiempos muertos durante la experimentación se construyeron varias resistencias, una de ellas que estaba instalada en el reactor y las otras dispuestas para su reemplazo en caso de no cumplir las condiciones necesarias para la reacción ó llegarse a fundir.
- La resistencia fue difícil sujetarla al tubo de cuarzo ya que se deslizaba cuando era calentada. Para evitar el movimiento de la resistencia se envolvió en forma de espiral al tubo de cuarzo, sujetándola por medio de varios alambres del mismo material.
- Presento inconvenientes la ubicación del tubo de cuarzo junto con la resistencia dentro del reactor debido a su difícil manipulación. Para ello, se introdujo un alambre del mismo material de la resistencia por la parte superior de la tapa del reactor, el cual fue atado al conjunto tubo de cuarzo – resistencia, y por medio de éste se facilitó su ubicación.
- Para el suministro de energía a la resistencia los terminales inicialmente se encontraban soldados a una barra de cobre, pero debido a que no se contaba con un equipo de soldadura especial en el laboratorio, se elaboró

una fisura en la barra que iba conectada a la resistencia, permitiéndola atar y soltar, fácil y manualmente para su cambio oportuno.

- La resistencia no pudo ser operada a una temperatura superior a 620 °C, ya que era difícil su control y por tanto peligrosa su manipulación. Se especificaron las temperaturas de los experimentos en un rango entre 520 °C y 600°C.
- Alcanzar la temperatura de la reacción con la resistencia. Este inconveniente se contrarrestó haciendo varias resistencias a diferentes longitudes y ensayándolas en el equipo hasta encontrar que la temperatura de reacción se hallara en el rango de 520 °C a 600 °C, siendo medida con ayuda de una termocupla tipo K revestida por un tubo de cuarzo conectada a un regulador de voltaje.
- Durante la reacción se produjeron gases contaminantes, tóxicos e irritantes debido a que existían fugas en las conexiones del sistema. Para evitar las fugas se colocó teflón en las partes esmeriladas y se conectó a la salida de las trampas una manguera con salida a un extractor. No obstante se utilizaron accesorios de seguridad durante la operación del equipo (máscara, gafas, guantes y bata) para evitar cualquier contratiempo que pudiera llegar a presentarse.
- La limpieza interna del reactor debido al carbono depositado en las paredes es difícil por su forma y curvatura. Para su limpieza se empleó un churrusco que fue previamente sumergido en dietil éter, el cual disolvió fácilmente el carbono.
- Para lograr la condensación de la acetona que no reaccionó en los condensadores *G* y *H* (figura 2), inicialmente se utilizó como fluido de enfriamiento una mezcla de alcohol etílico con hielo seco, que fue recirculada con una bomba; sin embargo la cantidad de hielo seco gastada para cada experimento era apreciable y se aumentaban los costos. Con el fin de evitar costos elevados se utilizó agua a temperatura ambiente la cual garantizó la condensación de la acetona en el condensador *G* (figura 2) que fue recirculada al balón *A* (figura 2)

- Con el propósito de capturar en estado líquido a la cetena parental, producto de la reacción (4), se utilizaron dos trampas de alto enfriamiento conectadas en serie que fueron sumergidas en una mezcla de etanol con hielo seco la cual logró una temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , garantizando la condensación total de la cetena que tiene un punto de ebullición de  $-42,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Para cuantificar la cetena parental producida según la reacción (4) inicialmente se dejó dimerizar ésta en la trampa de alto enfriamiento, sin embargo, para realizar los respectivos análisis de GC-MS no se tenía en el laboratorio el respectivo patrón para calibrar el equipo. Para la solución de este inconveniente se hizo reaccionar la cetena parental dentro de la trampa con alcohol etílico para producir acetato de etilo, según la reacción (11), que es de fácil manipulación y cuantificación.
- La derivatización inicialmente se realizaba extrayendo la cetena parental de la trampa de alto enfriamiento ( $L'$ ) y llevándola a un frasco para muestras, procedimiento muy peligroso ya que la cetena es tóxica, irritante y reactiva, además se fomentaba la introducción de errores y contaminación. Fue necesario adaptar septas a la entrada y salida de la trampa de alto enfriamiento por donde se inyectó alcohol etílico en exceso permitiendo llevar a cabo la reacción de derivatización (reacción 16). A medida que la reacción avanzaba se midió la temperatura con ayuda de una termocupla externa a la trampa y se controló con la solución de hielo seco - etanol. La reacción ocurrió cuando vió la coloración de la solución de transparente a amarillo tenue.

## 2.5. ANÁLISIS CINÉTICO

El siguiente análisis pretende dar una predicción de la distribución de los productos a diferentes temperaturas. Durante la mayor parte del tiempo de las pruebas experimentales (ver figura 2, parte *D*) el reactor se aproxima a uno que opera en estado estacionario. Se puede considerar que el reactor opera

isotérmicamente, habiéndose comprobado que la temperatura medida en la superficie de la resistencia era la misma a lo largo de toda su longitud.

Considerando un análisis integral se encuentra que:<sup>14</sup>

$$F_{jo} - F_j + \int_0^V r_j dV = 0 \quad (26)$$

Donde,

$F_{jo}$  es el flujo molar de entrada al reactor del componente  $j$  [mol/s]

$F_j$  es el flujo molar de salida del reactor del componente  $j$  [mol/s]

$r_j$  es la velocidad de reacción del componente  $j$  [mol/(s·ml)]

$V$  es el volumen del reactor [ml]

Al reorganizar e integrar la ecuación (26) se obtiene la velocidad de reacción para el componente  $j$ :

$$-r_j = \frac{F_{jo} - F_j}{V} = \frac{F_{jo} X_j}{V} \quad (27)$$

Donde,

$X_j$  es la conversión del componente  $j$  en el reactor

La velocidad de reacción depende de la temperatura y la concentración:

$$-r_j = [k(T)][f(C_A)] \quad (28)$$

Donde,

$C_A$  es la concentración de acetona a la salida [mol/ml]

$k$  es la velocidad de reacción específica, dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (29)$$

Donde,

$A$  es el factor de frecuencia

$E$  es la energía de activación [J/mol]

$R$  la constante de los gases (8,314 J/mol·K)

$T$  la temperatura absoluta [K]

La energía de activación se determina experimentalmente efectuando la reacción a varias temperaturas. Tomando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación (29) para linealizarla, resulta:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (30)$$

La velocidad de reacción puede ser definida de la siguiente forma:

$$-r_A = kC_A^w \quad \therefore \quad k = \frac{-r_A}{C_A^w} \quad (31)$$

Donde,

$w$  es el orden de reacción

Tomando la ecuación (27) es posible calcular la velocidad de reacción para la acetona, valor que es reemplazado en la ecuación (31) donde se determina la velocidad de reacción específica a diferentes temperaturas, y por medio de la ecuación (30), se conforma un sistema de ecuaciones lineales, que resuelto por regresión lineal se hallan los valores de la energía de activación  $E$  y el factor de frecuencia  $A$ .

## 2.6. Balance molar

Con el fin de conocer la cantidad de reactivo que se encuentran en las diferentes corrientes del proceso, se procedió a realizar un balance en cada una de las secciones del sistema. En la figura 3 se muestra un diagrama de bloques en el cual se indican las corrientes y los bloques que señalan las secciones principales del equipo de pirólisis.

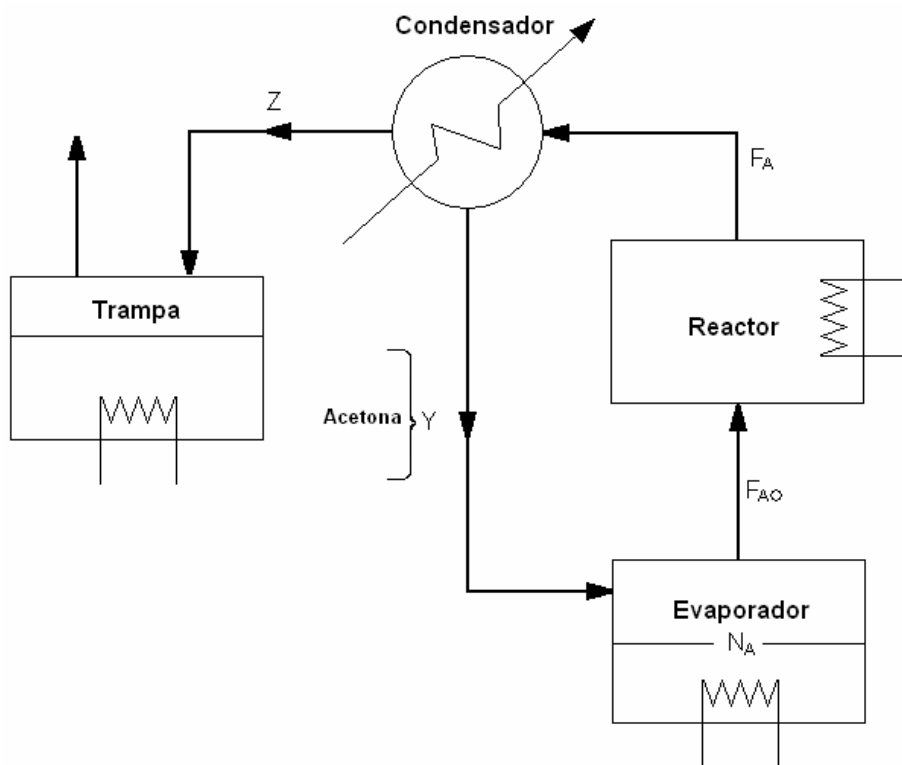


Figura 3. Diagrama de bloques del proceso para la producción de cetena parental

Haciendo un balance en el evaporador, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dN_A}{dt} = Y - F_{AO} < 0 \quad (32)$$

Donde,

$N_A$  es la cantidad de moles de acetona en el evaporador [mol]

$Y$  es el flujo de moles de acetona que sale del condensador y que es recirculada al evaporador [mol/s]

El resultado anterior es menor que cero, dado que la cantidad de moles dentro del evaporador disminuyen con el tiempo.

Realizando un balance en el reactor resulta:

$$F_{AO} - R_{rxn} = F_A \quad (33)$$

Donde,

$R_{rxn}$  es la cantidad de moles de acetona que reaccionan [mol/s]. Se define con ayuda de la ecuación (31)

$$R_{rxn} = r_A \times V = -kC_A^w \times V$$

Efectuando un balance en el condensador se obtiene:

$$F_A = Y + Z \tag{34}$$

Donde,

Z es la cantidad de moles de acetona que salen del condensador dirigidos a las trampas.

Igualando las ecuaciones (33) y (34), y resolviendo para Z, resulta:

$$Z = F_{AO} - R_{rxn} - Y \tag{35}$$

Con las ecuaciones (33) a (35), resultado de los balances, fue posible determinar las corrientes necesarias para los cálculos que a continuación se muestran en este trabajo.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como resultado inicial de este proyecto fue un montaje que se implementó para la producción de cetena parental a partir de la pirólisis de acetona, que queda instalado en el laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química. El equipo se muestra en la figura 4.



Figura 4. Montaje instalado para la producción de cetena por pirólisis de la acetona

A partir del análisis en el GC-MS de las muestras obtenidas experimentalmente se encontraron productos secundarios. El análisis reportó para cada componente el nombre, el tiempo de retención, el área y un porcentaje de la similitud con la base de datos del equipo<sup>13</sup>. Los compuestos que se tuvieron en cuenta son los que se encuentran con un porcentaje de coincidencia mayor o igual al 80 %. Estos datos se reportan en la tabla 11.

<b>Nombre del compuesto</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Porcentaje de coincidencia</b>
2-metil 1-propeno	4,401	87
1,3-butadieno	4,496	91
2-metil 1,3-butadieno	4,760	94
Dimetoxi-metano	5,519	83
Metil-etil-cetona	9,754	80
Tolueno	14,595	91
Dicetena	20,132	80
Etil ester	24,107	86
Dietil ester	25,979	90
Acido acético	37,459	90

Tabla 11. Resultados para los compuestos secundarios encontrados en el análisis del GC-MS

De la experimentación se obtuvieron unas muestras de cetena parental, las cuales fueron derivatizadas con etanol para producir acetato de etilo. Para poder realizar la cuantificación del acetato de etilo se realizó una calibración al equipo de GC-MS, con el fin de conocer las concentraciones de las muestras derivatizadas y por consiguiente calcular la concentración de cetena.

Inicialmente se preparó una solución stock de 54000 ppm de acetato de etilo en etanol, la cual se diluyó para obtener diferentes concentraciones que se hicieron pasar a través del GC-MS, donde la respuesta fue un área característica para

cada solución preparada. En la tabla 12 se reportan los datos obtenidos por el GC-MS.

Área	Volumen de acetato de etilo [ $\mu\text{L}$ ]	Concentración de acetato de etilo [ppm]
149829304	200	10800
62691673	80	4320
31697009	40	2160
16796818	20	1080
9182098	12	648
4688817	8	432
2472165	4	216
2055307	2	108
0	0	0

Tabla 12. Resultados de la calibración del GC-MS

En la figura 5 se grafican los resultados de la calibración, donde se indica la correlación del área con la concentración del acetato de etilo.

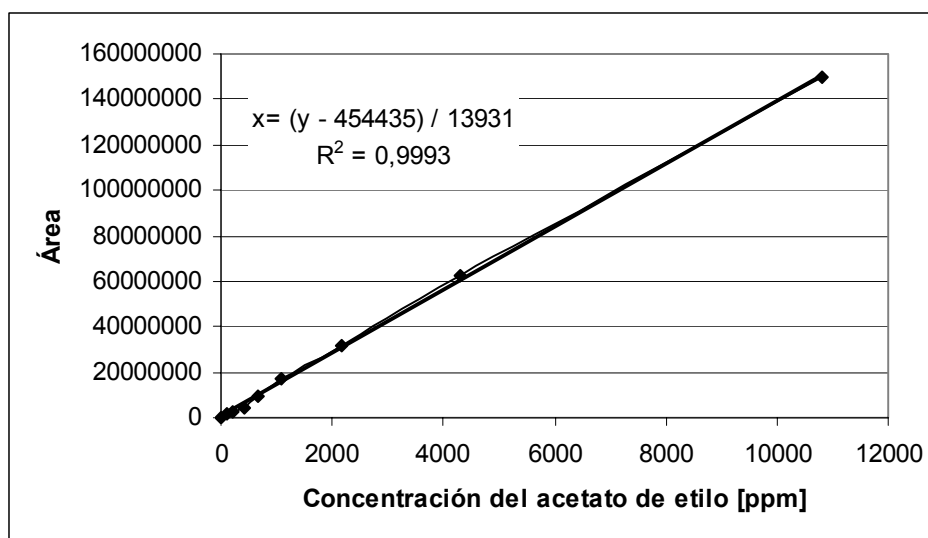


Figura 5. Calibración del GC-MS, Área vs. Concentración del acetato de etilo

Se desarrollaron varias pruebas experimentales en las cuales se tuvieron en cuenta las variables que intervienen considerablemente en la producción de cetena parental, tales como: el flujo de acetona que entra al reactor y la temperatura de la resistencia.

### 3.1. Determinación del flujo de operación

Se realizaron los experimentos que se indican en la tabla 9. En el Anexo 2 se presentan los resultados arrojados por el GC-MS para dichos experimentos.

Para calcular los valores mostrados en las tablas 13, 14 y 15, que reportan los datos calculados de los experimentos de la determinación del flujo de operación y de la temperatura de la resistencia, se utilizaron las definiciones vistas en la sección 1.1.1, el estudio termodinámico de la sección 1.2, el análisis cinético de la sección 2.4, el balance de moles de la sección 2.5, y la correlación de la calibración indicada en la figura 5. Se empleó un factor de dilución previamente calculado para los experimentos con el fin de que la concentración se encontrara en el rango de calibración una vez fueran pasadas a través del GC-MS.

En la tabla 13 se muestran los resultados de los experimentos.

	<i>Temperatura de la Resistencia [°C]</i>					
	550			580		
	<i>Posición del regulador de la manta de calentamiento</i>					
	2	3	4	2	3	4
<b>Muestra</b>	<b>P11</b>	<b>P21</b>	<b>P31</b>	<b>P12</b>	<b>P22</b>	<b>P32</b>
moles de acetona alimentados al reactor	0,3625	0,3491	0,2820	0,2685	0,2685	0,2014
moles de acetona descompuesta	0,2902	0,2904	0,2143	0,1775	0,1783	0,1105
conversión total de acetona	0,8006	0,8319	0,7602	0,6609	0,6642	0,5487
caudal de acetona durante la operación [ml/s]	0,0113	0,0197	0,0117	0,0110	0,0192	0,0099
moles de cetena medidos	0,0308	0,0368	0,0330	0,0209	0,0214	0,021
moles de cetena producidos en el equilibrio	0,0533	0,0533	0,0533	0,0542	0,0542	0,0542
rendimiento $\eta$	0,1061	0,1267	0,1538	0,1178	0,1202	0,1900
% Aproximación al equilibrio	57,8325	69,0948	61,9053	38,5525	39,5381	38,7367

Tabla 13. Resultados experimentales para la determinación del flujo de operación

De acuerdo a la tabla 13, se observó que para la posición 3 del regulador de la manta de calentamiento se encontró el mayor flujo de acetona, correspondiente a 0,0195 ml/s del promedio entre los dos experimentos, encontrándose en esta posición la mayor conversión de acetona de 0,8319 a 550 °C y de 0,6642 a 580 °C, como también el mayor porcentaje de aproximación al equilibrio para las

dos temperaturas: a 550 °C de 69,0948% y a 580 °C de 39,5381%. Para posiciones de la manta superiores a 4, el flujo de acetona que se halló experimentalmente fue muy alto, provocando que el sistema se sobre presionara y por tanto ocasionara fugas exageradas de acetona a través de los sellos de vidrio esmerilados. Consecuentemente, se mantuvo la posición 3 de la manta de calentamiento para la continuación del análisis de la producción de cetena y la búsqueda de las mejores condiciones de operación.

### 3.2. Determinación de la temperatura de operación

Se realizó la serie de experimentos mostrada en la tabla 10 manteniendo la posición del regulador de la manta de calentamiento para garantizar que el flujo se encontrara alrededor de 0,0195 ml/s, determinado en la sección 3.1. Los resultados de la serie de experimentos M se indican en la tabla 14. (En el anexo 3 se muestran otros valores medidos y calculados para las pruebas experimentales como también los resultados arrojados por el GC-MS)

	<i>Temperatura de la Resistencia [°C]</i>					
	520	540	550	560	580	600
<b>Muestra</b>	M1	M2	P21	M3	M4	M5
<b>moles de acetona alimentados al reactor</b>	0,4028	0,3894	0,3491	0,2417	0,2954	0,2685
<b>moles de acetona descompuesta</b>	0,3057	0,3147	0,2904	0,2279	0,2276	0,1889
<b>conversión total de acetona</b>	0,7591	0,8083	0,8319	0,9428	0,7706	0,7034
<b>caudal de acetona durante la operación [ml/s]</b>	0,0187	0,0160	0,0197	0,0138	0,0240	0,0212
<b>moles de cetena medidos</b>	0,0167	0,0296	0,0368	0,0515	0,0332	0,0275
<b>moles de cetena producidos en el equilibrio</b>	0,0516	0,0529	0,0533	0,0536	0,0542	0,0547
<b>rendimiento <math>\eta</math></b>	0,0546	0,0939	0,1267	0,2262	0,1458	0,1455
<b>% Aproximación al equilibrio</b>	32,3175	55,9275	69,0948	96,1255	61,2277	50,2697

Tabla 14. Resultados de las pruebas experimentales para la determinación de la temperatura de operación

En la tabla 14 se puede observar que los mayores resultados se obtuvieron a 560 °C, tales como la conversión de acetona, el rendimiento y el porcentaje de aproximación al equilibrio. El caudal promedio para esta serie de experimentos fue de 0,0189 ml/s. Con el fin de encontrar la reproducción de los datos experimentales encontrados en la tabla anterior, se realizaron las pruebas bajo las

mismas condiciones de flujo y temperatura. Los resultados para la serie de experimentos denominada MR se exponen en la tabla 15.

	Temperatura de la Resistencia [°C]				
	520	540	560	580	600
Muestra	MR1	MR2	MR3	MR4	MR5
moles de acetona alimentados al reactor	0,3625	0,3357	0,2820	0,3088	0,3357
moles de acetona descompuesta	0,2655	0,2610	0,2681	0,2411	0,2560
conversión total de acetona	0,7323	0,7776	0,9510	0,7806	0,7627
caudal de acetona durante la operación [ml/s]	0,0165	0,0140	0,0143	0,0189	0,0222
moles de cetena medidos	0,1407	0,2205	0,4408	0,3645	0,3322
moles de cetena producidos en el equilibrio	0,0516	0,0529	0,0536	0,0542	0,0547
rendimiento $\eta$	0,0419	0,0717	0,1717	0,1304	0,1098
% Aproximación al equilibrio	29,3953	45,5118	90,3110	74,2665	67,3857

Tabla 15. Resultados de las repeticiones de las pruebas experimentales de la determinación de la temperatura de operación

El caudal promedio para la serie de experimentos mostrada en la tabla 15 fue de 0,0172 ml/s. Para comparar los resultados obtenidos por las series de experimentos M y MR, se grafican ambas junto con la curva de equilibrio termodinámico en la figura 6, en la cual se muestra que la forma y la tendencia de las curvas para las series M y MR son similares, y presentan un máximo para la fracción molar de cetena parental a una temperatura de 560 °C, como también la mayor aproximación al equilibrio, indicando que bajo las mismas condiciones de operación, el sistema se comporta de manera análoga.

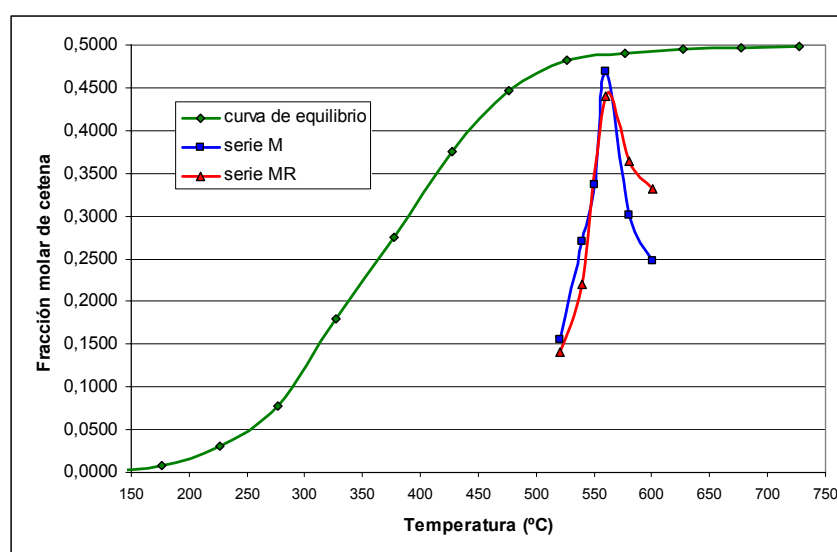
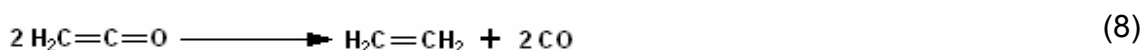


Figura 6. Fracciones molares versus temperatura

Como se puede observar en la figura 6, hay una desviación en los datos de la repetición obtenidos experimentalmente, lo cual pudo deberse a ligeras variaciones en el flujo debido a las características internas en la manta de calentamiento.

Se puede apreciar en la figura 6, que a temperaturas por debajo de 560 °C, la cinética es quien tiene mayor influencia y control sobre la producción de cetena. A medida que se acerca a 560 °C, la termodinámica es la que controla la reacción, evitando que sobrepase el equilibrio termodinámico. Cuando la temperatura supera los 560 °C, se observa una caída en la fracción molar de cetena debido a reacciones colaterales que ocurren durante la experimentación. Una de las reacciones que desfavorece la producción de cetena es la formación de etileno y monóxido de carbono, tal como lo muestra la reacción (8):



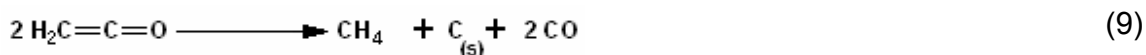
Para la reacción (8) los datos termodinámicos son los siguientes:<sup>12</sup>

Temperatura [°C]	26,85	126,85	226,85	326,85	526,85	726,85	1226,85
Log Kp	19,7	16,5	14,5	13,3	11,7	10,7	9,4
K	5,01E+19	3,16E+16	3,16E+14	2,00E+13	5,01E+11	5,01E+10	2,51E+09
ΔG [J/mol]	-1,13E+05	-1,26E+05	-1,39E+05	-1,53E+05	-1,79E+05	-2,05E+05	-2,70E+05

Tabla 16. Datos termodinámicos para la reacción de descomposición de cetena a etileno y monóxido de carbono

Como se muestra en la tabla 15, a medida que la temperatura aumenta, el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción es  $\ll 0$  y  $K \gg 1$ , favoreciendo la reacción hacia los productos y dando lugar a un decrecimiento de la cetena producida que se consume por esta reacción.

Otra reacción que interviene en la disminución de la fracción de cetena en el producto, es la que ocurre en la formación de carbono, monóxido de carbono y metano, mostrada en la reacción (9):



La siguiente tabla muestra los datos termodinámicos calculados para la reacción (9):<sup>12</sup>

Temperatura [°C]	26,85	126,85	226,85	326,85	526,85	726,85	1226,85
Log Kp	40,3	31,6	26,4	22,9	18,5	15,9	12,4
K	2,00E+40	3,98E+31	2,51E+26	7,94E+22	3,16E+18	7,94E+15	2,51E+12
$\Delta G$ [J/mol]	-2,31E+05	-2,42E+05	-2,53E+05	-2,63E+05	-2,83E+05	-3,04E+05	-3,56E+05

Tabla 17. Datos termodinámicos para la reacción de descomposición de cetena a metano, carbono y monóxido de carbono

Según la tabla 16, cuando la temperatura se incrementa, el cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción es  $\ll 0$  y  $K \gg 1$ , mostrando la reacción una tendencia hacia los productos y por tanto contribuyendo al consumo de cetena.

Las dos reacciones mostradas anteriormente son termodinámicamente favorecidas ya que la constante de equilibrio siempre permanece superior a la de la reacción (4) mostrada en la tabla 3, y ambas sirven para que la cetena desaparezca.

Los parámetros para la ecuación de Arrhenius de la reacción (4) se determinaron y son mostrados en el Anexo 4

Orden de la reacción	Energía de activación J/mol	% Error
1,5 (reportada por Froment <sup>7,8</sup> )	$2,2148 \times 10^5$	-
1,5 (Calculada)	$3,4569 \times 10^5$	56,0
1 (Calculada)	$2,3006 \times 10^5$	3,73

Tabla 18. Cálculo de la energía de activación para los datos experimentales

Al comparar la energía de activación que se obtuvo con la que Froment reporta en su trabajo, que fue de  $2,2148 \times 10^5$  J/mol, con el calculado para un orden de reacción de 1,5 se observa que el error es de 56%. Para un orden de la reacción de 1 el error que se obtuvo fue de 3,73%, que indica que se acerca más a los datos reportados por Froment.

## CONCLUSIONES

El equipo instalado en el laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química funciona correctamente para las aplicaciones que fue diseñado: la pirólisis de acetona para la producción de cetena. También permite que se hagan estudios de pirólisis para otros compuestos orgánicos.

En el pirolizador de acetona se alcanza un máximo en la fracción molar de cetena alrededor de los 560 °C, manteniendo un flujo promedio de 0,0195 ml/s, obteniéndose un porcentaje de aproximación al equilibrio del 96%; estos datos obtenidos para la pruebas experimentales a las mismas condiciones muestran que hay reproducibilidad.

A temperaturas mayores de 560 °C la formación de etileno y carbono debido a la descomposición de cetena afecta negativamente la aproximación al equilibrio de la reacción, disminuyendo apreciablemente la producción de cetena.

El análisis del GC-MS mostró que los productos principales encontrados en la trampa fueron: etanol que fue agregado en exceso a la trampa para asegurar que la cetena fuera atrapada, acetato de etilo como resultado de la reacción de la cetena con el etanol y acetona que no logró ser condensada y alcanzó a quedar capturada en la trampa. No obstante hubo otros compuestos que aparecieron como trazas debido a otras reacciones colaterales

La evacuación del aire del sistema de reacción por medio de los vapores de acetona debido a la ebullición en el evaporador no fue completa, lo cual pudo corroborarse por medio del GC-MS, el cual mostró el pico característico del ácido acético, producto de la reacción de cetena con agua encontrada en el aire.

## **RECOMENDACIONES**

Proporcionar el alimento hacia la cámara de reacción por medio de un burbujeador que utilice como gas de arrastre nitrógeno, pudiéndose controlar el flujo de este mediante una válvula para su posterior análisis.

Evaluar el uso de otros materiales de la resistencia en el equipo para analizar la producción de cetena.

Sintetizar otras cetenas por pirólisis de otras cetonas y diversos ácidos carboxílicos.

## BIBLIOGRAFIA

1. HURD C. D., *Organic Syntheses, Coll.* Vol. 1, p.330. 1941; Vol. 4, P.39. 1925.
2. MARTINEZ REY, Ramiro. *Catalytic Synthesis of Ketenes on Silica Monoliths at Short Contact Times*. Doctor de filosofía en Ingeniería Química. University of Delaware. 2001.
3. Tomado de Internet:  
<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/DIKETENE.htm>
4. TIDWELL Thomas T. *Ketenes*. Department of chemistry, University of Toronto., John Wiley & sons, Inc. 1995.
5. BACHMANN, Werner E.; FIESER, Louis F.; JOHNSON, Jhon R.; SNYDER H. R. *Organic Reactions*. Volumen 3. Preparation of Ketenes and Ketene Dimers. Editorial Borrada, John Wiley & Sons, Inc.
6. MALVEDA, Michael; KISHI, Akihiro, Published December 2006,  
<http://www.sriconsulting.com>
7. FROMENT G., Pijcke H.; GOETHALS G. *Thermal Cracking of Acetone-I. Influence of the Process Variables on the Product Distribution*. Chemical Engineering Science, 1961, Vol. 13,. Pergamon Press Ltd., London. Printed in Great Britain. P. 173-179.
8. FROMENT G., PIJCKE H.; GOETHALS G. *Thermal Cracking of Acetone-II. Deriving rate equation from non-isothermal flow experiments*. Chemical Engineering Science, 1961, Vol. 13,. Pergamon Press Ltd., London. Printed in Great Britain. P. 180-189.

9. NIÑO DURÁN, María Stella; BARONA SÁNCHEZ, Heider. *Síntesis de acetato de linalilo a partir de la reacción de cetena y linanol*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2005.
10. CALDERON BOHORQUEZ, Ederman; SARMIENTO DELGADO Néstor Mauricio. *Síntesis de acetato de vinilo a partir de la reacción cetena y acetaldehído*. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2005
11. SMITH, Ness Van; ABBOTT. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, McGraw-Hill, Quinta Edición, 1997.
12. National Institute of Standards and Technology, NIST Chemical Kinetics Database
13. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de química, Base de datos de componentes NIST y Adams. L.
14. FOGLER Scott H. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Pearson Education. Tercera edición, 2001

## ANEXOS

### ANEXO 1. Cálculos termodinámicos

Para una temperatura de operación a 526,85 °C, y utilizando la tabla 1,  $K_p$  es igual a:

$$K_p = 6,31 \text{ atm}$$

Reemplazando el anterior resultado en (15) con  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ :

$$K = 6,31 \text{ atm} \times \frac{1}{1 \text{ atm}} = 6,31$$

El cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción, utilizando (12) será:

$$\Delta G = -(8.314)(526,85 + 273.15) \times \ln(6.31)$$

$$\Delta G = -12251,99 \text{ J/mol}$$

El anterior resultado muestra que para una temperatura de 526,85 °C, la reacción (4) tiende a desplazarse hacia los productos ya que  $\Delta G < 0$  y  $K > 1$ .

La cantidad de moles totales al comienzo, son iguales al número de moles iniciales de acetona en fase gaseosa, puesto que en ese momento el único compuesto que existe es la acetona:

$$n_{A_0} = n_o = N_o$$

Las composiciones en el equilibrio para cada uno de los componentes, según la ecuación (17), son:

$$y_A = \frac{N_o - \varepsilon}{N_o + \varepsilon} \quad y_M = \frac{\varepsilon}{N_o + \varepsilon} \quad y_K = \frac{\varepsilon}{N_o + \varepsilon}$$

Reemplazando en (16) las composiciones encontradas anteriormente, se obtiene la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\frac{\varepsilon^2}{(N_o + \varepsilon)^2}}{\frac{N_o - \varepsilon}{N_o + \varepsilon}}$$

$$K = \frac{\varepsilon^2}{N_o^2 - \varepsilon^2}$$

$$N_o^2 K - K\varepsilon^2 - \varepsilon^2 = 0$$

Resolviendo para  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}$$

Reemplazando el anterior resultado en las composiciones se obtiene:

$$y_A = \frac{N_o - N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}}{N_o + N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_M = \frac{N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}}{N_o + N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_K = \frac{N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}}{N_o + N_o \sqrt{\frac{K}{K+1}}}$$

Factorizando  $N_o$  de las ecuaciones anteriores se obtiene el siguiente resultado:

$$y_A = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_M = \frac{\sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}} \quad y_K = \frac{\sqrt{\frac{K}{K+1}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+1}}}$$

Así, las fracciones molares en el equilibrio a 526,85 °C, utilizando el valor correspondiente de  $K$ , son:

$$y_A = 0.0368$$

$$y_M = 0.4816$$

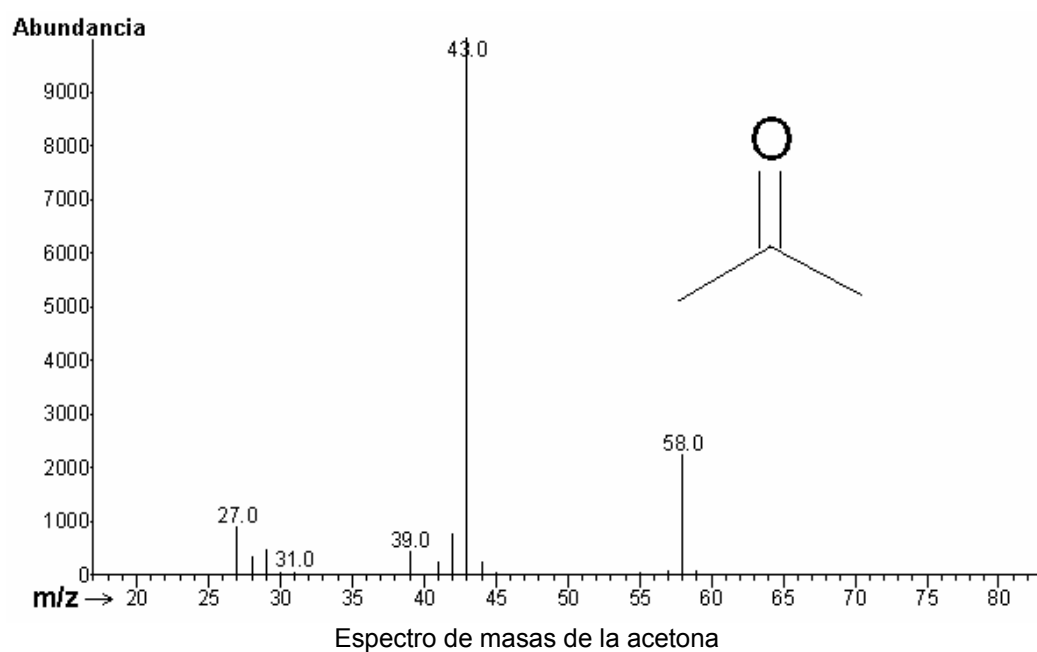
$$y_K = 0.4816$$

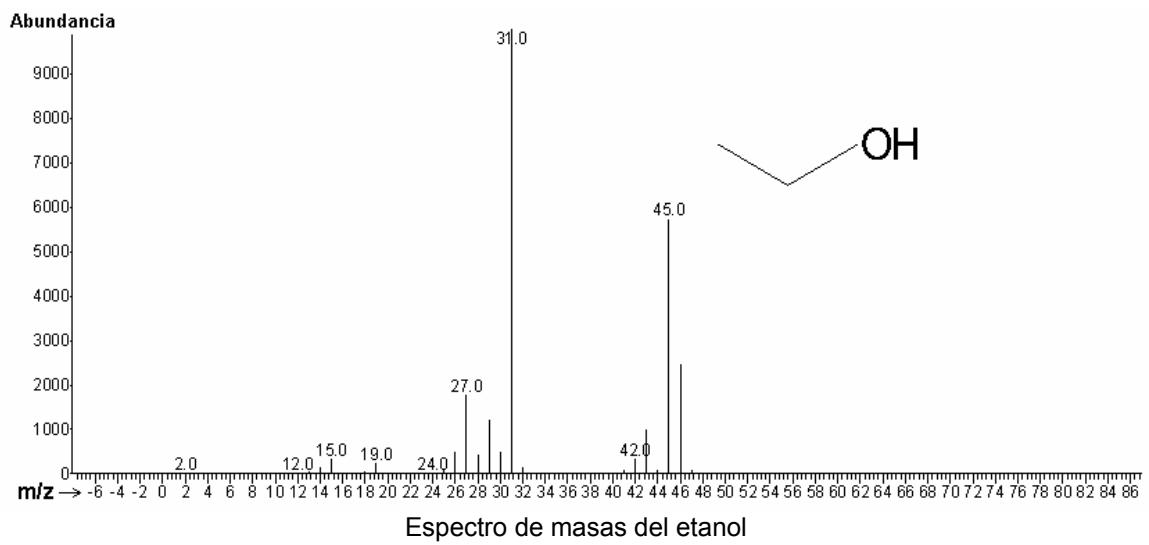
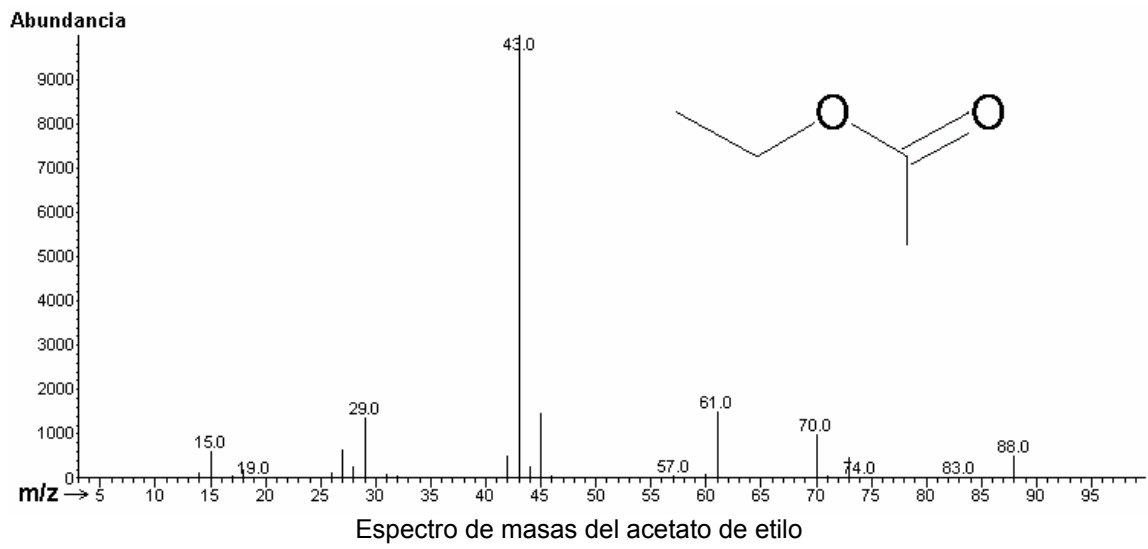
## ANEXO 2. Resultados de GC-MS para la determinación del flujo de operación

Los resultados para cada una de los experimentos fueron los siguientes:

Compuesto	Tiempo de retención [min]
Acetona	6,261
Acetato de etilo	7,862
Etanol	9,645

Tiempo de retención de los productos obtenidos después de la derivatización en el MS-GC





**Temperatura de operación: 550 °C**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% Área</b>
<b>Experimento P11</b>		
Acetona	72574514	6,65
Acetato de etilo	75611597	6,93
Etanol	1091766264	77,453
Otros	169638060	8,967
<b>Experimento P21</b>		
Acetona	75484731	5,346
Acetato de etilo	89751940	6,357
Etanol	1057890325	74,924
Otros	188823695	13,373
<b>Experimento P31</b>		
Acetona	75709199	5,519
Acetato de etilo	80725132	5,885
Etanol	1049429884	76,499
Otros	165961466	12,097

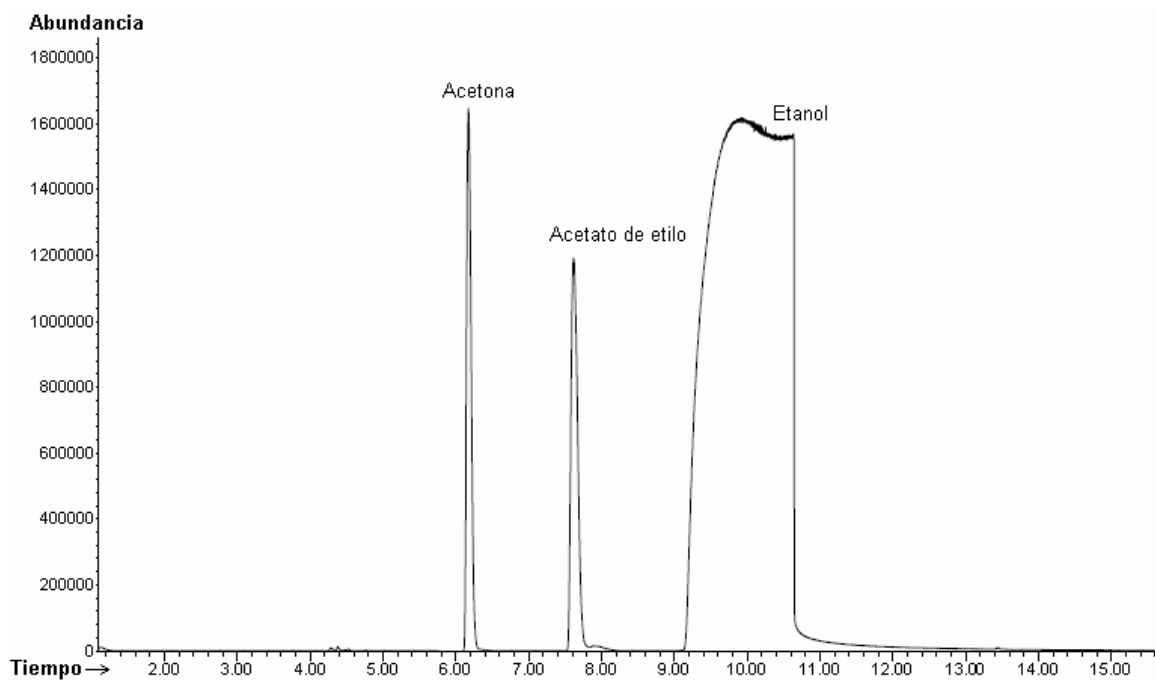
Resultados de las experimentos a 550 °C

**Temperatura de operación: 580 °C**

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% Área</b>
<b>Experimento P12</b>		
Acetona	9599595	0,795
Acetato de etilo	9195498	0,762
Etanol	961445979	79,628
Otros	227179975	18,815
<b>Experimento P22</b>		
Acetona	10371015	0,847
Acetato de etilo	9300850	0,760
Etanol	1047703223	85,611
Otros	156422008	12,782
<b>Experimento P32</b>		
Acetona	13784614	1,147
Acetato de etilo	9233954	0,768
Etanol	1030871355	85,775
Otros	147944964	12,061

Resultados de las experimentos a 580 °C

El espectro para el experimento P11 se enseña. Los espectros para este conjunto de experimentos presentaron picos similares de los compuestos característicos hallados en la muestra; el que se encuentra en mayor abundancia es el etanol, utilizado como solvente para las muestras.



Espectro arrojado por el GC-MS para el experimento P11.

### ANEXO 3. Resultados de las pruebas experimentales para la determinación de las mejores condiciones de operación

Resultados para la determinación del flujo de operación:

	<i>Temperatura de la Resistencia [°C]</i>					
	550			580		
	<i>Posición del regulador de la manta de calentamiento</i>					
	2	3	4	2	3	4
Muestra	P11	P21	P31	P12	P22	P32
Factor de dilución	63			367		
Volumen acetona final en el balón [ml]	73	74	79	80	80	85
Tiempo de operación [s]	2400	1320	1800	1815	1044	1515
Fracción molar de cetena medida	0,2813	0,3361	0,3011	0,1892	0,1941	0,1901
moles de acetona no descompuesta capturada en la trampa	0,0723	0,0587	0,0676	0,0911	0,0902	0,0909
Fracción molar acetona medida en la trampa	0,4374	0,3279	0,3978	0,6215	0,6119	0,6197

Resultados para la determinación de la temperatura de operación para la serie M

	<i>Temperatura de la Resistencia [°C]</i>					
	520	540	550	560	580	600
Muestra	M1	M2	P21	M3	M4	M5
Factor de dilución	373	373	63	373	373	373
Volumen acetona final en el balón [ml]	70	71	74	82	78	80
Tiempo de operación [s]	1605	1815	1320	1305	915	945
Fracción molar de cetena medida	0,1547	0,2710	0,3361	0,4691	0,3005	0,2478
moles de acetona no descompuesta capturada en la trampa	0,0970	0,0746	0,0587	0,0138	0,0678	0,0796
Fracción molar acetona medida en la trampa	0,6907	0,4581	0,3279	0,0617	0,3989	0,5044

Resultados para la determinación de la temperatura de operación para la serie MR

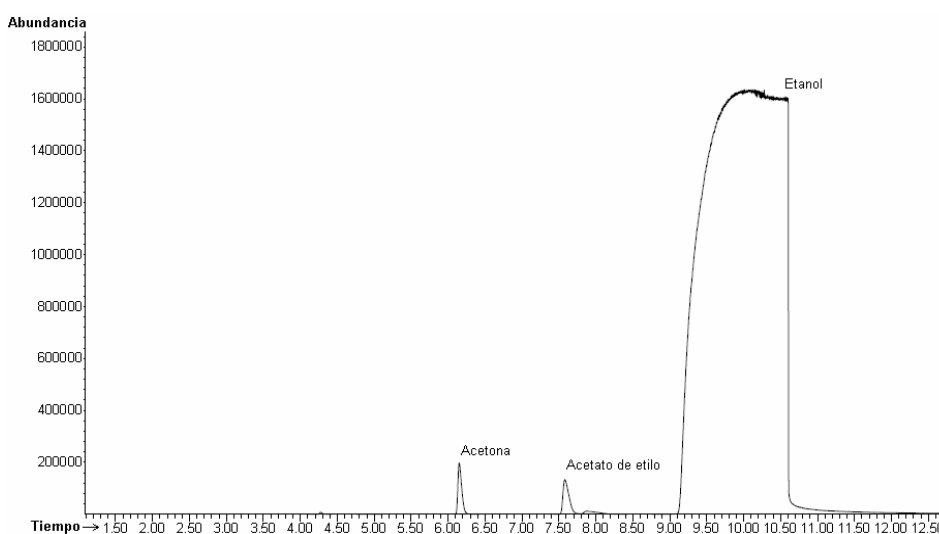
	<i>Temperatura de la Resistencia [°C]</i>				
	520	540	560	580	600
Muestra	MR1	MR2	MR3	MR4	MR5
Factor de dilución	500	500	500	500	500
Volumen acetona final en el balón [ml]	73	75	79	77	75
Tiempo de operación [s]	1635	1785	1470	1215	1125
Fracción molar de cetena medida	0,1407	0,2205	0,4408	0,3645	0,3322
moles de acetona no descompuesta capturada en la trampa	0,0970	0,0746	0,0138	0,0678	0,0796
Fracción molar acetona medida en la trampa	0,7186	0,5590	0,1185	0,2709	0,3356

Los resultados encontrados para la serie de experimentos denominada M, fueron los siguientes:

Compuesto	Área	% Área
<b>Experimento M1 - Temperatura de operación: 520 °C</b>		
Acetona	7059866	0,564
Acetato de etilo	7315844	0,548
Etanol	1238384761	98,852
<b>Experimento M2 - Temperatura de operación: 540 °C</b>		
Acetona	13864487	1,096
Acetato de etilo	12613087	0,995
Etanol	1241531073	97,912
<b>Experimento M3 - Temperatura de operación: 560 °C</b>		
Acetona	23461812	1,824
Acetato de etilo	21653187	1,683
Etanol	1241228417	96,493
<b>Experimento M4 - Temperatura de operación: 580 °C</b>		
Acetona	15891847	1,266
Acetato de etilo	14108214	1,124
Etanol	1224878115	97,609
<b>Experimento M5 - Temperatura de operación: 600 °C</b>		
Acetona	11544525	0,915
Acetato de etilo	11761531	0,924
Etanol	1239107523	98,172

Resultados del barrido de temperatura

El espectro para el experimento M1 se muestra a continuación. Los espectros de la serie M presentaron picos similares de los compuestos característicos hallados en la muestra; el que se encuentra en mayor abundancia es el etanol, utilizado como solvente para las muestras.



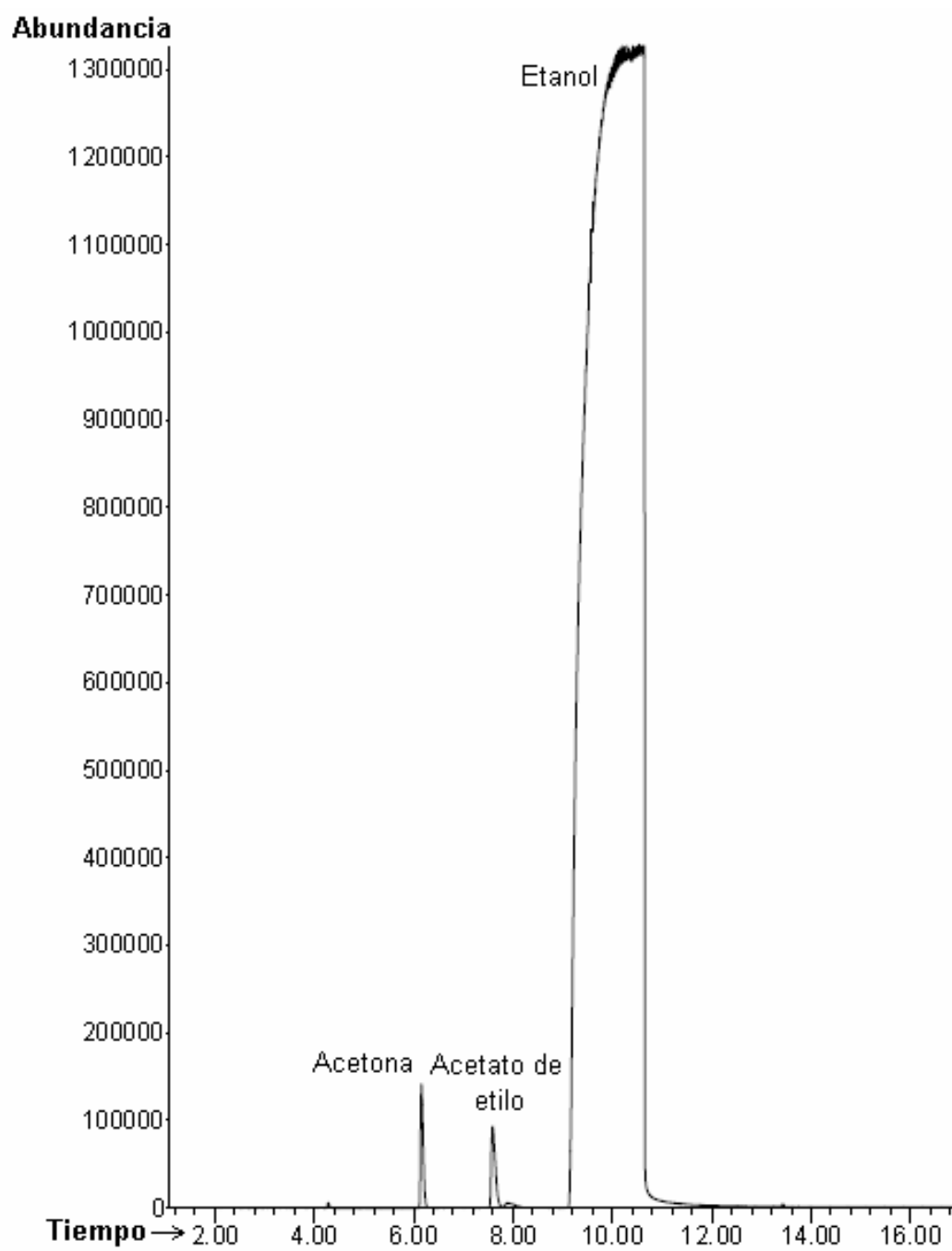
Espectro arrojado por el GC-MS para el experimento M1.

En la siguiente tabla se muestran los resultados para la serie de experimentos denominada MR:

<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% Área</b>
Experimento MR1 - Temperatura de operación: 520 °C		
Acetona	5109057	0,502
Acetato de etilo	5110218	0,502
Etanol	1006880011	98,995
Experimento MR2 - Temperatura de operación: 540 °C		
Acetona	8914999	0,899
Acetato de etilo	7835571	0,790
Etanol	975285609	98,311
Experimento MR3 - Temperatura de operación: 560 °C		
Acetona	14346202	1,411
Acetato de etilo	12857198	1,265
Etanol	989308152	97,324
Experimento MR4 - Temperatura de operación: 580 °C		
Acetona	14124827	1,385
Acetato de etilo	12809269	1,256
Etanol	993201548	97,360
Experimento MR5 - Temperatura de operación: 600 °C		
Acetona	12848672	1,273
Acetato de etilo	11761531	1.165
Etanol	984572461	97.561

Resultados de la repetición del barrido de temperatura

El espectro que se muestra enseguida corresponde al experimento MR1. Los espectros de la serie MR presentaron picos similares de los compuestos característicos hallados en la muestra; el que se encuentra en mayor abundancia es el etanol, utilizado para disolver las muestras.



Espectro arrojado por el GC-MS para el experimento MR1.

#### ANEXO 4. Determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius

En los cálculos que se presentan enseguida, sólo se tuvo en cuenta la reacción (4), dado que al utilizar otras reacciones el tratamiento matemático se vuelve complejo debido a la aparición de ecuaciones no lineales.

Se tomaron los resultados obtenidos de la serie de experimentos M, reportados en la siguiente tabla, y se estimaron los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius: la energía de activación y el factor de frecuencia, asumiendo que la constante cinética de reacción obedece a un modelo de Arrhenius. Siguiendo las ecuaciones encontradas en la sección 2.4. En este desarrollo el orden de reacción que se evaluó fue de 1,5 que fue reportado por Froment<sup>7,8</sup>.

Temperatura resistencia [°C]	520	540	550	560
Volumen del reactor [ml]	4000	4000	4000	4000
Densidad molar acetona [mol/ml]	3,70E-05	3,70E-05	3,70E-05	3,70E-05
Flujo de acetona que entra al reactor [mol/s] F <sub>AO</sub>	1,1529E-08	9,8557E-09	1,215E-08	8,508E-09
Conversión de acetona X <sub>A</sub>	0,7590	0,8083	0,8319	0,9428
(-r <sub>A</sub> ) [mol/s·ml]	2,18794E-12	1,9916E-12	2,527E-12	2,0055E-12
Concentración de acetona CA [mol/ml]	1,336E-03	9,012E-04	6,280E-04	7,174E-05
Constante de reacción específica k (Orden 1,5)	1,6376E-09	2,2100E-09	4,0238E-09	2,7955E-08
Constante de reacción específica k (Orden 1)	1,8036E-10	2,1346E-10	3,4458E-10	1,1616E-09

Estimación de la constante de reacción específica

Se construyó un sistema de ecuaciones lineales con dos incógnitas, el cual fue resuelto tomando los valores de  $k$  de la tabla anterior para las diferentes temperaturas; de esta forma se encontraron los valores de  $E$  y  $A$ , los cuales fueron:

$$A = 6,2931 \times 10^{13} \frac{\text{ml}^{0,5}}{\text{mol}^{0,5} \text{s}}$$

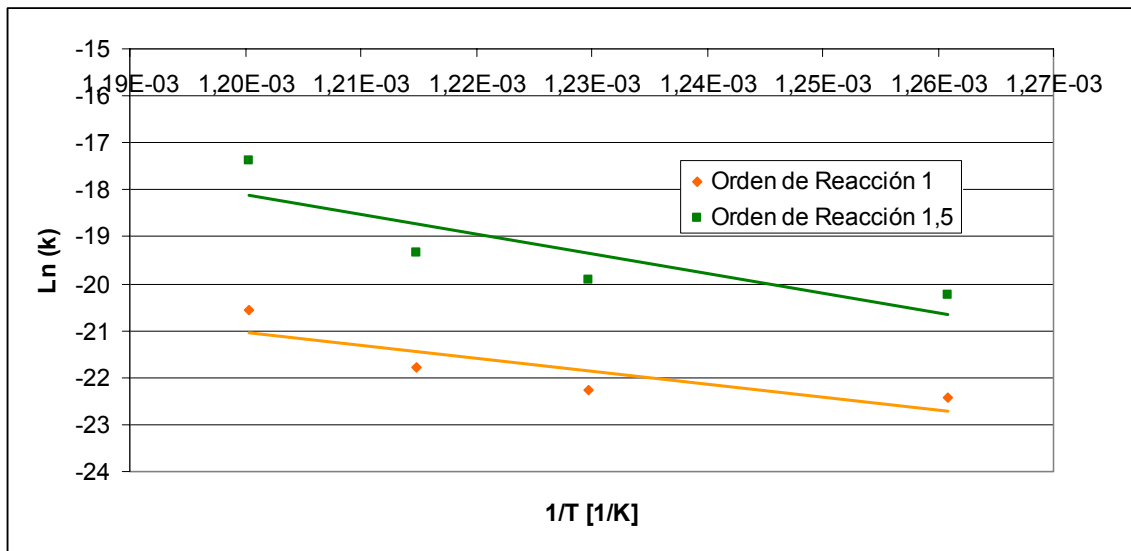
$$E = 3,4569 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Se probaron en la ecuación (31) varios órdenes de reacción, obteniendo un mejor resultado cuando se utilizó un orden de reacción igual a 1. Los valores de  $A$  y  $E$  se determinaron de la forma como se describió para el orden de reacción de 1,5.

$$A = 1,9285 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$E = 2,3006 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para visualizar mejor los anteriores resultados, estos se muestran en la siguiente gráfico:



Ajuste de los parámetros cinéticos para la ecuación de Arrhenius

La dispersión de puntos de la figura anterior se muestra una línea de tendencia que indica que la constante de reacción específica  $k$  aumenta cuando la temperatura también lo hace, tal como lo expresa la ecuación de Arrhenius (Ecuación 33).