

# Análisis teórico de la influencia del régimen de mezclado para la producción de acetato de etilo

Hugo Alexander Martínez C.-Luis M. Carballo S.\*\*

## RESUMEN

Se efectúa un análisis teórico a la reacción de esterificación entre ácido acético y etanol tendiente a conocer la conveniencia de operar en modo de CSTR (reactor de mezcla total ideal) o PFTR (reactor de flujo pistón), para un conjunto dado de parámetros fisicoquímicos y cinética de esterificación de pseudoprimer orden.

## INTRODUCCIÓN

El análisis de la conveniencia de mezclado en reactores químicos resulta de gran utilidad, pues éste arroja predicciones acerca de qué tipo de reactor es más conveniente de emplear para la reacción en estudio y para condiciones de operación determinadas; para el análisis de ambos tipos de reactores CSTR y PFTR se parte de las ecuaciones de balance de materia y energía en estado estacionario para un reactor PFTR:

$$1/P_{EM} d^2U/dS^2 - dU/dS - \phi r(U,V) = 0 \quad (1)$$

$$1/P_{EH} d^2V/dS^2 - dV/dS + \beta\phi r(U,V) - \delta(V-V_A) = 0 \quad (2)$$

Donde:

$P_{EM} = vL/De$ ;  $P_{EH} = vL/\alpha$  (donde  $v$  corresponde a la velocidad lineal de entrada de los reactantes), Representan los números de Peclet de masa ( $P_{EM}$ ) y calor ( $P_{EH}$ ), los cuales cuantifican la intensidad de cada una de estas transferencias por medio de los coeficientes de dispersión para la transferencia de masa ( $De$ ) y calor ( $\alpha$ ) respectivamente. Al variar estos coeficientes se puede obtener el comportamiento de dos tipos de reactores: el CSTR y PFTR. El primero se obtiene cuando existen coeficientes de dispersión muy altos ( $\alpha$ ,  $De$ ) al interior del reactor (con lo cual  $1/P_{EM} \rightarrow \infty$  y  $1/P_{EH} \rightarrow \infty$ ); y el segundo caso, cuando los coeficientes de dispersión son bajos (en este caso  $1/P_{EM} \rightarrow 0$  y  $1/P_{EH} \rightarrow 0$ ).

### 1. COEFICIENTES DE DISPERSIÓN ALTOS

Se define:  $P_{EH} = \epsilon$  y  $P_{EM} = M*\epsilon$ , donde  $M$  es el número de Lewis.

Por tanto, las ecuaciones de balance (1) y (2) quedan:

$$d^2U/dS^2 - M\epsilon [dU/dS + \phi r(U,V)] = 0 \quad (3)$$

$$d^2V/dS^2 - \epsilon [dV/dS - \beta\phi r(U,V) + \delta(V-V_A)] = 0 \quad (4)$$

Con condiciones de frontera:

$$dU/dS = M\epsilon (U-1); dV/dS = \epsilon (V-1); \text{ en } S=0$$

$$dU/dS = 0; dV/dS = 0; \text{ en } S=1$$

Este tipo de problema es conocido como problema de perturbación regular y su solución se obtiene aplicando el método de dispersiones asintóticas (Lapidus, 1977) para las ecuaciones de balance de materia y energía, suponiendo soluciones del tipo de las ecuaciones 5 y 6:

$$U(s) = \sum_{n=0}^{\infty} U^n = U_0 + U_1\epsilon \quad (5)$$

$$V(s) = \sum_{n=0}^{\infty} V^n = V_0 + V_1\epsilon \quad (6)$$

El método de solución implica la sustitución de las anteriores expresiones en las ecuaciones de balance (3), (4) y sus condiciones de frontera; comparando los coeficientes para potencias iguales de  $\epsilon$ , se obtiene:

Para la potencia cero de  $\epsilon$ :

$$d^2U_0/ds^2 = 0 \quad (7)$$

$$d^2V_0/ds^2 = 0 \quad (8)$$

con condiciones de frontera:

$$dU_0/dS = 0 \text{ en } S=0 \text{ y } dV_0/dS = 0 \text{ en } S=0$$

\*Ingeniero Químico.MSc

\*\*Ingeniero Químico, Ph.D., Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá.

La solución del anterior par de ecuaciones muestra que los valores correspondientes para  $U_0$  y  $V_0$ , son valores constantes e independientes de la longitud ( $S$ ) y representan la solución para el CSTR.

En general, para la potencia  $n$  de  $\epsilon$ :

$$d^2 U_n / dS^2 = M [dU_{n-1} / dS + \phi r_{n-1}(U, V)] = 0 \quad (9)$$

$$d^2 V_n / dS^2 = dV_{n-1} / dS - \beta \phi r_{n-1}(U, V) + \delta(V_{n-1} - V_A G) = 0 \quad (10)$$

Con condiciones de frontera:

$$dU_n / dS = M(U_{n-1} - G); \quad dV_n / dS = V_{n-1} - G; \quad \text{en } S=0$$

$$dU_n / dS = 0; \quad dV_n / dS = 0; \quad \text{en } S=1$$

Donde  $G$  representa el delta de Kronecker, que igual a 1 para  $n=1$  y cero para el resto de valores ( $n > 1$ ). Así, entonces, la solución de las ecuaciones (3) y (4) se expresa como perfiles de  $U$  y  $V$  de la forma:

$$U_1(S) = M \phi r_0 (S^2 / 2 - S) + B_1 \quad (11)$$

$$V_1(S) = [-\beta \phi r_0 + \delta(V_0 - V_A)] (S^2 / 2 - S) + B_2 \quad (12)$$

Con:

$$B_1 = [M(1 + \delta) \phi r_0 - \delta(V_0 - V_A) \phi r_0 - \beta(M-1) \phi^2 r_0 r_{\infty}] / 6D \quad (13)$$

$$B_2 = [-\beta \phi r_0 - \delta(V_0 - V_A)(1 + \phi r_{\infty}) - \beta(M-1) \phi^2 r_0 r_{\infty}] / 6D \quad (14)$$

$$\text{Donde: } D = (1 + \delta)(1 + \phi r_{\infty}) - \beta \phi r_{\infty}$$

Con la ecuación (11) se tiene completo el perfil de concentraciones (ecuación 5), de manera que para que exista beneficio en la reducción del grado de mezclado respecto a la operación en modo CSTR debe cumplirse que la concentración del reactante ( $U$ ) en la salida ( $S=1$ ) debe de ser menor que la concentración del reactante en la operación CSTR ( $U_0$ ); esto es:

$$U(1) < U_0$$

Y lo anterior se logra cuando  $U_1(1) < 0$  y por medio de (11) se

obtiene la siguiente desigualdad:

$$(1 + \delta)M(1 - U_0)r_{U-} - (V_0 - 1)r_v > 0 \quad (15)$$

$r_U = \exp[\gamma(1 - 1/V)]$  (derivada parcial de  $r(U, V)$  respecto a  $U$ ).

$r_v = \exp[\gamma(1 - 1/V)] U_0 \gamma / V_0^2$  (derivada parcial de  $r(U, V)$  respecto a  $V$ ).

$U_0, V_0$  representan las soluciones para el reactor CSTR.

De manera que si los parámetros y las condiciones de operación permiten el cumplimiento de la desigualdad (15) se tiene un notable beneficio disminuir el grado de agitación respecto al comportamiento del tipo CSTR.

## 2. COEFICIENTES DE DISPERSIÓN PEQUEÑOS

Se define:  $P_{EH} = 1/\epsilon$  y  $P_{EM} = M/\epsilon$ .

Por tanto, las ecuaciones de balance quedan:

$$d^2 U / dS^2 - M/\epsilon [dU/dS + \phi r(U, V)] = 0 \quad (16)$$

$$d^2 V / dS^2 - 1/\epsilon [dV/dS - \beta \phi r(U, V) + \delta(V - V_A)] = 0 \quad (17)$$

Con condiciones de frontera:

$$dU/dS = m/\epsilon (U - 1); \quad dV/dS =$$

$$1/\epsilon (V - 1); \quad \text{en } S=0$$

$$dU/dS = 0; \quad dV/dS = 0; \quad \text{en } S=1$$

Este tipo de problema es conocido como problema de perturbación singular (Lapidus, 1977), el cual es resuelto de forma similar al problema de perturbación regular remplazando los perfiles asintóticos en las ecuaciones de balance (16) (17) y sus condiciones de frontera, para luego igualar los coeficientes de las potencias iguales de  $\epsilon$ , lo cual requiere un acople mediante el principio del ajuste y se hace necesario suponer que el reactor tubular se comporta adiabáticamente, suposición que no está lejos de la realidad, pues para el problema planteado se tiene que los valores calculados de  $\delta$  son del orden de  $10^{-5}$ ; se obtiene entonces:

$$U(S) = U_0^\circ(S) + \epsilon \phi r[U_0^\circ(1)] \exp(S-1) / \epsilon - \phi r[U_0^\circ(S)] [1 + Ln(r[U_0^\circ(1)] / r(1))] \quad (18)$$

Este perfil se emplea dentro del la solución asintótica:

$$U(s) = U_0 + U_1(S)\epsilon$$

Así, la condición fundamental para que resulte benéfica la introducción de mezclado respecto al comportamiento del PFTR es que  $U_1(1) < 0$ , así con ayuda del perfil (18) y arreglando términos se obtiene el siguiente criterio:

$$r[U_0^o(1)] > r(1) \quad (19)$$

$r[U_0^o(1)]$ , valor de la expresión cinética evaluada a la concentración en la salida del reactor (donde  $S = 1$ ).

$r(1)$ , valor de la expresión cinética al remplazar por  $U = 1$ .

#### DESARROLLO

Para los dos casos presentados con anterioridad se necesita obtener valores de los parámetros en las ecuaciones (15) y (19) por medio de las siguientes condiciones de operación: volumen de reactor de  $10 \text{ m}^3$ , flujo volumétrico de ácido acético de  $0,2 \text{ m}^3/\text{s}$ , con el producto  $JA = 100 \text{ kJ/s K}$  (área disponible para transferencia de calor por coeficiente de transferencia de calor), temperatura del medio calefactor de  $373 \text{ K}$  ( $T_A$ ) y temperatura de reacción entre  $298 \text{ K}$  y  $323 \text{ K}$  ( $T$ ), al igual que la temperatura de alimentación de ácido acético ( $T_F$ ).

La reacción es endotérmica ( $\Delta H_R^o = 3,13 \text{ kcal}$ ), de manera que  $T_A/T_F > 1$  y en estas condiciones se registran datos para la energía de activación con un valor de  $14 \text{ kcal/mol}$  (Sardin, 1978).

Se tiene en cuenta que la reacción en su fase inicial se efectúa con uno de los reactantes en exceso, usualmente el alcohol, lo cual implica tener la expresión que representa la velocidad de reacción es de pseudoprimer orden:

$$r = k_1 C_A \quad (20)$$

Con los anteriores valores y condiciones de operación se calculan los parámetros necesarios ( $M$ ,  $\beta$ ,  $\delta V_A$ ) para efectuar así el cálculo de conveniencia de operación en cada uno de los dos tipos de reactores por medio de los criterios (15) y (19).

#### A. CONVENIENCIA DE LA DISMINUCIÓN DE MEZCLADO EN UN CSTR

Si se cumple el criterio (15) para unas condiciones dadas, se favorece la disminución del mezclado cuando se opera en un CSTR.

Con base en los valores de los correspondientes parámetros y efectuando algunos arreglos, el criterio (15) se convierte en

$$AU_0^3 - BU_0^2 - CU_0 - D < 0 \quad (21)$$

Donde:

$$A = M\beta^2$$

$$B = 3M\beta^2 + M\beta(2 + 2\delta V_A) + \beta\gamma$$

$$C = (1 + \beta)M(-2\beta - 2\delta V_A) - (1 + \beta)^2 M - M(2\delta V_A\beta + \delta^2 V_A^2) - \gamma[1 + \beta + \delta V_A - (1 + \delta)]$$

$$D = (1 + \beta)^2 M + 2\delta V_A(1 + \beta)M + \delta^2 V_A^2 M$$

La ecuación (21) se resuelve para la igualdad, con los respectivos valores para cada uno de los parámetros.

El resultado de calcular las raíces de la ecuación cúbica se muestra en la figura 1, en donde se observa el efecto al variar la temperatura del alimento ( $T_F$ ), y para cada punto sobre una curva se obtiene al variar la temperatura de reacción ( $T$ ).

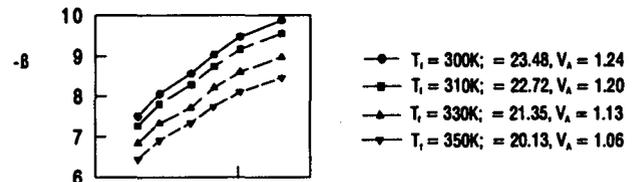


Figura 1. Conveniencia de la operación en CSTR.

Así, cada una de las curvas representa las soluciones de la cúbica para determinada temperatura de alimentación y cada punto sobre ésta se obtiene al variar la temperatura de reacción.

Estas soluciones se obtienen al tratar la ecuación (21) como una igualdad a cero, es decir, estas curvas representan la región límite del cumplimiento de la desigualdad (21), la cual se cumple sobre la región interior a cada curva; es decir, debajo de cada una de las curvas se tiene que es benéfico disminuir la agitación del CSTR, y, por el contrario, en la región de arriba de cada curva resulta beneficioso tener mezcla completa.

Es interesante observar el efecto de la temperatura de alimentación sobre el sistema, pues al aumentar ésta se obtiene una mayor área de operación para el CSTR y, por ende, disminuye el área de la región, en la cual es benéfico disminuir mezclado.

#### B. ANÁLISIS DEL BENEFICIO DE INTRODUCIR MEZCLADO A UN PFTR

La ecuación (19) representa la condición general para que sea benéfico introducir mezclado al PFTR; entonces se calculan cada uno de los términos:

$$r(U, V) = \exp\{\gamma(1 - 1/V)\} * U \quad (22)$$

$$r[U, \beta(1 - U) + 1] = \exp\{\gamma[1 - 1/\beta(1 - U) + 1]\} * U \quad (23)$$

$$r(1) = 0. \quad (24)$$

$r[U_0^o(1)]$  requiere la solución de (14), para hallar el valor de

$U$  en  $S=1$ , pero este valor se asimila como una constante ( $y$ ):  
Con  $U^o(1)=y$ ;

$$r[U^o(1)] = r(y) = \exp\{\gamma[1 - 1/\beta(1-y) + 1]\} * y \quad (25)$$

Empleando el criterio (9) se obtiene:

$$\exp\{\gamma[1 - 1/\beta(1-y) + 1]\} * y > 1 \quad (26)$$

$$\exp\{\gamma[1 - 1/\beta(1-y) + 1]\} * y - 1 > 0 \quad (27)$$

Para determinar la región en donde se cumple la anterior desigualdad, se designa:

$$F(y) = \exp\{\gamma[1 - 1/\beta(1-y) + 1]\} Y - 1 \quad (28)$$

Para tener conocimiento del comportamiento, es necesario obtener la derivada para determinar los máximos, pues éstos implican que existe un beneficio al introducir mezcla.

Así, al igualar la derivada de  $F(y)$  a cero se obtiene:

$$\beta^2 y^2 - (2 + 2\beta + \gamma)y + (\beta + 1)^2 = 0 \quad (29)$$

La anterior es una ecuación de segundo grado y para que sus raíces tengan significado físico debe cumplirse:

$$-2|\beta| \geq (2 - 2|\beta| + \gamma) \pm (-4\gamma\beta + 4\gamma + \gamma^2)^{1/2} \quad (30)$$

Este último no separa ninguna de las dos raíces de la ecuación de segundo grado (29), ya que para la primera raíz se llega a que:

$$0 \geq (2 + \gamma) + (-4\gamma\beta + 4\gamma + \gamma^2)^{1/2} \quad (31)$$

Criterio que no se cumple, pues las cantidades de la derecha de la desigualdad son positivas y por tanto mayores que cero.  $Y$  para el caso de la segunda raíz se tendría que cumplir:

$$-1 \geq \gamma|\beta| \quad (32)$$

Criterio que no se cumple, pues a la derecha de la desigualdad se tienen cantidades positivas.

#### CONCLUSIONES

Aunque el carácter reversible de la reacción impone algunas limitaciones al análisis, las observaciones obtenidas a partir de éste presentan tendencias de comportamiento del sistema reaccionante, gracias a las cuales se puede afirmar que:

• La figura 1 expresa que existen dos regiones de operación, cada una dependiendo del valor de los parámetros fisicoquímicos y de las condiciones de operación, una en

modo de reactor mezcla completa, (CSTR), y la otra para operar en modo CSTR disminuyéndole su grado de mezclado, es decir, esta última tendiendo a PFTR.

• El análisis complementario sugiere que no resulta benéfico operar el reactor en las mismas condiciones de modo PFTR agregándole mezcla, es decir, tendiendo hacia el comportamiento del CSTR, ya que las dos raíces que representan máximos no tienen validez para el sistema.

• Las anteriores observaciones indican que la producción de acetato de etilo en las condiciones experimentales no se encuentra viable por medio de una operación en modo PFTR o cercano a éste, en contraste con resultados obtenidos cuando el reactor opera de forma muy cercana al comportamiento del CSTR y que por medio de la figura 1 se tiene la región de operabilidad, dependiendo del valor de los parámetros, fisicoquímicos y de las condiciones de operación.

• La utilidad del presente estudio consiste en presentar una metodología de estudio por medio de la cual es posible efectuar predicciones acerca de regiones de operabilidad y tipo de reactor para emplear en cada uno de éstas para determinadas condiciones de operación de la reacción en estudio.

#### Nomenclatura

$C_F$ : concentración de alimentación de ácido acético.

$K$ : constante de equilibrio.

$\Delta H_R^o$ : entalpía de reacción.

$T_A$ : temperatura medio calefactor, K.

$T_F$ : temperatura de alimentación, K.

$L$ : longitud del reactor

$C$ : concentración de ácido.

$T$ : temperatura, K.

$X$ : variables para la longitud del reactor.

$U = C/C_F$ : concentración adimensional de ácido.

$V = T/T_F$ : temperatura adimensional.

$S = X/L$ : longitud adimensional.

$R$ : constante de los gases.

$E$ : energía de activación.

$K_T$ : conductividad térmica efectiva.

$\alpha = K_T/\rho C_p$  difusividad térmica.

$D_e$ : difusividad efectiva de masa.

$J$ : coeficiente total de transferencia de calor.

$\gamma = E/RT_F$  (energía de activación adimensional).

$\phi = \tau * r(C_F, T_F) / C_F$  (parámetro de tamaño).

$\beta = -\Delta H_R^o C_F / \rho C_p T_F$  (calor de reacción adimensional).

$\delta = JA/q\rho C_p$  (coeficiente de transferencia de calor adimensional).

$r_A(U, V) = e^{\gamma(1-U)} U$  (velocidad desaparición de ácido, adimensional).

$M: \alpha / D_e$  (número de Lewis).

$$V_A : T_A / T_F$$

$$P_{EM} = VL/De \text{ (número Peclet de masa).}$$

$$P_{EH} = VL/\alpha \text{ (número Peclet de calor).}$$

$$\epsilon = M/P_{em}.$$

V: velocidad lineal de entrada de los reactantes.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. ARIS, R, "The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts". Clarendon Press, Vol. 1, Oxford. 1975.
2. FOGLER, S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2nd ed, Prentice Hall. 1992.3. FROMENT, G. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd ed, John Wiley. 1990.
3. FROMENT, G. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd ed, John Wiley. 1990.
4. LAPIDUS, L., AMUNDSON, N. *Chemical Reactor Theory a Review*. Prentice - Hall, New Jersey. 1977.
5. SARDIN, M. VILLERMAUX, J. "Esterification catalysee par une resine échangeuse de cation dans un reacteur chromatographique", *Nouveau Journal of Chimie*, Vol. 3, No. 4, p. 225. 1979.
6. SAWISTOWSKI, H. PILAVAKIS, P "Performance of esterification in a reaction - distillation column". *Chem. Eng. Sci.* Vol. 43, Nº 2, Pág 355, 1988.