

## Capítulo 6

# Reactor de acetato de etilo

### 6.1 Enunciado

Se dispone de un reactor de esterificación alimentado por una corriente de ácido acético puro y otra de agua y etanol (siendo el porcentaje de este último del 95% molar) como se muestra en la Figura 6.1. La relación de alimentación entre las dos corrientes es 7, 6.

La reacción de esterificación tiene lugar en fase líquida según:



Aunque la reacción es reversible se puede considerar despreciable la reacción inversa en las condiciones de operación del reactor.

La reacción directa es isoterma y sigue la siguiente ley de velocidad de reacción:

$$r = k[\text{CH}_3\text{COOH}]^2 \quad (6.2)$$

siendo  $k = 0,342 \text{ m}^3/\text{kmol min}$  y en donde la concentración  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  está expresada en  $\text{kmol}/\text{m}^3$ .

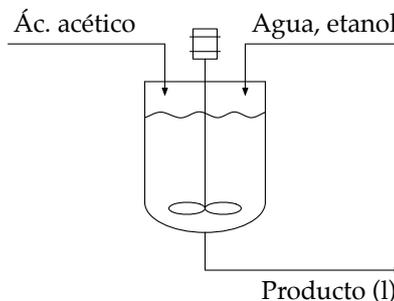


Figura 6.1: Reactor de acetato de etilo.

Componente	$PM$ (kg/mol)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
CH <sub>3</sub> COOH	60	1049
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	789
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	901
H <sub>2</sub> O	18	998

Tabla 6.1: Pesos moleculares y densidades.

Datos adicionales:

- Caudal de alimentación de ácido acético: 1,0 kmol/min
- Diámetro del reactor: 0,5m
- Diámetro de la tubería de salida del reactor: 0,05m
- Gravedad: 9,8 m/s<sup>2</sup>
- Pesos moleculares y densidades según la Tabla 6.1

### Objetivos

1. Realizar un modelo del sistema que incluya las ecuaciones del mismo y las suposiciones realizadas.
2. Realizar la simulación y un breve análisis de los resultados de la misma.
3. Recoger las dificultades encontradas (ecuaciones del modelo, método numérico empleado de Matlab o cualquier otra cosa).

## 6.2 Modelo matemático

### Leyenda

En la reacción están implicados el ácido acético y el etanol como reactivos y el acetato de etilo y el agua como productos. Para simplificar la notación, se utilizará el superíndice  $i$  con la siguiente equivalencia: AcH (ácido acético), EtOH (etanol), AcEt (acetato de etilo) y H<sub>2</sub>O (agua).

$F_1$ : Caudal molar de la corriente 1 (kmol/min).

$F_2$ : Caudal molar de la corriente 2 (kmol/min).

$F_{out}$ : Caudal molar de salida (kmol/min).

$Q_{out}$ : Caudal volumétrico de salida (m<sup>3</sup>/min).

$x_1^i$ : Fracción molar de la especie  $i$ -ésima en la corriente 1.

$x_2^i$ : Fracción molar de la especie  $i$ -ésima en la corriente 2.

$C_{out}^i$ : Concentración de la especie  $i$ -ésima en la salida (kmol/m<sup>3</sup>).

$C_r^i$ : Concentración de la especie  $i$ -ésima en el reactor (kmol/m<sup>3</sup>).

$\nu^i$ : Coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ -ésima.

$r$ : Velocidad de reacción (kmol/m<sup>3</sup> min).

$k$ : Constante de velocidad (m<sup>3</sup>/kmol min).

$V_r^T$ : Volumen en el reactor (m<sup>3</sup>).

$V_r^i$ : Volumen de la especie  $i$ -ésima en el reactor (m<sup>3</sup>).

$N_r^T$ : Número de moles en el reactor (kmol).

$N_r^i$ : Número de moles de la especie  $i$ -ésima en el reactor (kmol).

$D_{out}$ : Diámetro de la salida del reactor (m).

$D_r$ : Diámetro del reactor (m).

$A_{out}$ : Sección de salida del reactor (m<sup>2</sup>).

$A_r$ : Sección del reactor (m<sup>2</sup>).

$h$ : Altura de líquido en el reactor (m).

$g$ : Gravedad (m/s<sup>2</sup>).

$R$ : Relación  $R = F_2/F_1$

$PM^i$ : Peso molecular de la especie  $i$ -ésima (kg/kmol).

$\rho^i$ : Densidad de la especie  $i$ -ésima (kg/m<sup>3</sup>).

### Hipótesis asumidas

1. El reactor es un reactor de mezcla perfecta ideal (CSTR ideal) por lo que en el líquido en su interior no hay gradientes de ninguna de sus propiedades y, por tanto, las condiciones de las corrientes de salida son las mismas que las del fluido en el seno del mismo:  $C_{out}^i = C_r^i$ .
2. En el reactor no hay evaporación de ninguno de los componentes y, adicionalmente, se considerará el proceso adiabático.
3. No se considerarán propiedades de mezcla, esto es, las propiedades de la mezcla serán la suma ponderada de las propiedades de cada una de las especies, en particular, el volumen total en el seno del reactor será la suma de los volúmenes de cada una de las especies:  $V_r^T = \sum_i V_r^i$ .
4. Las propiedades de las sustancias son todas independientes de la composición y, por tanto, invariantes en el tiempo.
5. Aunque la reacción es reversible se puede considerar despreciable la reacción inversa en las condiciones de operación del reactor. También se considerará que sólo se produce la reacción principal y ninguna reacción secundaria.

### Balances de materia

Se tomará como volumen de control el reactor en el que se produce la reacción. Si se realiza un balance de materia —en moles— para cada una de las especies presentes en el reactor se tiene

$$\frac{dN_r^i}{dt} = F_1 \cdot x_1^i + F_2 \cdot x_2^i - Q_{out} \cdot C_{out}^i + \nu^i \cdot r \cdot V_r^T \quad (6.3)$$

siendo  $i = \text{AcH}, \text{EtOH}, \text{AcEt}, \text{H}_2\text{O}$ . Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, los coeficientes estequiométricos serían  $\nu^{\text{AcH}} = -1$ ,  $\nu^{\text{EtOH}} = -1$ ,  $\nu^{\text{AcEt}} = 1$  y  $\nu^{\text{H}_2\text{O}} = 1$ .

Con el balance de moles por componentes es suficiente para la realización del modelo no siendo necesario realizar un balance de materia global. No obstante, si se deseara hacer dicho balance, puesto que en la reacción no hay cambio de moles —se consumen un mol de ácido acético y un mol de etanol, generándose un mol de acetato de etilo y un mol de agua— sólo habrá acumulación en el reactor, por lo que dicho balance quedaría

$$\frac{dN_r^T}{dt} = F_1 + F_2 - F_{out} \quad (6.4)$$

Si se considera la composición de las alimentaciones al reactor —se alimenta ácido acético puro y una mezcla de etanol y agua— y el valor de los coeficientes estequiométricos, el balance para cada uno de los componentes quedaría

$$\frac{dN_r^{\text{AcH}}}{dt} = F_1 \cdot x_1^{\text{AcH}} - Q_{out} \cdot C_{out}^{\text{AcH}} - r \cdot V_r^T \quad (6.5)$$

$$\frac{dN_r^{\text{EtOH}}}{dt} = F_2 \cdot x_2^{\text{EtOH}} - Q_{out} \cdot C_{out}^{\text{EtOH}} - r \cdot V_r^T \quad (6.6)$$

$$\frac{dN_r^{\text{AcEt}}}{dt} = -Q_{out} \cdot C_{out}^{\text{AcEt}} + r \cdot V_r^T \quad (6.7)$$

$$\frac{dN_r^{\text{H2O}}}{dt} = F_2 \cdot x_2^{\text{H2O}} - Q_{out} \cdot C_{out}^{\text{H2O}} + r \cdot V_r^T \quad (6.8)$$

### Ecuaciones auxiliares

- Caudal de salida del reactor.

La salida del reactor se produce por gravedad, esto es, depende de la altura de líquido en el reactor y de la sección de salida, por lo que el caudal<sup>1</sup> volumétrico de salida viene dado por

$$Q_{out} = A_{out} \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \quad (6.9)$$

siendo la sección de salida

$$A_{out} = \frac{\pi \cdot D_{out}^2}{4} \quad (6.10)$$

- Relación de caudales de alimentación.

Puesto que se conoce la relación molar  $R$  entre los caudales de alimentación al reactor, se tiene que

$$F_2 = R \cdot F_1 \quad (6.11)$$

- Velocidad de reacción.

La velocidad de reacción, teniendo en cuenta la hipótesis de CSTR ideal, viene dada por

$$r = k \cdot (C_r^{\text{AcH}})^2 = k \cdot (C_{out}^{\text{AcH}})^2 \quad (6.12)$$

<sup>1</sup>Debe tenerse en cuenta que puesto que el valor de gravedad está expresado en m/s<sup>2</sup> el caudal se determinará en m<sup>3</sup>/s. Nótese que el resto de caudales se expresan utilizando el minuto como unidad de tiempo, por lo que el caudal de salida debe convertirse a dicha unidad de tiempo.

- Volúmenes en el reactor.

Puesto que se conoce la densidad y el peso molecular de cada especie, se puede determinar el volumen de cada uno de ellos a partir del número de moles presentes, esto es

$$V_r^i = \frac{N_r^i \cdot PM^i}{\rho^i} \quad (6.13)$$

y, a partir de los volúmenes de cada especie en el reactor, se puede determinar el volumen total de líquido en el reactor

$$V_r^T = \sum_i V_r^i \quad (6.14)$$

- Altura de líquido en el reactor.

Puesto que la salida del reactor depende de la altura de líquido presente, debe determinarse a partir del volumen total en el reactor y de la sección del mismo, por tanto

$$h = \frac{V_r^T}{A_r} \quad (6.15)$$

siendo la sección del reactor

$$A_r = \frac{\pi \cdot D_r^2}{4} \quad (6.16)$$

- Concentraciones en el reactor y a la salida.

Dado que se ha asumido el modelo de CSTR ideal, la concentración a la salida del reactor y en el seno del mismo son iguales, por lo que, a partir del número de moles se puede obtener la concentración de cada especie haciendo

$$C_{out}^i = C_r^i = \frac{N_r^i}{V_r^T} \quad (6.17)$$

### 6.3 Simulación

De acuerdo con el modelo expuesto en las ecuaciones anteriores y con los datos expuestos en el enunciado se puede simular el comportamiento del sistema. Se realizará la simulación del sistema durante 20 minutos, no obstante, en el minuto 10 se introducirá una perturbación en el sistema para ver cómo evoluciona, dicha evolución consistirá en aumentar  $F_1$  de 1 kmol/min a 1,5 kmol/min y en pasar la composición de  $F_2$  de un 95% de etanol a un 65%.

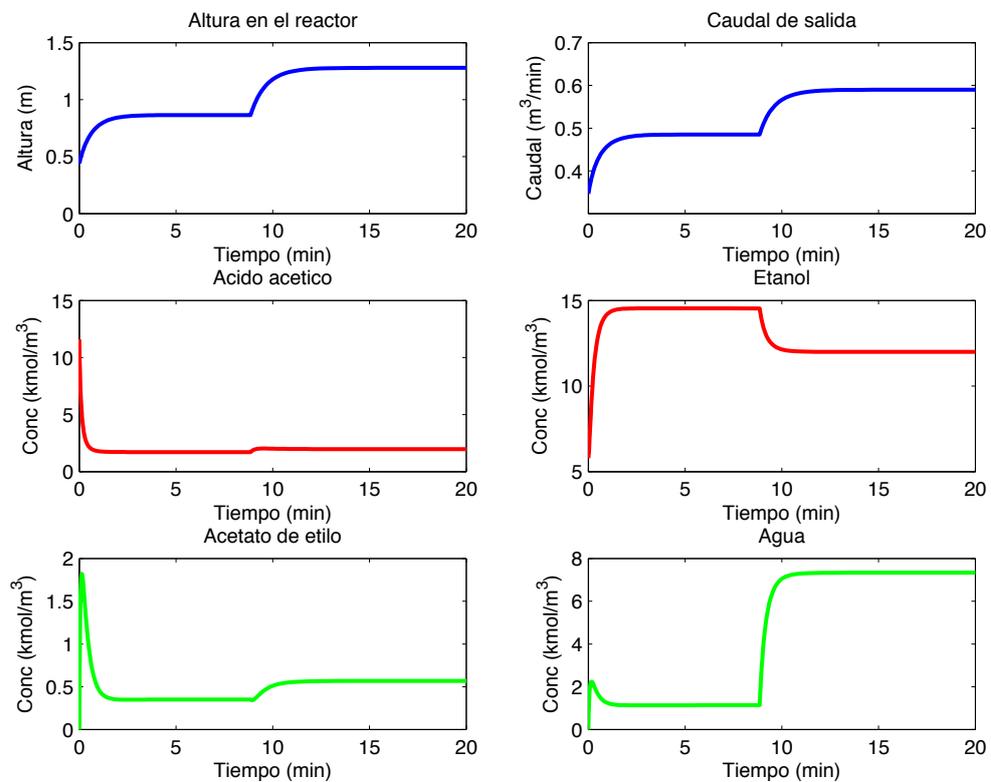


Figura 6.2: Simulación del reactor de acetato de etilo.

Resultan de interés las concentraciones en el medio de reacción tanto de reactivos como de productos. También son de interés la altura de líquido en el reactor y el caudal de salida del mismo. La representación de la evolución temporal de dichas variables se recoge en la Figura 6.2. Puesto que no se especifican condiciones iniciales para la integración se supondrá que en el reactor, inicialmente, había 1 kmol de ácido acético y 0,5 kmol de etanol, no habiendo nada ni de agua ni de acetato de etilo.

En la evolución de la altura en el reactor se observa como, inicialmente, aumenta el nivel así como el caudal de salida hasta que el valor se estabiliza en su régimen permanente. Posteriormente, cuando se produce la perturbación en la alimentación, el nivel aumenta hasta alcanzar el nuevo régimen estacionario. Dicho comportamiento era de esperar ya que la salida del reactor se produce por la altura de líquido acumulada.

También se ha representado las concentraciones de reactivos (en rojo) y de productos (en verde). Inicialmente había una acumulación de ácido acético y de etanol, por lo que se produce una incremento muy rápido en las concentraciones de acetato de etilo y agua. Dichas composiciones se estabilizan hasta alcanzar el régimen permanente. Cuando se produce la

perturbación, se observa que la concentración de ácido acético aumenta (ya que su caudal aumenta en un 50%) mientras que la concentración de etanol disminuye. Dicho efecto se debe a que, aunque aumenta su caudal, se reduce su concentración en la alimentación.

El efecto de la perturbación en los productos se traduce en un aumento en la concentración de acetato de etilo y un incremento, mucho mayor, de la concentración de agua. Esta diferencia se debe a que, el acetato de etilo aumenta por efecto de la reacción, mientras que el agua aumenta porque hay una tasa de reacción mayor y porque se está alimentado más agua.

## 6.4 m-file

```
function acetato

clear all;
close all;

global F1 Rel Ar Aout PM k g rho nu x1 x2

% PARAMETROS
F1 = 1; % Caudal molar de F1 (kmol/min)
Rel = 7.6; % Relacion entre F1 y F2
g = 9.8; % Gravedad (m/s2)
Dout = 0.05; % Diametro de salida del reactor (m)
Aout = Dout^2*pi()/4; % Seccion de salida del reactor (m2)
Dr = 0.5; % Diametro del reactor (m)
Ar = Dr^2*pi()/4; % Seccion del reactor (m2)
k = 0.342; % Constante de velocidad (m3/kmol min)

% DATOS DE LAS ESPECIES [Ac Et Ae Ag]
PM = [60 46 88 18]; % Pesos moleculares (kg/kmol)
rho = [1049 789 901 998]; % Densidades (kg/m3)
nu = [-1 -1 1 1]; % Coeficientes estequimetricos (adim)
x1 = [1 0 0 0]; % Fracciones molares en F1 (adim)
x2 = [0 0.95 0 0.05]; % Fracciones molares en F2 (adim)

% VALORES PARA LA INTEGRACION
N0 = [1 0.5 0 0];
time = [0 20]; % Tiempo de integracion (min)

[t,N] = ode15s(@d_acetato,time,N0);

% CALCULOS PREVIOS A LA REPRESENTACION
M = length(t);

for i = 1:M
    V = N(i,:).*PM./rho; % Volumen de cada especie (m3)
    Vr = sum(V); % Volumen en el reactor (m3)
    Cout(i,:) = N(i,:)/Vr; % Concentraciones (kmol/m3)
```

## Simulación dinámica

---

```
h(i) = Vr/Ar; % Altura en el reactor (m)
Qout(i) = Aout*sqrt(2*g*h(i))*60; % Caudal de salida (m3/min)
end

% REPRESENTACION GRAFICA DE LOS RESULTADOS

subplot(3,2,1), plot(t,h,'b','linewidth',2)
title('Altura en el reactor');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Altura (m)')

subplot(3,2,2), plot(t,Qout,'b','linewidth',2)
title('Caudal de salida');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Caudal (m^3/min)')

subplot(3,2,3), plot(t,Cout(:,1),'r','linewidth',2)
title('Acido acetico');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Conc (kmol/m^3)')

subplot(3,2,4), plot(t,Cout(:,2),'r','linewidth',2)
title('Etanol');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Conc (kmol/m^3)')

subplot(3,2,5), plot(t,Cout(:,3),'g','linewidth',2)
title('Acetato de etilo');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Conc (kmol/m^3)')

subplot(3,2,6), plot(t,Cout(:,4),'g','linewidth',2)
title('Agua');
xlabel('Tiempo (min)');
ylabel('Conc (kmol/m^3)')

function d = d_acetato(t,N)

global F1 Rel Ar Aout PM k g rho nu x1 x2

% Perturbacion a partir de los 10 minutos de simulacion
if (t > 10)
    F1 = 1.5; % Caudal molar de acido acetico (kmol/min)
    x2 = [0 0.65 0 0.35]; % Fraccion molar en F2 (adim)
end

F2 = Rel*F1; % Caudal molar de F2 (kmol/min)

V = N'.*PM./rho; % Volumenes de cada especie en el reactor (m3)
Vr = sum(V); % Volumen del reactor (m3)
Cout = N'/Vr; % Concentracion de cada especie (kmol/m3)
h = Vr/Ar; % Altura de liquido en el reactor (m)
```

## Simulación dinámica

---

```
Qout = Aout*sqrt(2*g*h)*60; % Caudal de salida (m3/min)
r = k*Cout(1)^2; % Velocidad de reaccion (kmol/m3 min)

for i = 1:4
    d(i,1) = F1*x1(i) + F2*x2(i) - Qout*Cout(i) + nu(i)*r*Vr;
end
```