

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

UNIDAD DE INVESTIGACION DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



FEB 2019

**“MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS EN REACTORES
QUÍMICOS SEMICONTINUOS”**

LUIS CARRASCO VENEGAS

Periodo de ejecución: 01/03/2017 al 28/02/2019

Resolución de aprobación N° 284-2017-R

Callao, 2019.

PERÚ

I. ÍNDICE

Contenido	
I. ÍNDICE	1
TABLAS DE CONTENIDO	2
II. RESUMEN Y ABSTRACT	
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
III. INTRODUCCIÓN	9
3.1 Problema de investigación.....	9
3.1.1 Enunciado del problema de investigación	9
3.1.2 Objetivos de la investigación	11
3.2 Importancia y justificación de la investigación.....	11
3.2.1 Importancia de la investigación	12
3.2.2 Justificación de la investigación	12
IV. MARCO TEÓRICO	13
4.1 Antecedentes	13
4.2 Clasificación de los reactores	15
4.3 Los reactores semicontinuos	16
4.4 Tasa de acumulación en los reactores semicontinuos.....	17
4.5 Definición de términos básicos	17
V. MATERIALES Y MÉTODOS	19
5.1 Materiales y equipos.....	19
5.2 Población y muestra	19
5.3 Técnicas e instrumentos para la recolección de datos.....	20
5.3.1 Balance de materia global.....	20
5.3.2 Balance de materia por componente para sistemas no reaccionantes.....	20
5.3.3 Balance de materia por componente para sistemas reaccionantes	21
5.3.4 Ecuación de conservación de energía.....	22
5.3.5 Aplicaciones de las ecuaciones de conservación a procesos diversos	22
VI. RESULTADOS	41
6.1 Respecto al modelamiento del reactor batch.....	41
6.2 Respecto al modelamiento del reactor semicontinuo.....	45



6.3 Respecto al modelamiento de la destilación reactiva con separación solo del acetato de metilo	48
6.4 Respecto al modelamiento de la destilación reactiva con separación parcial de todos los componentes	52
6.5 Respecto a la dinámica de una configuración compleja de la producción de acetato de metilo en condiciones no isotérmicas.....	60
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
7.1 Contrastación de la hipótesis con los resultados	64
7.2 Contrastación de resultados con otros estudios similares	65
VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
8.1 Conclusiones.....	67
8.2 Recomendaciones.....	67
IX. REFERENCIALES.....	68
X. APÉNDICES	70

TABLAS DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Proceso experimental para la determinación de los parámetros cinéticos y la constante de equilibrio.	26
Figura 2	Esquema de un reactor semicontinuo esférico con tanques de alimentación de flujo y temperatura variable.	32
Figura 3	Esquema para el cálculo del volumen instantáneo.	38
Figura 4	Moles de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.	41
Figura 5	Conversión del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	42
Figura 6	Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	42
Figura 7	Concentración de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	43
Figura 8	Fracción molar de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	44

Figura 9	Fracción en peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	44
Figura 10	Peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	45
Figura 11	Moles de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	46
Figura 12	Concentración tres componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	46
Figura 13	Concentración del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	47
Figura 14	Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	48
Figura 15	Número de moles de tres componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	49
Figura 16	Número de moles de acetato de metilo vs tiempo	49
Figura 17	Concentración molar de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metano vs tiempo	50
Figura 18	Fracción molar en la fase líquida de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	51
Figura 19	Conversión del ácido acético del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	51
Figura 20	Numero de moles de ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	52
Figura 21	Numero de moles de acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	53
Figura 22	Conversión del ácido acético en el proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 k vs tiempo	53
Figura 23	Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	54
Figura 24	Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	55

Figura 25	Fracción molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	55
Figura 26	Fracción molar en la fase líquida del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	56
Figura 27	Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	57
Figura 28	Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	57
Figura 29	Flujo molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	58
Figura 30	Fracción molar en la fase líquida del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	59
Figura 31	Fracción molar en la fase vapor del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	59
Figura 32	Fracción molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	60
Figura 33	Temperatura en cada uno de los tanques vs tiempo	61
Figura 34	Variación de la altura de fluido en cada uno de los tanques vs tiempo	61
Figura 35	Concentración de los reactantes y productos en el reactor vs tiempo	62
Figura 36	Flujo molar de los reactantes y productos a la salida del reactor vs tiempo	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de los reactores en base a diversos criterios	15
Tabla 2	Moles de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	70
Tabla 3	Conversión del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	70
Tabla 4	Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	71

Tabla 5 Concentración de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	71
Tabla 6 Fracción molar de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	72
Tabla 7 Fracción en peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	72
Tabla 8 Peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	73
Tabla 9 Moles de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	73
Tabla 10 Concentración tres componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	74
Tabla 11 Concentración del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	74
Tabla 12 Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol	75
Tabla 13 Número de moles de tres componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	75
Tabla 14 Número de moles de acetato de metilo vs tiempo	76
Tabla 15 Concentración molar de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metano vs tiempo	76
Tabla 16 Fracción molar en la fase líquida de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	77
Tabla 17 Conversión del ácido acético del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo	77
Tabla 18 Número de moles de ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	78
Tabla 19 Numero de moles de acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	78

Tabla 20 Conversión del ácido acético en el proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 k vs tiempo	79
Tabla 21 Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	79
Tabla 22 Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	80
Tabla 23 Fracción molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	80
Tabla 24 Flujo molar en la fase vapor del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	81
Tabla 25 Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	81
Tabla 26 Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	82
Tabla 27 Flujo molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	82
Tabla 28 Fracción molar en la fase líquida del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	83
Tabla 29 Fracción molar en la fase vapor del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo	83
Tabla 30 Fracción molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo	84
Tabla 31 Temperatura en cada uno de los tanques vs tiempo	84
Tabla 32 Variación de la altura de fluido en cada uno de los tanques vs tiempo	85
Tabla 33 Concentración de los reactantes y productos en el reactor vs tiempo	85
Tabla 34 Flujo molar de los reactantes y productos a la salida del reactor vs tiempo	86

RESUMEN

El modelamiento de todos los procesos físicos tanto de origen natural, aquellos generados por la intervención del hombre, hoy en día se constituye una herramienta fundamental e imprescindible para estudiar la puesta en marcha de una nueva planta industrial, mejorar los procesos en una planta ya existente o para predecir fenómenos físicos naturales entre otros; particularmente, el estudio de los procesos químicos se llevan a cabo en unos equipos denominados reactores químicos y uno de estos tipos de reactores son los denominados reactores semicontinuo, cuya denominación es debido a las diversas formas de operación que se lleva acabo. Cabe mencionar que los reactores batch y continuo, son casos particulares de operación de los reactores semicontinuo. En estos reactores semicontinuo es posible plantear las ecuaciones de conservación de masa total, las ecuaciones de conservación de materia de cada uno de los componentes y en condiciones no isotérmicas también es necesario el planteamiento de la ecuación de conservación de energía los cuales se derivan en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, donde varia con el tiempo tanto la concentración, así como el volumen; estas ecuaciones diferenciales han sido resueltas con la ayuda de un software mediante la subrutina Runge-Kutta-Felhberg. La operación en los reactores semicontinuo, ha sido aplicado al sistema de esterificación del ácido acético con metanol en el cual se analiza una serie de casos como el análisis de un sistema batch, sistema semicontinuo, sistema semicontinuo con destilación del acetato de metilo, destilación reactiva con destilación de los cuatro componentes y un proceso complejo de adición de ácido acético desde un tanque cónico, metanol desde un tanque cilíndrico; ambos flujos variables, son recepcionados en un reactor esférico, donde se lleva a cabo el proceso de esterificación. En consecuencia, es posible modelar y simular otros casos referido a este sistema y otros que pueden resultar de mayor complejidad.

Palabras claves: Modelamiento. Simulación. Reactor semicontinuo.

ABSTRACT

The modeling of all physical processes, both of natural origin, those generated by the intervention of man, today is a fundamental and essential tool to study the start-up of a new industrial plant, improve processes in an existing plant or to predict natural physical phenomena among others; In particular, the study of chemical processes is carried out in equipment called chemical reactors and one of these types of reactors are the so-called semicontinuous reactors, whose denomination is due to the various forms of operation that takes place. It is worth mentioning that the batch and continuous reactors are specific cases of semicontinuous reactors operation. In these semicontinuous reactors it is possible to state the equations of conservation of total mass, the equations of conservation of matter of each one of the components and in non-isothermal conditions, it is also necessary the statement of the energy conservation equation which are derived in a set of ordinary differential equations, where both concentration and volume vary over time; These differential equations have been solved with the help of software using the Runge-Kutta-Felhberg subroutine. The operation in semicontinuous reactors has been applied to the system of esterification of acetic acid with methanol in which a series of cases is analyzed, such as the analysis of a batch system, semicontinuous system, semicontinuous system with distillation of methyl acetate, reactive distillation with distillation of the four components and a complex process of adding acetic acid from a conical tank, methanol from a cylindrical tank; both variable flows are received in a spherical reactor, where the esterification process is carried out. Consequently, it is possible to model and simulate other cases referred to this system and others that may be more complex.

Keywords: Modeling. Simulation. Semi-continuous reactor.

III. INTRODUCCIÓN

3.1 Problema de investigación

3.1.1 Enunciado del problema de investigación

Una gran variedad de procesos químicos requiere transformaciones químicas, las cuales se llevan a cabo en equipos denominados reactores químicos. Tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial hay una variedad de reactores químicos, trabajando bajo diversas condiciones de operación. Uno de estos tipos de reactores, son los denominados reactores semicontinuo, que operan en diversos regímenes de flujo y temperatura.

Muchos procesos químicos se llevan a cabo en fase homogénea, y los reactores más comúnmente usados son los reactores batch o discontinuos que operan en régimen no estacionario y los reactores continuos: "*continuous stirred tank*" (CSTR), que operan en régimen estacionario.

Una gran variedad de eventos ya sea de tipo natural o de origen antropogénico no se dan en régimen continuo ni batch, sino más bien en régimen semicontinuo; algunos ejemplos que involucran procesos de transferencia de masa y calor en forma separada o simultánea son los siguientes:

Ingesta de alimentos y eliminación de excretas de los seres vivos.

Respiración de los seres vivos.

Enfriamiento de una taza de café.

El deterioro de los materiales debido a la corrosión.

Las precipitaciones fluviales.

La contaminación de los cuerpos de agua.

El tiempo de descarga de un fluido desde tanques de diversa configuración.

La tasa de fuga de un gas desde un recipiente cerrado.

La combustión de la biomasa.

La descomposición de los alimentos.

El crecimiento y proliferación de microorganismos.

La relación entre la tasa de crecimiento y muerte de presas y predadores (dinámica de poblaciones).

El crecimiento y muerte de poblaciones, etc.

Dentro del campo de la ingeniería química podemos señalar tres aspectos de interés de aplicación de los procesos semicontinuo.

Reacciones químicas con diferentes configuraciones de flujo, concentración inicial de reactivos y temperatura, etc., los cuales tienen aplicación en el estudio de control de procesos.

Destilación reactiva, que permite transformar las materias primas en productos y en forma simultánea hacer la separación de uno o más componentes deseados, optimizando de esta manera la producción mediante la integración de procesos químicos.

Control de la reacción en sistemas exotérmicos mediante la adición de cantidades cuidadosamente medidas de uno de los componentes para evitar un descontrol de la temperatura que pueda ocasionar problemas de explosiones.

En cada uno de estos procesos, se aplica los principios de la conservación de la materia y energía, la estequiometría de la reacción, las relaciones de equilibrio, los principios termodinámicos, las expresiones de la velocidad de reacción, la dinámica de flujos, las variaciones de concentración y temperatura, entre otros. Estos principios permiten el modelamiento de muchos procesos de ingeniería, y en especial, los procesos relacionados a la ingeniería química y específicamente, en este caso, a la destilación reactiva.

Problema general

¿Será posible modelar y simular la operación de reactores semicontinuo para aplicaciones con ciertas configuraciones específicas?

Problemas específicos

- ¿Cuáles son las configuraciones específicas de operación de un reactor semicontinuo a plantearse para este estudio?
- ¿Será posible plantear las ecuaciones de conservación de materia y energía para las configuraciones de operación de reactores semicontinuo propuesto?



- ¿Cómo deberá resolverse las ecuaciones resultantes del planteamiento de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en los reactores semicontinuo al aplicar las diversas condiciones de operación?

3.1.2 Objetivos de la investigación

Objetivo general: Modelar y simular la operación de reactores semicontinuo para aplicaciones con ciertas configuraciones específicas.

Objetivos específicos:

- Determinar configuraciones específicas de operación de reactores semicontinuo a realizar en este estudio.
- Plantear las ecuaciones de conservación de materia y energía acopladas entre sí que gobiernan la operación de un reactor semicontinuo para las configuraciones específicas determinadas.
- Resolver las ecuaciones resultantes del planteamiento de los fenómenos físicos y químicos que ocurren en los reactores semicontinuo al aplicar las diversas condiciones de operación.

3.2 Importancia y justificación de la investigación

Los resultados de la investigación permitirán ampliar los conocimientos sobre este tema, principalmente en la destilación reactiva, dado que uno de los problemas fundamentales de la ingeniería química es la separación; en este proceso tendríamos al mismo tiempo conversión de reactantes en productos y separación del componente deseado mediante una destilación, lo cual se logra con la integración de los procesos de reacción y destilación

Desde el punto de vista académico tiene gran importancia, pues dado que los procesos generados son específicos, se pueden generar artículos de investigación inéditos, pues es poco probable que haya coincidencias en este campo por la infinidad de variables y diversas formas de operación que participan en el proceso.



3.2.1 Importancia de la investigación

La importancia de la aplicación de los sistemas semicontinuo depende del proceso químico en estudio. En el caso de un sistema altamente exotérmico, es de vital importancia, pues permite controlar toda la operación de una manera sencilla; en el caso de la destilación reactiva, permite integrar dos procesos fundamentales usados en ingeniería química como son la reacción y la destilación, en forma simultánea, en el caso de dinámica de procesos permite estudiar la influencia de cada una de las variables en el procesos global.

3.2.2 Justificación de la investigación

Dado, que los procesos semicontinuo son poco abordados primero por la complejidad del planteamiento de los modelos, y segundo, desde el punto de vista de la aplicación industrial se prefiere los procesos continuos y los procesos batch; sin embargo, en los casos como la destilación reactiva, en la fabricación de diversos esteres (formiatos de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo; acetatos de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, propionatos de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo; butiratos de metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, etc.), y otros productos similares donde uno o más componentes son más volátiles que los reactantes, se prefiere utilizar los procesos en reactores semicontinuo. Otros procesos en los cuales se usan los reactores semicontinuos, son aquellos en los cuales existen riesgos de explosión por la gran cantidad de calor liberada producto de las reacciones químicas y una forma de controlar, es adicionando poco a poco uno de los reactantes sobre el otro reactante, logrando así que el proceso se lleve a cabo en forma controlada.

Estos dos aspectos, justifican plenamente el desarrollo del presente trabajo de investigación, pues permitirá tanto a los estudiantes de pre grado así como a los de pos grado ampliar sus conocimientos y eventualmente desarrollen trabajos de tesis. (En la actualidad, en la FIQ ya se han desarrollado dos trabajos de tesis sobre sistemas semicontinuo; y hay otro trabajo por sustentar), lo cual indica la necesidad de seguir investigando este tema.



IV. MARCO TEÓRICO

4.1 Antecedentes

Grau, D. (1999), presenta el estudio del comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuo: modelización y comprobación experimental, donde se detalla la forma de operación de un reactor continuo, discontinuo y semicontinuo; a la vez, presenta las ecuaciones respectivas de los balances de masa y de energía para sistemas diversos y realiza una comprobación mediante sistemas de control.

El estudio de reactores por semilotes (semicontinuo) es desarrollado por Fogler (2001); también se desarrolla el estudio de la destilación reactiva y los reactores con recirculación, que son tipos de reactores semicontinuo. Se presentan los balances de masa respectivos, así como la cinética de algunos procesos.

Aldas, J., Vivar, G. (2014), en su investigación **“Diseño y construcción de un reactor semicontinuo para la obtención de acetato de sodio”** realizó la construcción del reactor semicontinuo basándose en la ecuación diferencial lineal para el diseño del reactor y mediante ensayos de laboratorio determinó las variables de operación del sistema. Éste reactor fue construido de acero inoxidable de 2mm de espesor, 30 cm de altura, 20 cm de diámetro y con un volumen de 9.4 L. Acondicionado con sistema de agitación de paletas con una fuerza de 0.24 HP y un sistema de calefacción para mantener la temperatura constante. La operación del reactor consistió en cargar 400 mL de NaOH, activar el sistema de agitación y calefacción y luego mediante una válvula de empaques ir dosificando acetato de etilo. La operación culminó cuando se alcanzó un volumen final de mezcla de 1740 mL, en donde la concentración del reactivo limitante (NaOH) fue de 0.00332385 logrando una conversión del 86 %. Se resalta en esta investigación la capacidad de controlar la dosificación de uno de los reactantes y lograr un aceptable rendimiento de la reacción, recomendando la construcción a escala industrial del reactor semicontinuo.



Ovando, V. (2007) en su investigación “**Estudio teórico y experimental de la copolimerización de acetato de vinilo y acrilato de butilo en microemulsiones estabilizadas aniónica y estéricamente en procesos por lotes y semicontinuos**” manifiesta que mediante copolimerizaciones en microemulsión en régimen semicontinuo, fue posible obtener látices con alto contenido de polímero (aproximadamente 40% en peso), diámetros de partículas menores a 50 nm y relaciones de polímero/surfactante de aproximadamente 14.5:1 p/p. Los estudios realizados confirmaron que la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas puede ser controlada con la velocidad de alimentación de monómero. Bajo las condiciones de experimentación de este trabajo, se comprobó que (en comparación a lo que se obtiene en un proceso por lotes) mediante la polimerización en semicontinuo es posible la obtención de copolímeros de composición homogénea. El desarrollo de esta investigación comprendió, además, el desarrollo de un modelo matemático capaz de explicar el mecanismo de formación de partículas observado en los sistemas de polimerización en microemulsión, el cual es sensible a variables como la temperatura, concentración de iniciador, concentración de monómeros y composición de los comonómeros, concluyendo que el modelo puede ser empleado como herramienta de control y diseño de experimentos en la copolimerización en micro emulsión.

El estudio de los reactores semicontinuo se aborda en, Cutlip, M. y Shacham, M. (2008). Cabe mencionar que en las páginas web de internet existe abundante información sobre el tema; sin embargo, no se tiene conocimiento preciso de los datos de dichas informaciones, por lo que no han sido tomados en cuenta.

El modelamiento de los procesos químicos en reactores continuos y semicontinuo, desarrolla con detalle Carrasco, L. (2018). Se presenta los balances de materia y energía para una combinación de reactores de geometría diversa y operando en condiciones no isotérmicas.

Como consecuencia del desarrollo del texto “*Modelamiento y simulación de los fenómenos de transporte*” mostrado en la referencia, y con la asesoría del



suscrito, se ha logrado desarrollar 02 tesis de pregrado: Modelamiento y simulación del proceso de obtención del acetato de metilo en un reactor esférico, presentado por la Bach. Maricarmen Guerrero Guerrero y Modelamiento y simulación del proceso de obtención del acetato de etilo en un reactor esférico, presentado por el Bach. Luis Arquilla Quispe, los mismos que fueron sustentados en febrero del 2017. Para lograr este propósito fue construido un reactor de vidrio que está compuesto de dos depósitos uno cilíndrico y otro cónico; la descarga va a un tanque esférico (reactor), donde se produce la reacción de esterificación, obteniéndose una mezcla de productos formados y reactantes no consumidos. (Carrasco, 2018)

4.2 Clasificación de los reactores

Los reactores químicos se clasifican en diversas categorías, dependiendo a diversos criterios tales como: el grado de mezcla, tipo de operación, régimen térmico, calor de reacción, cinética química, números de fases presentes, etc. Se presenta un tipo de clasificación de los reactores químicos, particularizada por el suscrito a partir de recopilación de información de una variedad de fuentes, la cual se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1
Clasificación de los reactores en base a diversos criterios.

CONDICIONES DE COMPLEJION	REVERSIBLES		IRREVERSIBLES		
GRADO DE MEZCLA	IDEAL		TURBULENTA		CON RECIRCULACIÓN
TIPO DE OPERACIÓN	CONTINUA	CSTR PBR	DISCONTINUA		SEMICONTINUA
REGIMEN TERMICO	ISOTERMICO		ADIABATICO		NO ADIABATICO
CALOR DE REACCIÓN	ENDOTERMICA		EXOTERMICA		CALOR DE GENERACION O ABSORCIÓN DESPRECABLE
CINETICA QUÍMICA	ELEMENTAL		NO ELEMENTAL		COMPLEJA
FASES PRESENTES	HOMOGENEA	NO CATALITICA CATALITICA	HETEROGENEA	NO CATALITICA CATALITICA	

Fuente: Elaboración propia.

Dentro de esta clasificación se observa a los reactores semicontinuo, los cuales pueden operar en condiciones diferentes, como los que se muestra en la tabla anterior; por ejemplo, se puede tener un semicontinuo con flujo ideal, sistema reversible, operación adiabática, con calor de reacción exotérmica con una cinética elemental y en fase homogénea; es decir, existen variadas formas de operación para estos sistemas semicontinuo.

4.3 Los reactores semicontinuos

En el blog especializado: http://imidarraga.blogspot.pe/2010/10/caracteristicas-de-los-reactores_3315.html presentan las características fundamentales de los reactores químicos; y es de interés nuestro, el caso de los reactores semicontinuo. Dichas características son:

- a) Son reactores tipo tanque con agitación.
- b) Operan a régimen inestable. Una consideración que generalmente se toma en este tipo de reactores es la de suponer que la mezcla está bien agitada. Con lo cual estamos considerando un comportamiento ideal.

Algunas ventajas de este tipo de reactores son las siguientes:

- ✓ Se puede tener un buen control de la temperatura.
- ✓ La concentración de uno de los reactantes se puede mantener baja.

Algunas desventajas de este tipo de reactores son las siguientes:

- ✓ Producción pequeña.
- ✓ Alto costo de operación.

El reactor semicontinuo se utiliza en los siguientes casos:

- ✓ Para reacciones homogéneas en fase líquida.
- ✓ Para reacciones muy exotérmicas.
- ✓ Cuando se desea mantener una concentración baja de uno de los reactantes
- ✓ Destilación reactiva
- ✓ Flujo discontinuo de reactantes al reactor

4.4 Tasa de acumulación en los reactores semicontinuos

Luego de haber realizado un análisis detallado tanto de los reactores continuos como de los discontinuos, se puede señalar, que existen dos tipos principales de acumulación o desacumulación de materia en los reactores semicontinuo.

a) Con tasa de acumulación o desacumulación constante

Este tipo de operación se puede conseguir operando con un sistema de alimentación de los materiales mediante una bomba, lo cual asegura el suministro constante al reactor; a la salida, también se puede acondicionar una bomba que permite retirar un determinado flujo; de tal forma que la diferencia de los flujos de entrada y salida tenga un valor constante en el tiempo, y, precisamente este valor de la diferencia, es la tasa de acumulación o desacumulación

b) Con tasa de acumulación o desacumulación variable

Este tipo de reactores, permite suministrar los reactivos en una relación variable creciente o variable decreciente; esto se consigue dejando fluir en forma espontánea un flujo desde un tanque cilíndrico o desde un tanque cónico; en ambos casos la tasa de vaciado decrece rápidamente, en función del descenso de la altura del fluido contenido en el tanque; por otro lado, la salida de flujo se puede regular, de tal forma que su tasa sea diferente al de entrada. Si restamos ambas tasas en cada instante serán variables.

4.5 Definición de términos básicos

Constante de velocidad de reacción: Es un factor de la expresión cinética de velocidad; es constante solo a una determinada temperatura.

Ecuación de continuidad: Es la ecuación de conservación de materia para especies no reaccionantes; dicho de otra manera, es la ecuación de conservación de masa total.

Ecuación de conservación de masa: Ecuación que describe que la conservación de cada uno de los componentes de un sistema, considerando sus respectivas transformaciones.

Entalpía: Es el contenido calórico total de un sistema a condiciones de presión constante: Se utiliza con bastante frecuencia en las expresiones de balance de energía.

Equilibrio químico: Condición en la cual la velocidad de reacción de los reactantes y productos son iguales, por lo cual, la variación neta es igual a cero.

Modelamiento: Un modelo es una representación de una realidad. Modelar es desarrollar una descripción lo suficientemente buena de un sistema y de las actividades llevadas a cabo en él. Un proceso químico se modela a través de ecuaciones matemáticas, las cuales se resuelven ya sea por técnicas analíticas o por técnicas numéricas.

Modelo cinético: Expresión matemática que indica la velocidad con que se lleva a cabo una reacción química. Depende de si el sistema es homogéneo o heterogéneo.

Proceso semicontinuo: cualquier forma de operar un proceso que no sea continua ni batch. Ej. Permitir el escape de un gas presurizado en un contenedor a la atmósfera o introducir líquido en un tanque sin extraer nada de él o sea, llenado de un tanque o vaciado del mismo.

Reactor batch: Operación o proceso que se lleva a cabo en un recipiente cerrado, donde no hay transferencia de materia; sin embargo, puede o no existir transferencia de calor entre el sistema y el medio circundante.

Reactor continuo: Operación o proceso que se lleva a cabo en un recipiente donde se produce flujo de entrada de reactivos al reactor y salida de productos del reactor, en régimen estacionario.

Reactor semicontinuo: Operación o proceso que se lleva a cabo con flujo de materiales al y del reactor con tasa constante o variable de acumulación de reactantes y productos.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales y equipos

- ✓ Reactor de vidrio
- ✓ Calentador con control automático de temperatura y agitación
- ✓ Computadora provista de software especializado para la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias.
- ✓ Parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de esterificación del ácido acético con metanol
- ✓ Propiedades físicas de los componentes del proceso de esterificación del ácido acético con metanol.
- ✓ Resina ácida amberlyte IR 120

5.2 Población y muestra

La población está compuesta por todas las formas de operación de los reactores semicontinuo referido: al flujo de reactantes y productos, número de componentes, condición térmica, con separación de alguno de los productos, tasa de acumulación o desacumulación de reactantes o productos, etc.

Como parte de la muestra, se va a considerar dos casos: el primero es una configuración compleja de tanques de alimentación que contiene a los reactantes, los cuales, en condiciones térmicas diferentes, son alimentados a un reactor esférico, donde se produce la reacción química; el otro caso es el de la destilación reactiva, en el cual se considera la separación del componente más volátil y la segunda, se considera que todos los productos son retirados por evaporación, pero sus cantidades relativas dependen de las propiedades fisicoquímicas de los reactantes y productos, principalmente de la presión de vapor.



5.3. Técnicas e instrumentos para la recolección de datos

Para el proceso de generación de datos, se utiliza los principios de la ley conservación de materia y energía, que son de uso general. Específicamente, se requiere el planteo de la ecuación de conservación de masa total, las ecuaciones de conservación de cada uno de los reactantes y productos, y la ecuación de conservación de energía, en cada uno de los recipientes que contiene los reactantes y obviamente en el reactor químico.

5.3.1 Balance de materia global

El balance de masa global indica que la masa total de reactantes y productos es constante, al margen de que se produzcan o no reacciones químicas, por tanto, la forma integral de la ecuación de conservación de masa total está dada por la ecuación (1).

$$\left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de salida} \\ \text{de materia del volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right]_{(1)} - \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de entrada} \\ \text{de materia del} \\ \text{volumen de control} \end{array} \right]_{(2)} + \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de materia} \end{array} \right]_{(3)} = 0 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n \iint \rho(\underline{v} \cdot \underline{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho dv = 0 \quad (2)$$

El primer término de la ecuación (2) representa el flujo neto de los materiales, es decir, es la diferencia entre los flujos de entrada y salida del reactor, mientras el segundo término representa la tasa de acumulación de la masa total. Este balance de masa global se aplica en función de la geometría del reactor químico.

5.3.2 Balance de materia por componente para sistemas no reaccionantes

Este caso se aplica a sistemas de mezclado de soluciones de diferente concentración, en tanques de geometría diversa operando en régimen semicontinuo de tasa de acumulación constante o variable. La ecuación que describe este proceso está dada por:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Tasa de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de materia} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Tasa de} \\ \text{generación} \\ \text{de materia} \end{array} \right] \quad (3)$$

$$\sum_1^n \left[\iint \rho_A (\underline{v} \cdot \bar{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho_A dV \right] = 0 \quad (4)$$

También puede expresarse como la concentración molar de A en moles de A por unidad de volumen total, cuya expresión, está dada por:

$$\sum_1^n \left[\iint C_A (\underline{v} \cdot \bar{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_A dV \right] = 0 \quad (5)$$

5.3.3 Balance de materia por componente para sistemas reaccionantes

La ecuación de balance de masa para sistemas reaccionantes, debe contener, además del balance de masa total, el balance de materia de cada componente de la reacción, cuya forma general es: flujo neto del componente i más la tasa de acumulación del componente i en el reactor, es igual a la tasa de generación o consumo del componente i, que tiene una dependencia directa con la velocidad de reacción y sus parámetros obtenidos experimentalmente. Dicha ecuación es:

$$\iint C_i (\underline{v} \cdot \bar{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint C_i dV = \iiint r_i dV \quad (6)$$

Las ecuaciones (2) y (6) constituyen la base para la aplicación a reactores continuos tipo tanque agitado (CSTR), reactores discontinuos (batch) y los reactores semicontinuos.

La ecuación (6), también puede ser escrita en su forma diferencial, del siguiente modo:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_{iE} - n_i + n_{ig} \quad (7)$$



Es decir, la tasa de acumulación del componente i es igual al flujo de entrada de i menos el flujo de salida de i , más el flujo de generación de i . Tanto la ecuación (6) como la ecuación (7) pueden ser usadas para estudiar los reactores químicos semicontinuo, dependiendo del caso particular que se va a tratar.

5.3.4 Ecuación de conservación de energía

La gran mayoría de procesos, se lleva a cabo en condiciones no isotérmicas debido a que las reacciones químicas, son aceleradas por la temperatura y el uso de un catalizador apropiado; por tanto, es necesario el planteamiento de esta ecuación para la resolución completa del sistema.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Flujo neto de} \\ \text{energía en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{de acumulación} \\ \text{de energía} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{de generación} \\ \text{de energía} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de} \\ \text{calor al sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de calor} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{velocidad de trabajo} \\ \text{realizado por los} \\ \text{alrededores del sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de trabajo} \\ \text{transferido por el} \\ \text{sistema a los alrededores} \end{array} \right] \quad (8)$$

La representación matemática de la ecuación (8) viene dada por:

$$\iiint \bar{E}_p (\bar{V} \cdot \bar{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint \bar{E}_p dV = \iiint G dV + Q_E - Q_S + W_E - W_S \quad (9)$$

5.3.5 Aplicaciones de las ecuaciones de conservación a procesos diversos

Se procederá a desarrollar la simulación en tres etapas:

En la primera etapa se modela y simula la operación de un reactor batch, que es uno de los casos particulares de los reactores semicontinuo, cuya finalidad es determinar las constantes específicas de velocidad de reacción y la constante de equilibrio, para lo cual se mezcla cantidades conocidas de los reactantes (ácido acético y alcohol metílico) y se hace reaccionar a una temperatura fija. Cada cierto tiempo se procede al muestreo y se realiza la titulación, para saber cuánto de ácido acético ha reaccionado y cuál es la cantidad remanente de este mismo ácido, con una solución valorada de hidróxido de sodio 0.1N. Con esta

información es posible determinar la concentración instantánea de los cuatro componentes y mediante una regresión no lineal, es posible determinar dichas constantes a una temperatura. El valor de las concentraciones obtenida en un tiempo suficientemente grande, permite obtener la constante de equilibrio. Se procede del mismo modo a diferentes temperaturas; con esta información se construye una tabla de las constantes de velocidad de reacción en función a la temperatura, lo cual permite obtener los parámetros de la ecuación de Arrhenius para tener las constantes cinéticas en términos de la temperatura. Los valores experimentales así obtenidos, se muestra en (Fogler, 2001):

La constante de la velocidad de reacción k es 9.89×10^{-5} a 350 K

La constante de equilibrio K es 1.6839 a 350 K

En la segunda etapa se modela y simula la operación de un reactor semicontinuo propiamente dicho, se carga el ácido acético y se va añadiendo paulatinamente el metal hasta lograr adicionar una cantidad similar al ácido acético.

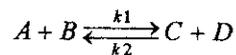
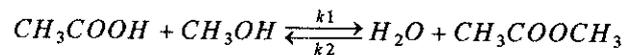
En la tercera etapa se modela una destilación reactiva de la producción de acetato de metilo a partir de ácido acético y metanol; separando simultáneamente alguno de los componentes. En esta etapa se va modelar dos casos: a) que solamente se retire el componente más volátil, en este caso el acetato de metilo (D), y el segundo caso, más general, pues al evaporarse no solamente se retira el acetato de metilo, sino que también son acompañados por los otros componentes de la mezcla reaccionante, y el objetivo es conocer la fracción molar de los componentes en el destilado, tratando de que el componente mayoritario sea el acetato de metilo.

En la cuarta etapa, se idealiza la operación en un reactor semicontinuo de configuración compleja, operando en condiciones no isotérmicas, en la cual se tiene dos tanques de alimentación. El tanque cónico que se encuentra a una determinada temperatura y concentración inicial del componente A (ácido acético), se vierte al reactor esférico que opera a otras condiciones de temperatura; simultáneamente, se admite al tanque cónico un flujo de ácido



acético a otra temperatura y concentración. De manera similar al tanque cónico, hay otro tanque cilíndrico que contiene el reactante B (metanol), el cual se encuentra a otras condiciones de concentración inicial y temperatura el cual se admite al reactor esférico; simultáneamente, se adiciona metanol a una determinada tasa de flujo y otras condiciones de temperatura y concentración. El reactor receptiona los dos reactantes y comienza la reacción química transformándose parte de los reactantes en producto. Las constantes respectivas a usar para este modelamiento son las obtenidas en la primera etapa. El propósito también es optimizar la formación de D (acetato de metilo)

A. Determinación de las constantes de velocidad específica de reacción y la constante de equilibrio: Se aplica la ecuación de conservación de materia para cada uno de los componentes de la reacción de esterificación del ácido acético con metanol, en medio ácido, cuya estequiometria es la siguiente:



A: ácido acético B: metanol C: agua D: acetato de metilo

Balance de materia de ácido acético

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_A dV = \iiint r_A dV \quad (1.1)$$

La integración de la ecuación (1.1) conduce a:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A \quad (1.2)$$

Se procede del mismo modo para los demás componentes y se obtiene:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B \quad (1.3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C \quad (1.4)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = r_D \quad (1.5)$$

Por otro lado de la estequiometria se tiene:

$$r_B = r_A \quad r_C = -r_A \quad r_D = -r_A \quad (1.6)$$

La velocidad de reacción, está dada por:

$$r_A = -k(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_c}) \quad (1.7)$$

Fogler, H., (2001), y Xu, Z., Chuang, K. (1996) menciona que los valores de la constante de equilibrio, (K_c) y la constante de velocidad específica de reacción, (k) para este sistema en fase homogéneo está dada por:

$$K_c = 5.2 \exp((-8000 / 1.978) \times (1 / 298 - 1 / T)) \quad hr^{-1} \quad (1.8)$$

$$k = 8.88 \times 10^8 \exp(-7032.1 / T) \quad (1.9)$$

Según Huss, R, et. al. (2003) las constantes reportadas son:

$$K_c = 2.32 \exp(782.98 / T) \quad (1.10)$$

$$k = 9.732 \times 10^8 \exp(-6287.7 / T) \quad hr^{-1} \quad (1.11)$$

En la Figura 1 se muestra un termostato provisto de un agitador magnético que permite un control de temperatura y velocidad de agitación; donde se viene llevando a cabo la producción de acetato de metilo a partir de ácido acético y metanol.

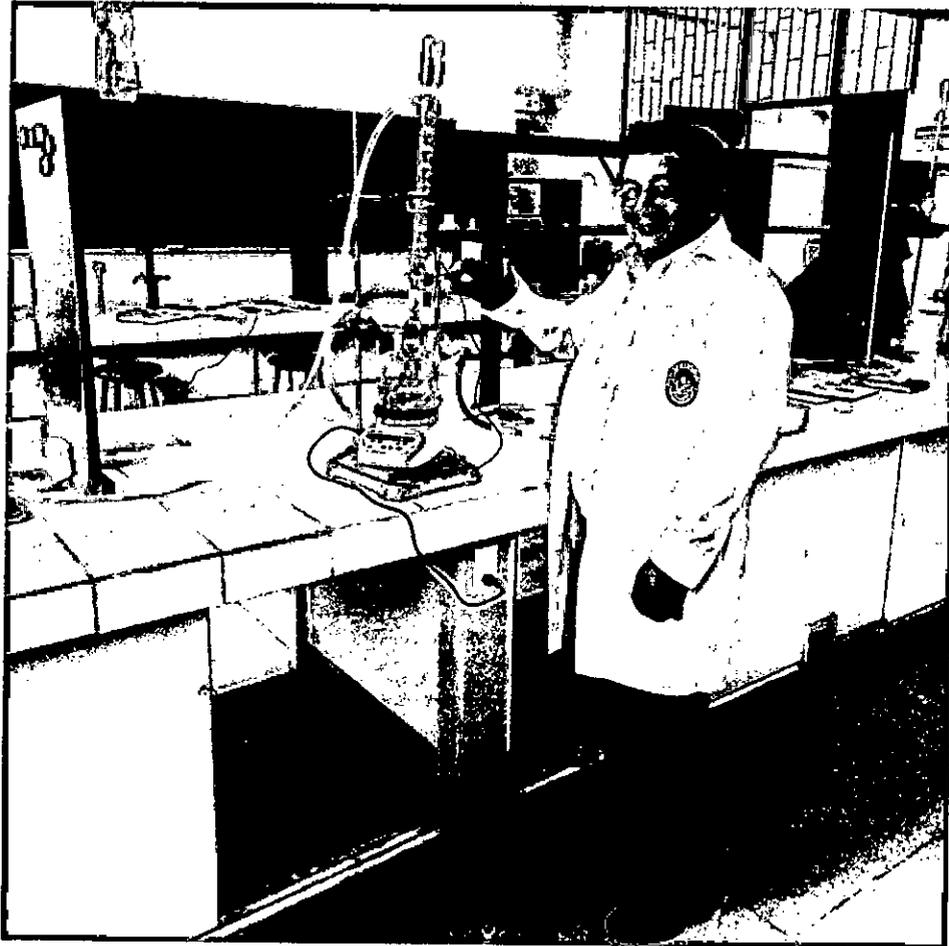


Figura 1. Proceso experimental para la determinación de los parámetros cinéticos y la constante de equilibrio.

Fuente: Elaboración propia

A la temperatura de 54 °C (327 K), Fogler (2001) y Xu et al (1996), reporta $k = 1.129 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $K_c = 1.56015$ y Huss et al (2003), reporta $k = 1.2053 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $K_c = 25.43183$, mientras que el valor experimental obtenido a las mismas condiciones de temperatura son:

$$k = 1.24 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ y } K_c = 1.49$$

B. Configuración de un sistema semicontinuo

Un sistema semicontinuo opera de diversas maneras desde el punto de vista de la transferencia de materia y transferencia de energía. Para el caso típico de un reactor semicontinuo, en condiciones isotérmicas, aplicado al caso de la

esterificación del ácido acético con metanol, usando la misma nomenclatura referida al reactor batch mediante la aplicación de la ecuación (7) se tiene:

Para el ácido acético:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (2.1)$$

Con la condición inicial $N_A(0) = N_0$

Para el metanol:

$$\frac{dN_B}{dt} = r_B V + F_B \quad (2.2)$$

$$F_B = C_B \times \dot{v} \quad (2.3)$$

Con la condición inicial: $N_B(0) = 0$

Para el acetato de metilo:

$$\frac{dN_D}{dt} = r_D V \quad (2.4)$$

Con la condición inicial: $N_D(0) = 0$

Para el agua:

$$\frac{dN_C}{dt} = r_C V \quad (2.5)$$

Con la condición inicial: $N_C(0) = 0$

Balance de masa global

$$\frac{dV}{dt} = \dot{v} \quad (2.6)$$

Con la condición inicial: $V(0) = \frac{N_{A0} \times M_A}{\rho_A}$

Como ecuaciones auxiliares se utiliza (1.6), (1.7), (1.8) y (1.9)

C. Destilación reactiva con separación solo del acetato de metilo

Si se mantiene un control adecuado de la temperatura, es posible hacer una destilación preferentemente del componente más volátil, en este caso, el acetato de metilo. Para simular, previamente se deberá plantear las ecuaciones de conservación de materia para cada uno de los componentes de la mezcla, similar al desarrollado en el ítem anterior, es decir:

Balance de materia del ácido acético:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (3.1)$$

Balance de materia del metanol:

$$\frac{dN_B}{dt} = r_B V + F_B \quad (3.2)$$

$$F_B = C_B \times \dot{v} \quad (3.3)$$

Balance de materia del acetato de metilo

$$\frac{dN_D}{dt} = r_D V - F_D^v \quad (3.4)$$

Balance de materia del agua

$$\frac{dN_C}{dt} = r_C V \quad (3.5)$$

Balance de masa global

$$\frac{dV}{dt} = \dot{v} - \frac{F_D^v \times M_D}{\rho_D} \quad (3.6)$$

Se usa las mismas condiciones iniciales del ítem anterior. La tasa de evaporación del acetato de metilo (F_D^v), se obtiene, considerando una mezcla ideal, y que dicha tasa es proporcional a la fracción molar del acetato de metilo en la fase líquida, la presión de vapor del acetato de metilo, así como a la presión total y el flujo molar de la mezcla que incluye inertes como el aire. La velocidad de reacción, es la misma expresada mediante la ecuación (1.7)

La fracción molar de acetato de metilo se obtiene mediante:

$$Y_D = N_D / (N_A + N_B + N_C + N_D) \quad (3.7)$$

La presión de vapor del acetato de metilo se obtiene con la siguiente ecuación

$$P_D^v = 4750 \times \exp(10.703 - (11.0088/T_r) - 5.4361 \times (\ln(T_r)) + 0.3058 \times T_r^6) \quad (3.8)$$

Tal como indica Howard, P., William, M. (1997), y la enciclopedia Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry (1985)

El flujo de vapor de acetato de metilo se calcula con:

$$F_D = (Y_D \times P_D^v / P_T) \times F_T \quad (3.9)$$

D.- Destilación reactiva con separación parcial de todos los componentes

En este caso, se considera que en la operación se evapora principalmente el acetato de metilo y en segundo lugar los otros componentes, proporcional a sus presiones de vapor. También para este caso se aplica el balance de masa de cada componente y el balance de masa global del sistema ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua.

Balance de materia de ácido acético

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{AE} + r_A V - F_{AV} - F_{AL} \quad (4.1)$$

Balance de materia del metanol

$$\frac{dN_B}{dt} = r_B V + F_{BE} - F_{BV} - F_{BL} \quad (4.2)$$

Balance de materia del acetato de metilo

$$\frac{dN_D}{dt} = r_D V - F_{DV} - F_{DL} \quad (4.3)$$

Balance de materia del agua

$$\frac{dN_C}{dt} = r_C V - F_{CV} - F_{CL} \quad (4.4)$$

Considerando que el gas portador de la fase gas es el ácido acético, se tiene:



$$\frac{dI}{dt} = F_A \quad (4.5)$$

Balance de masa global

$$\frac{dV}{dt} = (\dot{v}_1 + \dot{v}_2) - F_{vap} - F_{liq} \quad (4.6)$$

$$F_{liq} = F_{AL} \times M_A + F_{BL} \times M_B + F_{CL} \times M_C + F_{DL} \times M_D \quad (4.7)$$

$$F_{vap} = F_{AV} \times M_A + F_{BV} \times M_B + F_{CV} \times M_C + F_{DV} \times M_D \quad (4.8)$$

La conversión instantánea de ácido acético se obtiene mediante:

$$x = (N_{A0} - N_A) / N_{A0} \quad (4.9)$$

Las concentraciones instantáneas para cada componente de la mezcla se obtienen mediante:

$$C_i = \frac{N_i}{V} \quad (4.10)$$

Donde *i* representa al ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua respectivamente

El número total de moles en el reactor se calcula sumando las moles instantáneas de cada componente, es decir:

$$N_T = N_A + N_B + N_C + N_D \quad (4.11)$$

Las fracciones molares de cada componente del sistema en estudio se obtiene mediante:

$$Y_i = \frac{N_i}{N_T} \quad (4.12)$$

Según Fogler (2001) y Howard, P., William, M. (1997) las presiones de vapor de cada uno de los componentes son:

$$P_A^v = 5786 \times \exp(12.446 - (12.8016 / T_{rA}) - 7.1135 \times (\ln(T_{rA})) + 0.3556 \times T_{rA}^6) \quad (4.13)$$

$$P_B^v = 8092 \times \exp(14.413 - (14.8248 / T_{rB}) - 8.8032 \times (\ln(T_{rB})) + 0.4118 \times T_{rB}^6) \quad (4.14)$$

$$P_C^v = 22060 \times \exp(11.06 - (11.376 / T_{rC}) - 5.9233 \times (\ln(T_{rC})) + 0.316 \times T_{rC}^6) \quad (4.15)$$

$$P_D^v = 4750 \times \exp(10.703 - (11.0088/T_r) - 5.4361 \times (\ln(T_r)) + 0.3058 \times T_r^6) \quad (4.16)$$

El flujo molar de cada uno de los componentes se obtiene mediante:

$$F_{AV} = Y_A \times (P_A^v / P_T) \times F_T \quad (4.17)$$

$$F_{BV} = Y_B \times (P_B^v / P_T) \times F_T \quad (4.18)$$

$$F_{CV} = Y_C \times (P_C^v / P_T) \times F_T \quad (4.19)$$

$$F_{DV} = Y_D \times (P_D^v / P_T) \times F_T \quad (4.20)$$

El flujo molar de cada componente en la fase líquida se calcula mediante:

$$F_{AL} = C_A \times \dot{V} \quad (4.21)$$

$$F_{BL} = C_B \times \dot{V} \quad (4.22)$$

$$F_{CL} = C_C \times \dot{V} \quad (4.23)$$

$$F_{DL} = C_{DL} \times \dot{V} \quad (4.24)$$

La velocidad de reacción, está dada por la ecuación (1.7)



D. Dinámica de una configuración compleja de la producción de acetato de metilo en condiciones no isotérmicas.

En este caso, se tiene el reactante ácido acético en un recipiente cónico y el metanol en un recipiente cilíndrico; ambos están provistos de un orificio en la base para admitir la entrada a un reactor esférico. Este último tiene la capacidad para recepcionar el contenido de ambos tanques. Simultáneamente en el tanque esférico (reactor), se lleva a cabo la reacción química y la destilación.

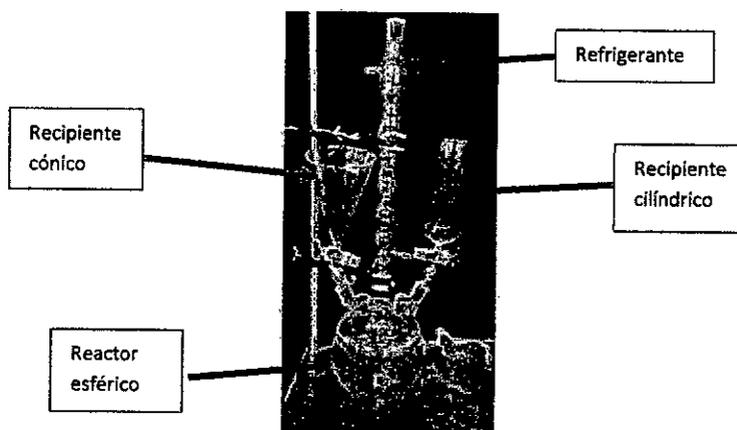


Figura 2. Esquema de un reactor semicontinuo esférico, con tanque de alimentación de flujo y temperatura variable.

Fuente: Diseño y dirección en la construcción realizado por Luis Carrasco Venegas. Actualmente, este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación de estudiantes de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

1.- Balance de masa total en el tanque cónico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho dv = - \iint \rho (\underline{V} \cdot \underline{n}) dA \quad (5.1)$$

Consideremos que la densidad del fluido es constante, con lo cual, la ecuación (1) se transforma en:

$$\frac{dv_1}{dt} = v_{1E} - v_1 \quad (5.2)$$

El flujo volumétrico a la salida del tanque cónico se obtiene mediante la ecuación de Torricelli, la cual es:

$$\dot{v}_1 = \pi R_{01}^2 \sqrt{2gh_1} \quad (5.3)$$

El volumen instantáneo en el tanque cónico se obtiene mediante:

$$v_1 = \frac{\pi}{3} r^2 \times h_1 \quad (5.4)$$

Para expresar el radio instantáneo en términos de la altura instantánea se usa la semejanza de triángulos:

$$\frac{r}{h_1} = \frac{R_1}{H_1} \quad (5.5)$$

De la ecuación (5.5), se tiene:

$$r^2 = \frac{R_1^2 \times h_1^2}{H_1^2} \quad (5.6)$$

Reemplazando (5.6) en (5.4)

$$v_1 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{R_1}{H_1} \right)^2 \times h_1^3 \quad (5.7)$$

Derivando la ecuación (5.7), se tiene:

$$\frac{dv_1}{dt} = \pi \left(\frac{R_1}{H_1} \right)^2 \times h_1^2 \times \frac{dh_1}{dt} \quad (5.8)$$

Igualando las ecuaciones (5.8) y (5.2)

$$\frac{dh_1}{dt} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{H_1}{h_1} \right)^2 \times \frac{1}{R_1^2} (\dot{v}_1 - \dot{v}_2) \quad (5.9)$$

$$h_1(0) = h_{10}$$

2.- Balance de materia del componente A en el tanque cónico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_A dV = - \iint C_A (\underline{V} \cdot \underline{n}) dA + \iiint r_A dV \quad (5.10)$$

Dado que no hay reacción química en el tanque de almacenamiento cónico, el término de generación es igual a cero, por lo cual, la ecuación (5.10) se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{A1} v_1) = \dot{v}_1 C_{AE} - \dot{v}_2 C_{A1} \quad (5.11)$$

Dado que en este caso varían tanto la concentración como el volumen:

$$v_1 \frac{dC_{A1}}{dt} + C_{A1} \frac{dv_1}{dt} = \dot{v}_1 C_{AE} - \dot{v}_2 C_{A1} \quad (5.12)$$

Reemplazando (5.2) en (5.12), se tiene:

$$v_1 \frac{dC_{A1}}{dt} = -C_{A1} (\dot{v}_1 - \dot{v}_2) + \dot{v}_1 C_{AE} - \dot{v}_2 C_{A1} \quad (5.13)$$

Simplificando la ecuación (5.13)

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = \frac{\dot{v}_1}{v_1} (C_{AE} - C_{A1}) \quad (5.14)$$

La ecuación (5.14) se resuelve con la condición inicial: $C_{A1}(0) = C_{A0}$.

3.- Balance de energía en el tanque cónico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint (\rho_1 C_{p1} T_1) dv_1 = - \iint \rho_1 C_{p1} T_1 (\underline{V} \cdot \underline{n}) dA + \iiint G dv_1 - U_1 A_1 (T_1 - T_{\infty 1}) \quad (5.15)$$

En el tanque de almacenamiento no se produce reacción química, por la que el término generación se acumula. Considerando ρ y C_p , constantes, se tiene:

$$\rho_1 C_{p1} \frac{\partial}{\partial t} (v_1 T_1) = \rho C_p \dot{v}_{1E} T_{E1} - \rho C_p \dot{v}_1 T_1 - U_1 A_1 (T_1 - T_{\infty 1}) \quad (5.16)$$



Simplificando la ecuación (5.16)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nu_1 T_1) = \dot{\nu}_{1E} T_{E1} - \dot{\nu}_1 T_1 - \frac{U_1 A_1}{\rho_1 C_{p1}} (T_1 - T_{\infty 1}) \quad (5.17)$$

En la ecuación (5.17) tanto el volumen como la concentración, son variables, por lo cual se tiene:

$$\nu_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} + T_1 \frac{\partial \nu_1}{\partial t} = \dot{\nu}_{1E} T_{E1} - \dot{\nu}_1 T_1 - \frac{U_1 A_1}{\rho_1 C_{p1}} (T_1 - T_{\infty 1}) \quad (5.18)$$

Reemplazando la ecuación (5.2) en (5.18) y simplificando, se obtiene:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \dot{\nu}_{1E} \frac{(T_{E1} - T_1)}{\nu_1} - \frac{U_1 A_1}{\rho_1 C_{p1} \nu_1} (T_1 - T_{\infty 1}) \quad (5.19)$$

La condición inicial para la resolución de (5.19) es: $T_1(0) = T_{10}$

4. Balance de materia global en el tanque cilíndrico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho d\nu_2 = - \iint \rho (\underline{V} \cdot \underline{n}) dA \quad (5.20)$$

De la ecuación (5.20) para ρ constante, se tiene:

$$\frac{d\nu_2}{dt} = \dot{\nu}_{2E} - \dot{\nu}_2 \quad (5.21)$$

De la ecuación de Torricelli, se obtiene:

$$\dot{\nu}_2 = \pi R_{02}^2 \sqrt{2gh_2} \quad (5.22)$$

El volumen instantáneo se obtiene mediante

$$\nu_2 = \pi R_2^2 h_2 \quad (5.23)$$

Derivando la ecuación (5.23)

$$\frac{dv_2}{dt} = \pi R_2^2 \frac{dh_2}{dt} \quad (5.24)$$

Igualando las ecuaciones (5.21) y (5.24), se obtiene:

$$\frac{dh_2}{dt} = \frac{1}{\pi R_2^2} (\dot{v}_{2E} - \dot{v}_2) \quad (5.25)$$

5.- Balance de materia del componente B en el tanque cilíndrico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint C_{B1} dv_2 = - \iint C_{B1} (\underline{V} \cdot \bar{n}) dA + \iiint r_B dv_2 \quad (5.26)$$

En el tanque cilíndrico, no se produce reacción química alguna, por lo cual, en la ecuación (5.26) se anula el término de generación de materia, luego al simplificar, resulta:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{B1} v_2) = \dot{v}_{2E} C_{BE} - \dot{v}_2 C_{B1} \quad (5.27)$$

Considerando que el volumen y la concentración varía con el tiempo, derivando la ecuación (5.27) con la ayuda de la ecuación (5.21) y simplificado se tiene:

$$\frac{dC_{B1}}{dt} = \frac{\dot{v}_2}{v_2} (C_{BE} - C_{B1}) \quad (5.28)$$

$$C_{B1}(0) = C_{B0}$$

6.- Balance de energía en el tanque cilíndrico.

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint (\rho_2 C_p T_2) dv_2 = - \iint \rho_2 C_p T_2 (\underline{V} \cdot \bar{n}) dA + Q - U_2 A_2 (T_2 - T_{\infty 2}) \quad (5.29)$$

Para ρ y C_p constantes, la ecuación (5.29), se transforma en:

$$\rho_2 C_p \frac{\partial}{\partial t} (v_2 T_2) = \rho_2 C_p v_{2E} T_{E2} - \rho_2 C_p \dot{v}_2 T_2 + Q - U_2 A_2 (T_2 - T_{\infty 2}) \quad (5.30)$$



Expandiendo la ecuación (5.30)

$$T_2 \frac{\partial v_2}{\partial t} + v_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = v_{2E} \dot{T}_{E2} - \dot{v}_2 T_2 + \frac{Q}{\rho_2 C p_2} - \frac{U_2 A_2}{\rho_2 C p_2} (T_2 - T_{\infty 2}) \quad (5.31)$$

Con la ayuda de la ecuación (5.21), la ecuación (5.31) resulta:

$$v_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = -T_2 (\dot{v}_{2E} - \dot{v}_2) + v_{2E} \dot{T}_{E2} - \dot{v}_2 T_2 + \frac{Q}{\rho_2 C p_2} - \frac{U_2 A_2}{\rho_2 C p_2} (T_2 - T_{\infty 2}) \quad (5.32)$$

Simplificando la ecuación (5.32)

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{\dot{v}_{2E}}{v_2} (T_{E2} - T_2) + \frac{Q}{\rho_2 C p_2 v_2} - \frac{U_2 A_2}{\rho_2 C p_2 v_2} (T_2 - T_{\infty 2}) \quad (5.33)$$

La ecuación (5.33) se resuelve con la condición inicial $T_2(0) = T_{20}$

7.- Balance de masa global en el reactor esférico

Al reactor esférico ingresa el flujo volumétrico de ácido acético y el flujo volumétrico de metanol y a la salida se tiene los flujos de la mezcla reaccionante en el vapor y el líquido, es decir:

$$\frac{dv_3}{dt} = \dot{v}_1 + \dot{v}_2 - \dot{v}_3 \quad (5.34)$$

El flujo volumétrico a la salida del tanque esférico, está dado por la ecuación de Torricelli.

$$\dot{v}_3 = \pi R_{03}^2 \sqrt{2 \times g \times h_3} \quad (5.35)$$

El volumen instantáneo en el reactor esférico en función a la altura se encuentra usando el concepto de rotación de un plano es

$$v_3 = \pi \int_0^h [f(y)]^2 dy \quad (5.36)$$



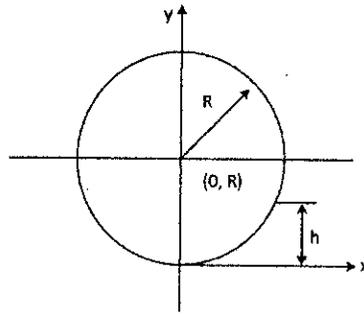


Figura 3. Esquema para el cálculo del volumen instantáneo.
Fuente: Elaboración propia.

La ecuación del círculo con centro $(x, y) = (0, R)$ está dado por:

$$x^2 + (y - R)^2 = R^2 \quad (5.37)$$

A partir de la ecuación (5.37) se tiene:

$$x = \sqrt{R^2 - (y - R)^2} = \sqrt{2Ry - y^2} = f(y) \quad (5.38)$$

Reemplazando (5.38) en (5.36)

$$v_3 = \pi \int_0^h (\sqrt{2Ry - y^2})^2 dy \quad (5.39)$$

La integración de la ecuación (5.39) conduce a obtener el volumen instantáneo de mezcla reaccionante

$$v_3 = \pi \left(Rh_3^2 - \frac{h_3^3}{3} \right) \quad (5.40)$$

Derivando la ecuación (5.41)

$$\frac{dv_3}{dt} = (2\pi Rh_3 - \pi h_3^2) \frac{dh_3}{dt} \quad (5.42)$$

Igualando las ecuaciones (5.34) y (5.42)

$$\frac{dh_3}{dt} = \frac{(v_1 + v_2 - v_3)}{2\pi Rh_3 - \pi h_3^2} \quad (5.42)$$

QA

$$t = 0, h_3(0) = h_{30}$$

8.- Balance de energía en el reactor esférico

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint (\rho C_p T_3) dv_3 = - \iint \rho C_p T_3 (\underline{V} \cdot \underline{n}) dA + \iiint G dv_3 - U_3 A_3 (T_3 - T_{\infty 3}) \quad (5.43)$$

Considerando que las propiedades físicas como el calor específico y la densidad de la mezcla permanecen constantes, la ecuación se transforma en

$$\rho C_p \frac{\partial}{\partial t} (T_3 v_3) = \rho C_p \dot{v}_1 T_1 + \rho C_p \dot{v}_2 T_2 - \rho C_p \dot{v}_3 T_3 + G v_3 - U_3 A_3 (T_3 - T_{\infty 3}) \quad (5.44)$$

Dividiendo entre ρC_p , se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} (T_3 v_3) = \dot{v}_1 T_1 + \dot{v}_2 T_2 - \dot{v}_3 T_3 - \dot{v}_4 T_3 + \frac{G v_3}{\rho C_p} - \frac{U_3 A_3}{\rho C_p} (T_3 - T_{\infty 3}) \quad (5.45)$$

Teniendo en consideración la ecuación (5.34) y simplificando, se tiene:

$$\frac{dT_3}{dt} = \frac{\dot{v}_1(T_1 - T_3) + \dot{v}_2(T_2 - T_3)}{v_3} + \frac{G}{\rho C_p} - \frac{U_3 A_3}{\rho C_p v_3} (T_3 - T_{\infty 3}) \quad (5.46)$$

La tasa de generación de energía se obtiene multiplicando la entalpia de reacción y la velocidad de reacción, es decir:

$$G = \Delta H_R \times r_A \quad (5.47)$$

La entalpía de reacción se obtiene mediante la diferencia de la entalpía de formación de productos y reactantes.

$$\Delta H_R = \sum n_i H_{f_i}(T)_p - \sum n_i H_{f_i}(T)_R \quad (5.48)$$

Para los componentes del sistema de estudio: Ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua, las entalpias de formación en KJ/mol, indicados en CRC Handbook of Chemistry and Physics (1992), Perry's Chemical Engineering Handbook (1984), son:

$$H_{f_A}(T) = -422.584 - 4.8354 \times 10^{-2} T + 2.3337 \times 10^{-5} T^2 \quad (5.49)$$

$$H_{fB}(T) = -188.188 - 4.9823 \times 10^{-2}T + 2.0791 \times 10^{-5}T^2 \quad (5.50)$$

$$H_{fD}(T) = -392.226 - 7.0347 \times 10^{-2}T + 3.4601 \times 10^{-5}T^2 \quad (5.51)$$

$$H_{fD}(T) = -241.80 \quad (5.52)$$

El flujo molar de cada uno de los componentes se obtiene multiplicando la concentración por el flujo volumétrico a la salida.

$$F_{AL} = C_A \times \dot{v}_3 \quad (5.52)$$

$$F_{BL} = C_B \times \dot{v}_3 \quad (5.53)$$

$$F_{CL} = C_C \times \dot{v}_3 \quad (5.54)$$

$$F_{DL} = C_D \times \dot{v}_3 \quad (5.55)$$

El número de moles instantáneo de cada componente en el reactor esférico, está dado por:

$$N_A = C_A \times v_3 \quad (5.56)$$

$$N_B = C_B \times v_3 \quad (5.57)$$

$$N_C = C_C \times v_3 \quad (5.58)$$

$$N_D = C_D \times v_3 \quad (5.59)$$

El número total de moles en el reactor se obtiene sumando las ecuaciones

$$N_T = N_A + N_B + N_C + N_D \quad (5.60)$$

La composición molar de cada componente dentro del reactor esférico para cada componente se obtiene:

$$Y_i = \frac{N_i}{N_T} \quad (5.61)$$



VI. RESULTADOS

Se han desarrollado 05 programas de cálculo usando el software polymath que permite simular los siguientes casos: reactor batch, reactor semicontinuo, destilación reactiva con separación de uno de los componentes, destilación reactiva con separación parcial de todos los componentes y dinámica de operación de un sistema complejo; todos los casos están aplicados al sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

6.1 Respecto al modelamiento del reactor batch.

En la Figura 4 se observa la variación de los moles de ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua. El tiempo considerado es suficiente para llevar a cabo la reacción hasta la condición de equilibrio

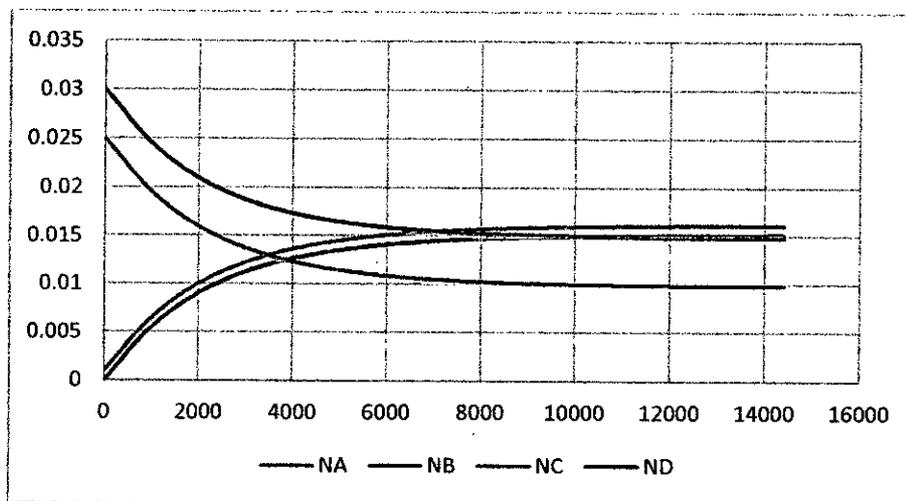


Figura 4. Moles de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*.

En la Figura 5 se muestra la curva de conversión en función al tiempo del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K, lo que permite obtener la conversión de equilibrio cuyo valor es alrededor de 0.6, tal como indica la figura.

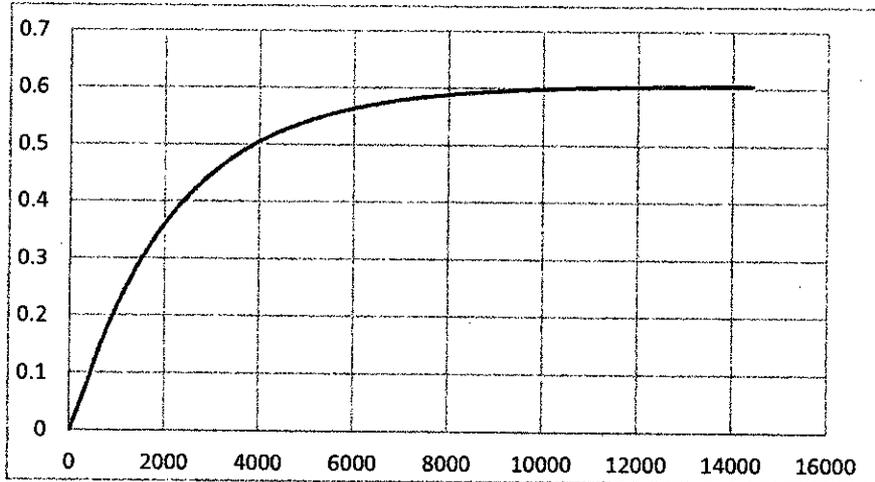


Figura 5. Conversión del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

En la Figura 6 se muestra la conversión en función a la temperatura del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a diversas condiciones de temperatura; se observa que a la temperatura comprendida entre 317°C y 327°C, las conversiones finales obtenidas no difieren ostensiblemente en el rango de tiempo considerado, cuyos valores fluctúan alrededor de 0.6.

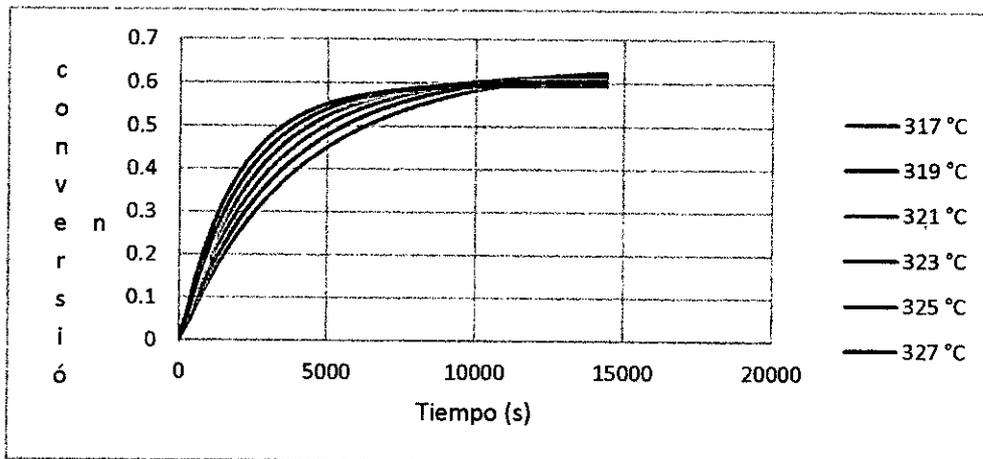


Figura 6. Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

AS

La concentración de reactantes (ácido acético y metanol) y productos (acetato de metilo y agua) se observa en la Figura 7, donde se observa que el tiempo requerido para llegar a las condiciones de equilibrio es alrededor de diez mil segundos; a partir de este tiempo hacia adelante, la pendiente de las curvas, prácticamente son iguales a cero.

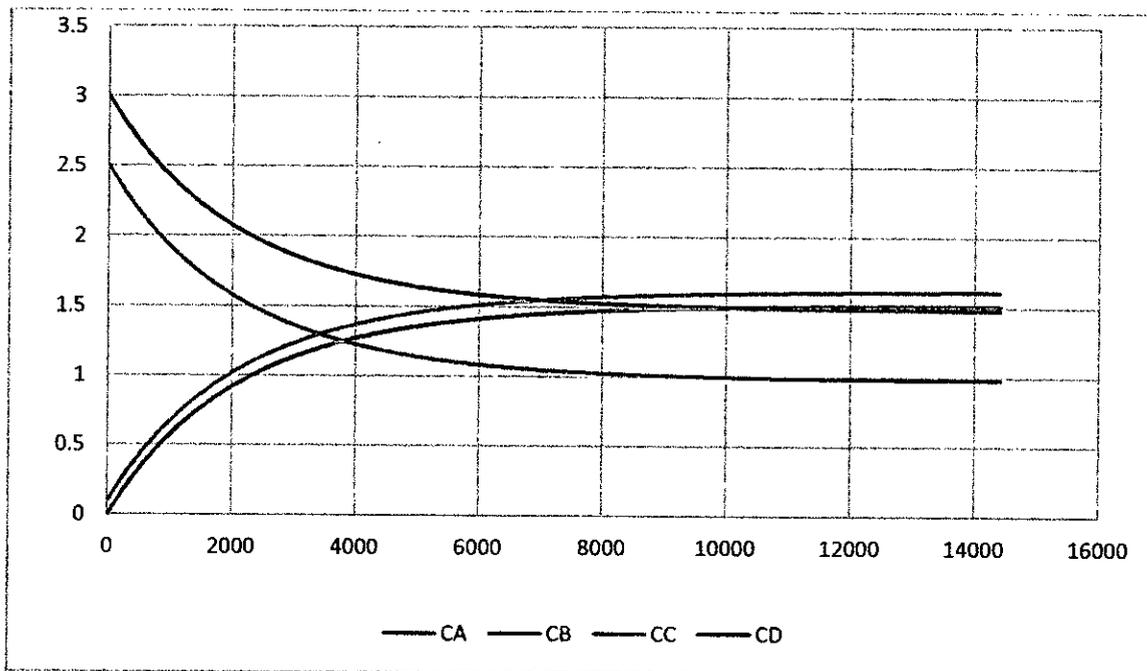


Figura 7. Concentración de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

La tendencia de la fracción molar respecto al tiempo, es bastante similar a la tendencia de la concentración respecto al tiempo del Figura 7, debido a que el volumen del sistema reaccionante permanece constante en el tiempo.

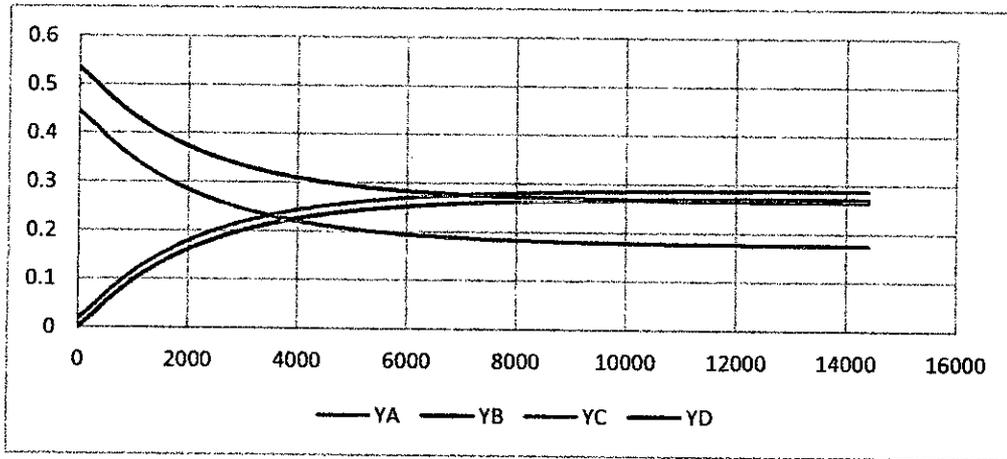


Figura 8. Fracción molar de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

La representación de la fracción en peso de cada uno de los componentes del sistema reaccionante ácido acético con metanol se muestra en la Figura 9; estas curvas difieren considerablemente de las curvas de fracción molar dadas en el Figura 8; esto se debe a la diferencia ostensible de pesos moleculares; así el agua tiene menor peso molecular que el acetato de metilo, hecho que se refleja en la representación gráfica correspondiente.

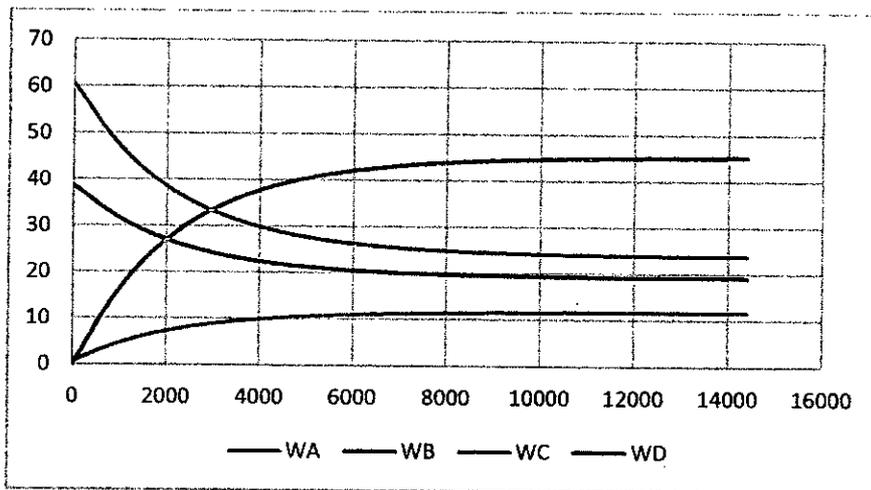


Figura 9. Fracción en peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

Handwritten signature

En el Figura 10 se muestra la representación gráfica de la variación del peso de cada uno de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K, cuya tendencia es similar a las curvas de fracción en peso mostrado en el Figura 9.

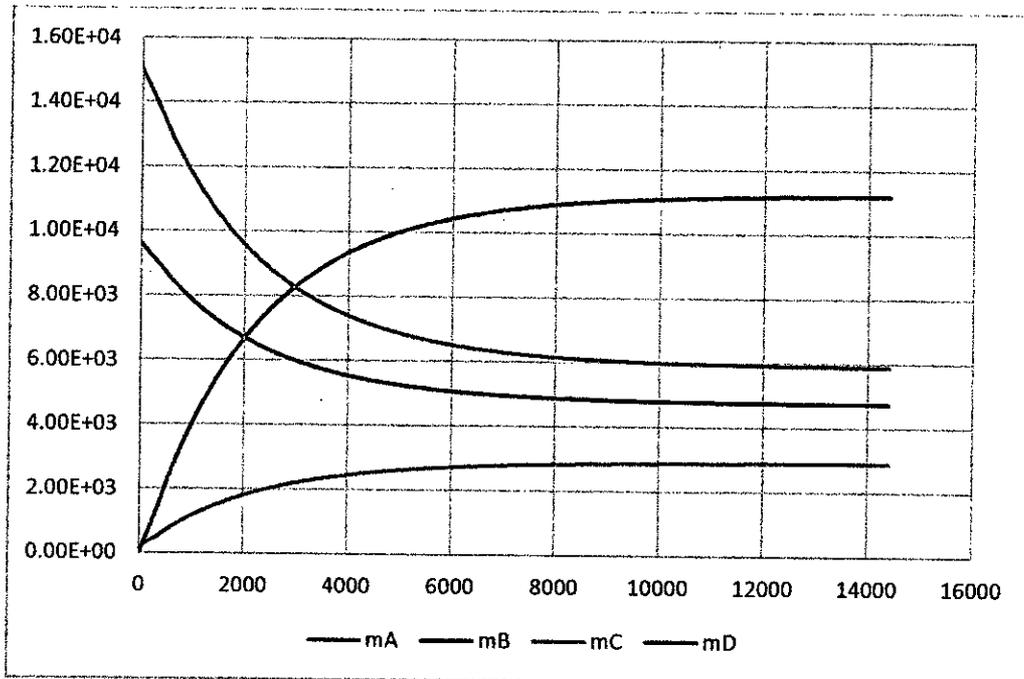


Figura 10. Peso de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_batch.pol*

6.2 Respecto al modelamiento del reactor semicontinuo

En el Figura 11 se muestra las moles de cada componente del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K. En la operación se carga el ácido acético y se adiciona paulatinamente el metanol, lo que propicia la formación de acetato de metilo y agua; en este tipo de operación no se logra llegar al equilibrio, pues uno de los componentes, en este caso el metanol, se añade continuamente.

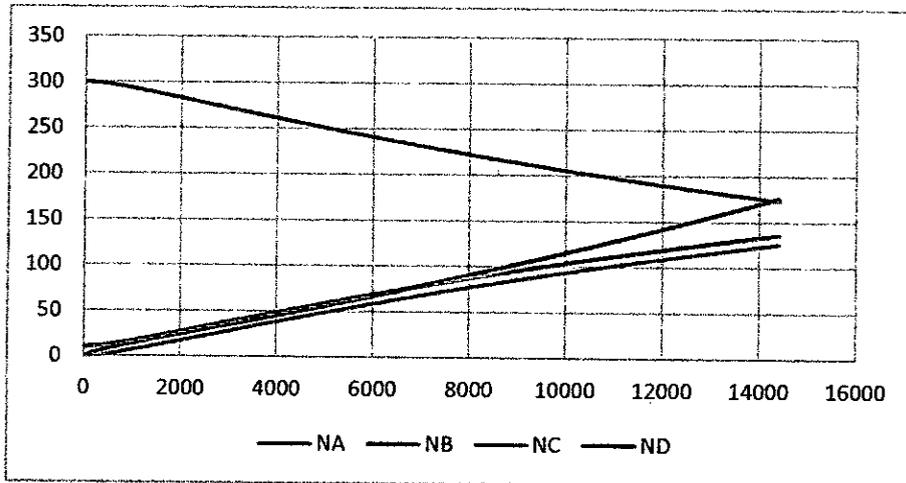


Figura 11. Moles de cada uno de los componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_semicon.pol*

En el Figura 12 se muestra la concentración de tres componentes (metanol, acetato de metilo y agua) de la esterificación del ácido acético con agua a 325 K, donde básicamente se observa el incremento en la concentración del metanol y el inicio del descenso de acetato de metilo y agua, esto como consecuencia de la disminución de la concentración de ácido acético.

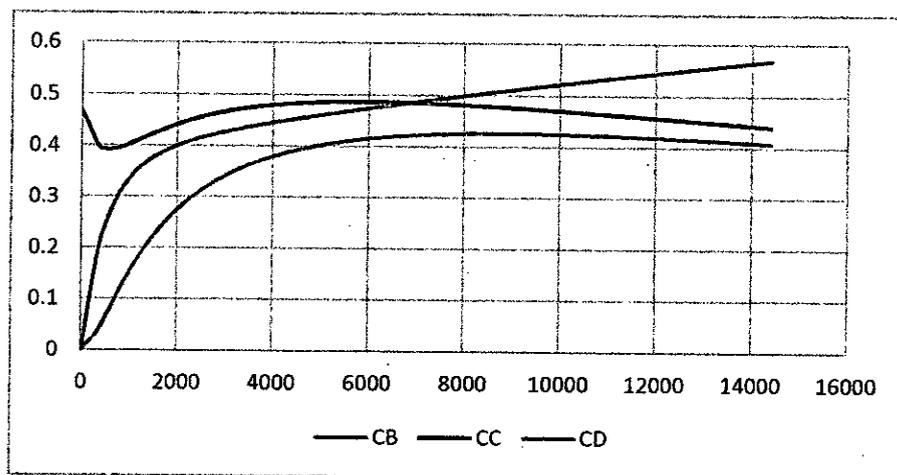


Figura 12. Concentración tres componentes vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_semicon.pol*

En la Figura 13 es complementaria a la figura anterior; se ha representado en otra figura debido a la diferencia en el tamaño de escala; la representación en una sola figura, permitiría visualizar adecuadamente la curva de ácido acético por su magnitud; sin embargo, las otras curvas dadas en la Figura 12 no serían observables en forma clara.

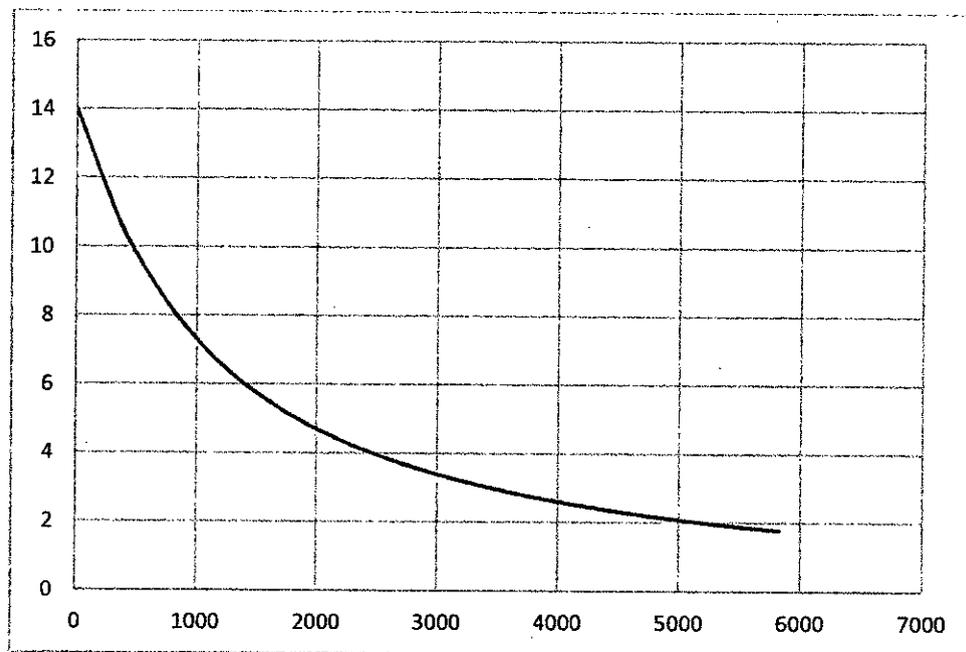


Figura 13. Concentración del ácido acético vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_semicon.pol*

El Figura 14 representa la fracción molar de cada uno de los componentes del proceso de esterificación del sistema ácido acético con metanol a 325 K; la tendencia es muy similar a la mostrada en el Figura 11 pues el número de moles de cada componente está directamente relacionado con la fracción molar.

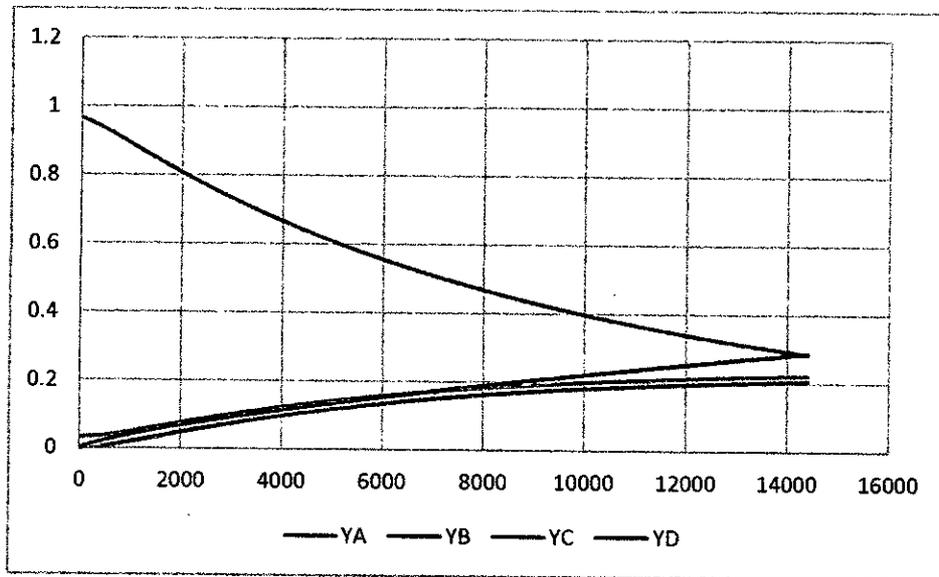


Figura 14. Fracción molar de cada componente vs tiempo del sistema de esterificación del ácido acético con metanol.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *reactor_semicon.pol*

6.3 Respecto al modelamiento de la destilación reactiva con separación solo del acetato de metilo

Este caso se trata de la operación de un reactor semicontinuo que opera del siguiente modo: Se carga el ácido acético y se adiciona continuamente un flujo de metanol a 325 K y se supone que solo se evapora solo el componente más volátil; en este caso, el acetato de metilo y los demás componentes permanecen en la fase líquida por su baja volatilidad respecto al componente indicado

En la Figura 15 se muestra la variación temporal de los moles de ácido acético, metanol y agua; se observa un incremento de la concentración de agua, así como el descenso de la concentración de ácido acético, mientras que la concentración de metanol tiene poca variación, lo cual es más notoria en los minutos finales del proceso.

QA

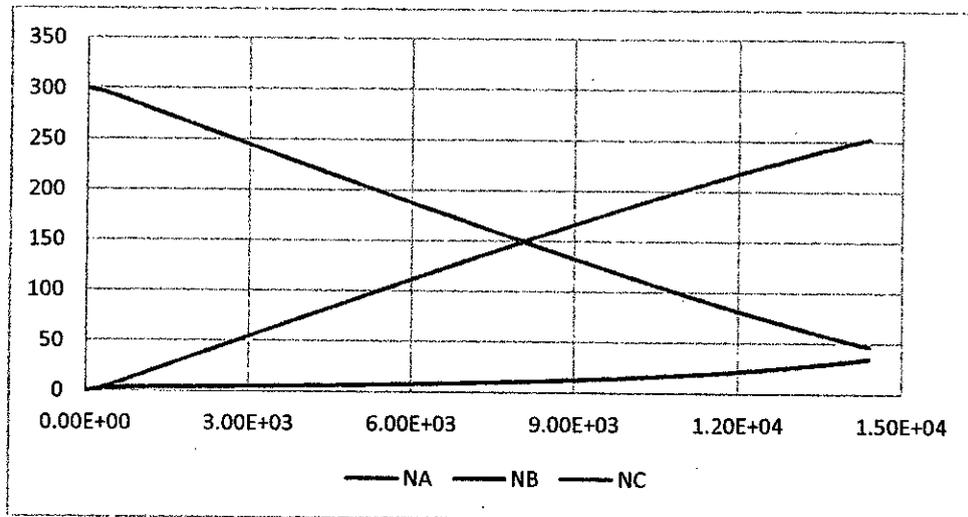


Figura 15. Número de moles de tres componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_1.pol*

El Figura 16 es complementaria de la figura anterior, pues debido al valor relativo de las cantidades dadas no se observaría en forma adecuada. Se representa la variación del número de moles acetato de metilo en la fase liquida, cuyo valor crece rápidamente en los primeros instantes, luego se mantiene casi constante y en la parte final hay un descenso de las moles de acetato de metilo.

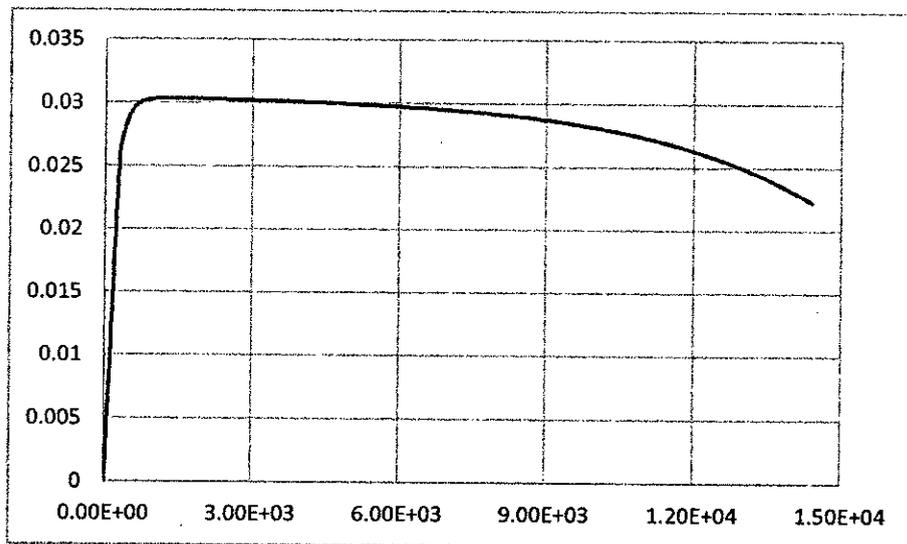


Figura 16. Número de moles de acetato de metilo vs tiempo

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_1.pol*

En la Figura 17 se muestra la variación temporal de la concentración de cada uno de los componentes del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K. Debido a que el acetato de metilo es retirado continuamente en forma de vapor, la concentración de este componente en la fase líquida se mantiene en un nivel bastante bajo.

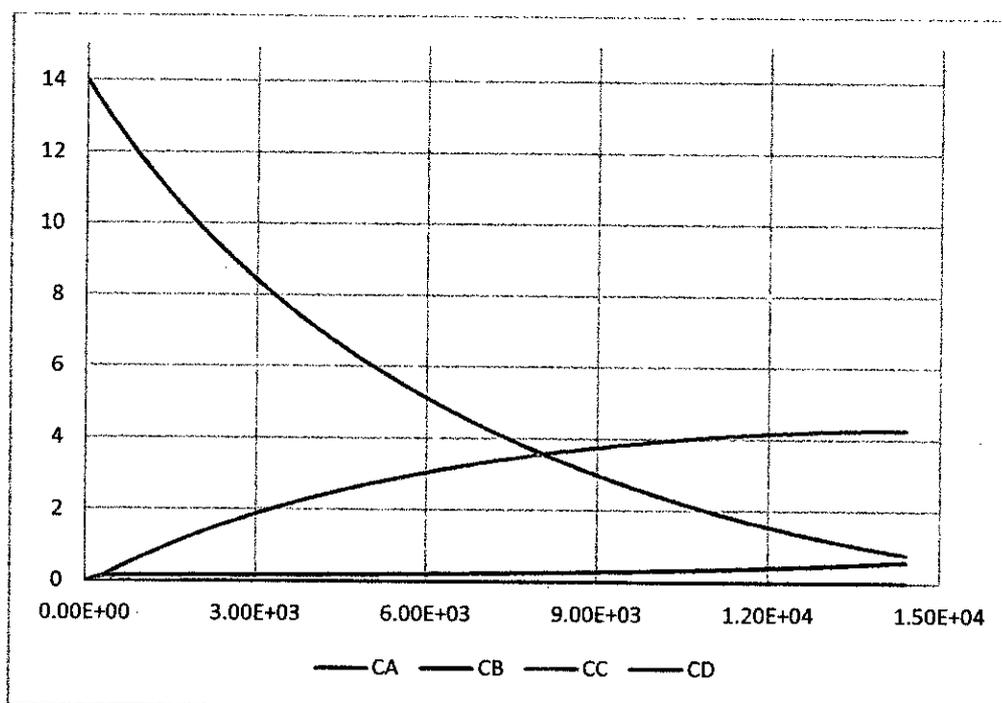


Figura 17. Concentración molar de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metano vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_1.pol*

El Figura 18 muestra la fracción molar de cada uno de los componentes del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K; la tendencia es bastante similar a las curvas de concentración mostradas en la figura anterior.

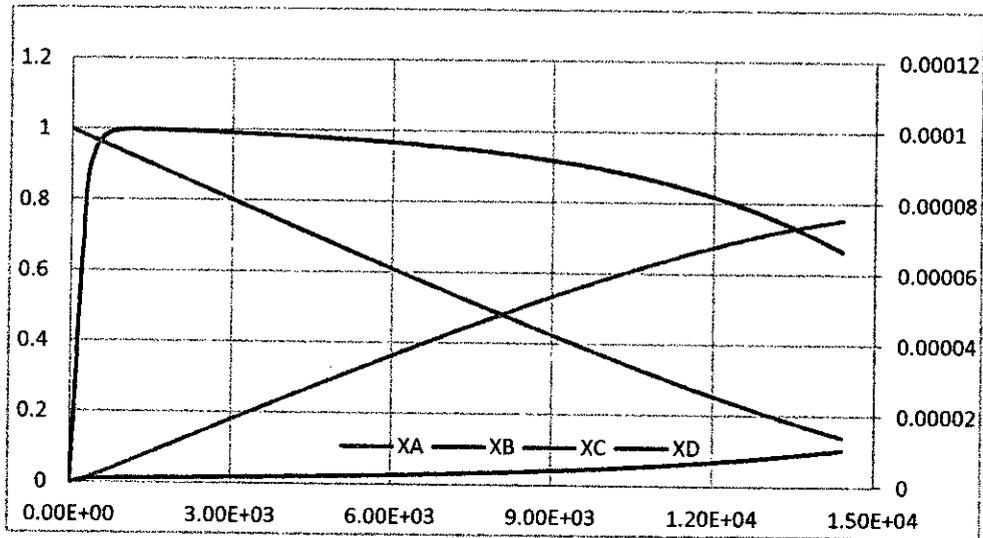


Figura 18. Fracción molar en la fase líquida de los componentes del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_1.pol*

En la Figura 19 se muestra la curva de conversión en función al tiempo del proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 K; los niveles de conversión del ácido acético son mucho más elevados respecto a la operación en un reactor batch que solo alcanza alrededor de 0.6.

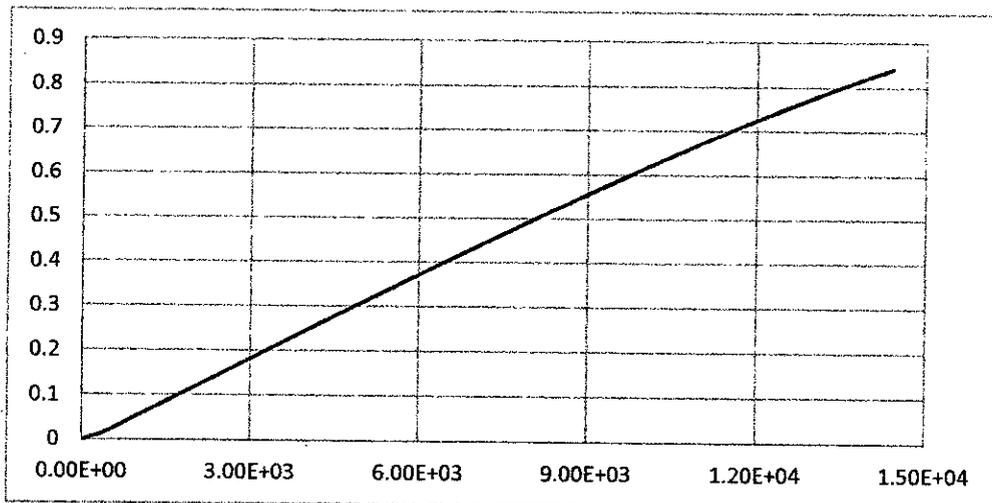


Figura 19. Conversión del ácido acético del sistema de esterificación del ácido acético con metanol vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_1.pol*

Handwritten signature

6.4 Respecto al modelamiento de la destilación reactiva con separación parcial de todos los componentes

En este caso la operación prosigue del siguiente modo: Se carga el ácido acético y se añade continuamente un flujo de metanol; debido a la temperatura de trabajo, se considera que todos los componentes de sistema se evaporan parcialmente en función a su presión de vapor; se trata de obtener la composición tanto en la fase líquida como en la fase vapor.

En el Figura 20 se muestra la evolución temporal del número de moles de ácido acético y metanol; el número de moles de ácido acético disminuye paulatinamente y el número de moles de metanol se mantiene bajo; esto debido a la evaporación parcial de todos los componentes.

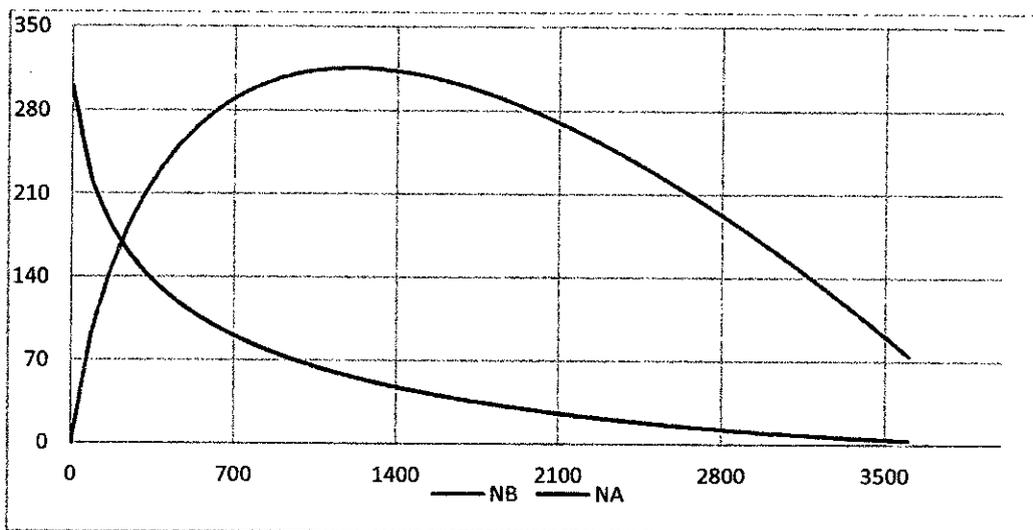


Figura 20. Número de moles de ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

La Figura 21 se muestra el número de moles de acetato de metilo y agua; esta es una figura complementaria que deben ser analizados en forma conjunta con la Figura 20, ya que debido a la diferencia de escalas han sido separados convenientemente.

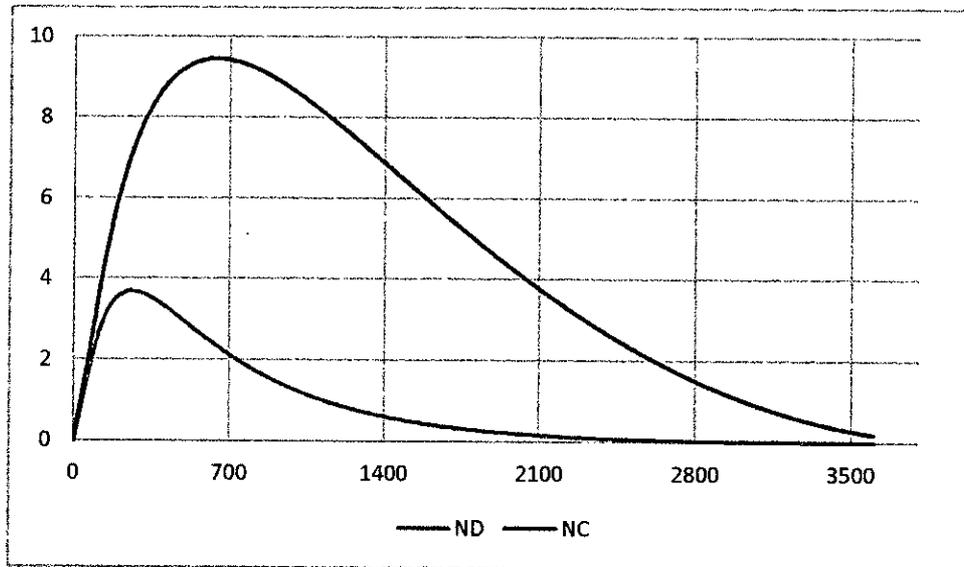


Figura 21. Número de moles de acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

La Figura 22 permite visualizar la evolución temporal de la conversión del ácido acético en producto, donde se observa que dicho valor alcanza un nivel cercano a la unidad; esto implica que con un buen manejo de un sistema semicontinuo, se puede lograr mejorar la conversión, cuyo valor de equilibrio en un reactor batch es de 0.6.

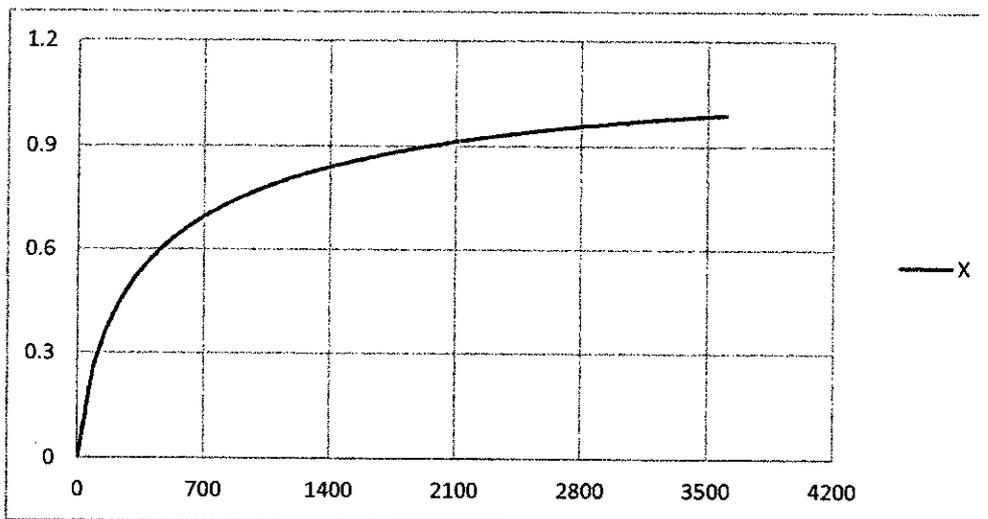


Figura 22. Conversión del ácido acético en el proceso de esterificación del ácido acético con metanol a 325 k.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

AS

En la Figura 23 se representa la concentración del ácido acético y metanol del proceso de esterificación del ácido acético con metanol, donde se observa una disminución rápida del ácido acético y un incremento en la concentración de metanol; sin embargo, los niveles de este último se mantienen bajos, pues conforme va entrando al reactor, este va reaccionando con el ácido acético

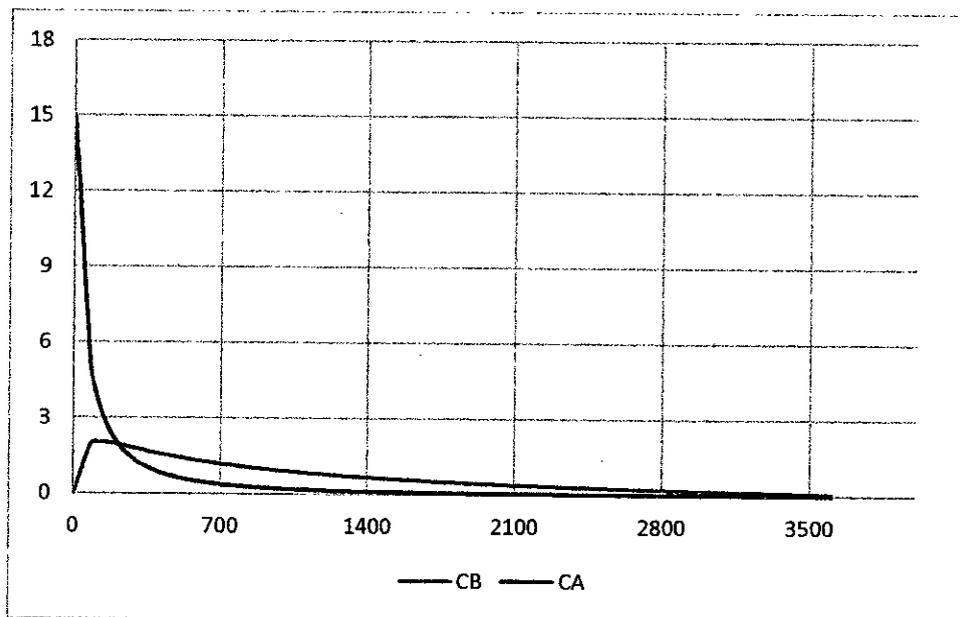


Figura 23. Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

En la Figura 24 es complementaria a la figura anterior, puesto que, debido a la diferencia de escalas, no puede ser representado en una sola figura, se ha separado convenientemente para una mejor visualización. Se observa además que la concentración de los productos (acetato de metilo y agua) incrementa rápidamente su concentración hasta cierto nivel, luego dicho valor disminuye rápidamente.

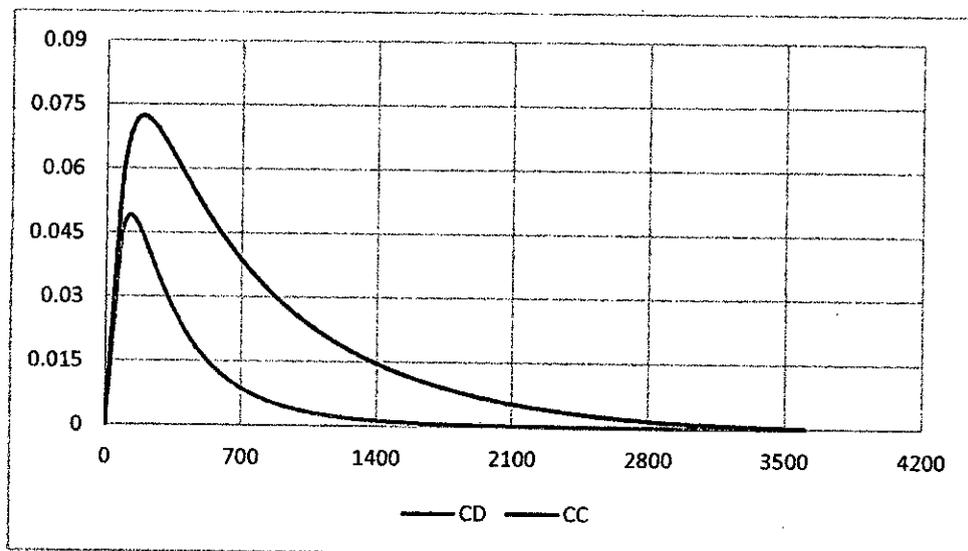


Figura 24. Concentración del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

La Figura 25 muestra la fracción molar de los reactantes del proceso de esterificación del ácido acético con metanol; la fracción molar del metanol tiende a incrementarse y del ácido acético tiende a disminuir; esto se debe precisamente a que la cantidad de ácido acético al inicio, es un valor fijo, mientras que el metanol se introduce en forma constante

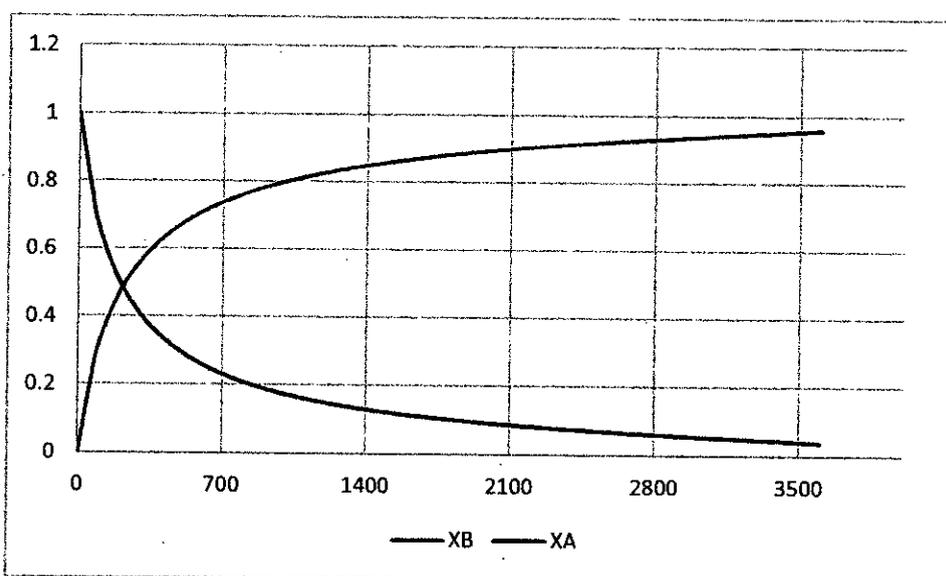


Figura 25. Fracción molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

[Handwritten signature]

La Figura 26 es complementaria a la figura anterior; ambas figuras constituyen una sola unidad; sin embargo, debido al tamaño de escala se ha separado convenientemente para su mejor visualización; por otro lado, la tasa de desaparición de acetato de metilo es mucho mayor que la del agua debido a la marcada diferencia de volatilidades.

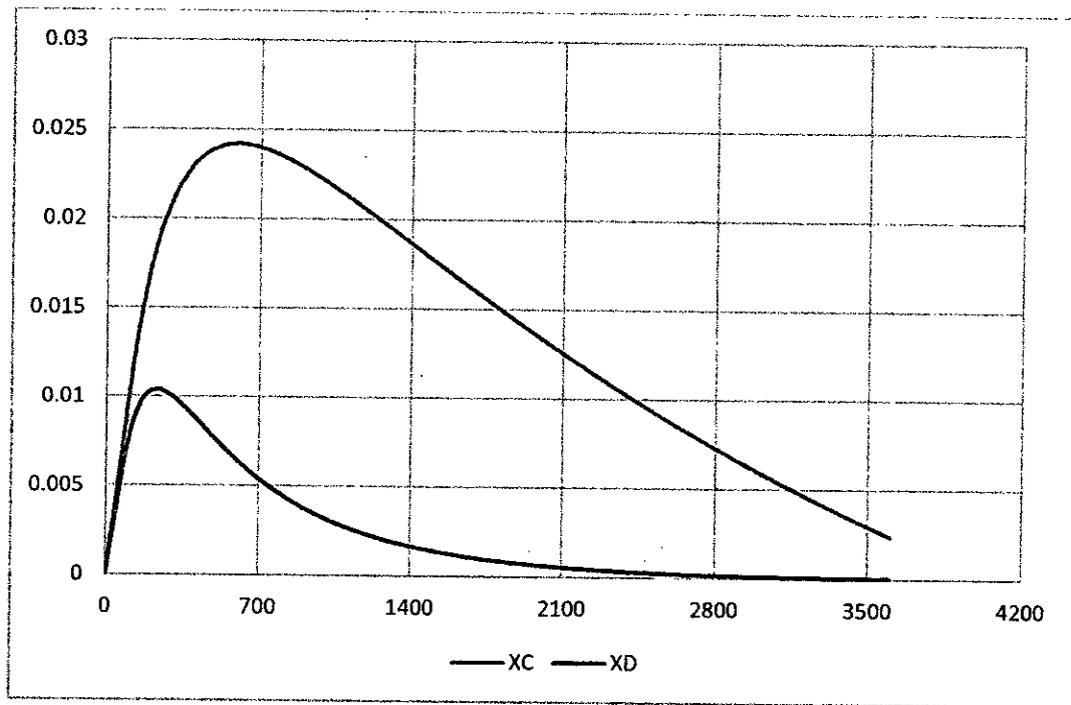


Figura 26. Fracción molar en la fase líquida del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 K vs tiempo

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

La Figura 27 se observa las curvas de flujo molar del ácido acético y metanol a la salida del reactor; dicho flujo referido al ácido acético disminuye rápidamente, mientras que la del metanol va en aumento, pues este componente ingresa continuamente al reactor.

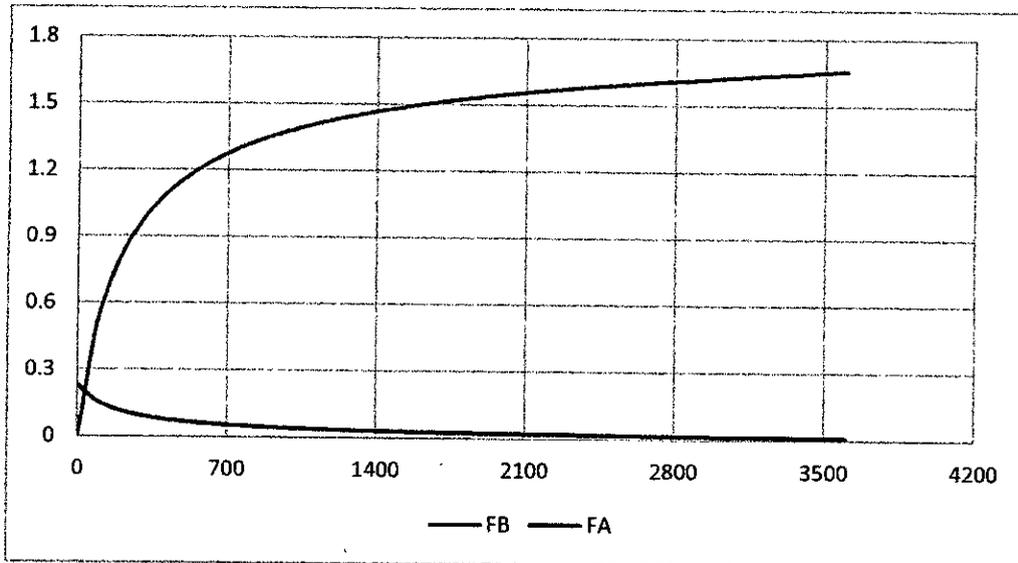


Figura 27. Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

La Figura 28 es complementaria a la figura anterior; ambos flujos luego de un ligero incremento, tienden a disminuir rápidamente, pues se debe tener en cuenta que hay otro flujo en estado líquido que sale del reactor.

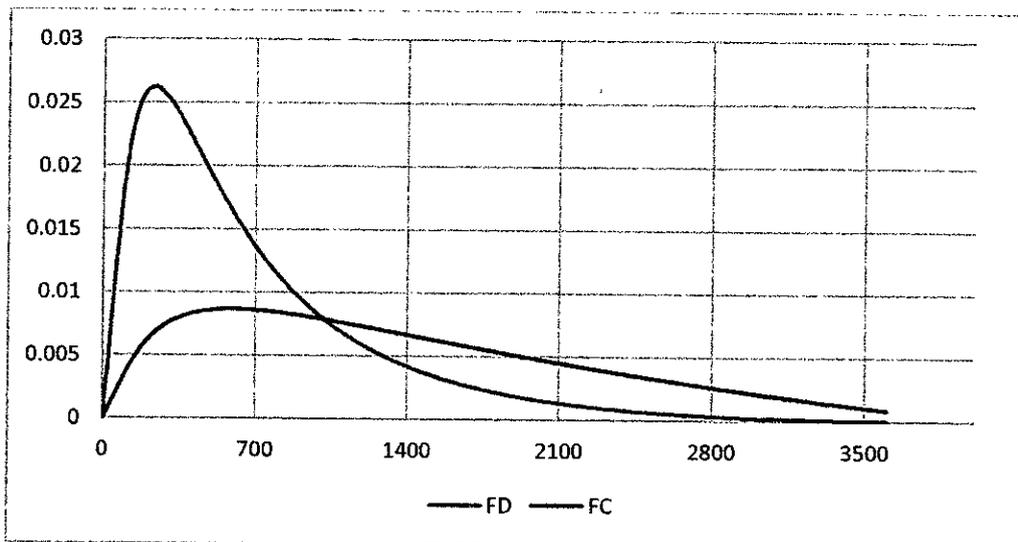


Figura 28. Flujo molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

En las figuras 29 y 30 se observa el perfil de flujo molar del ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua del proceso de esterificación correspondiente; dichos flujos molares, tienden a disminuir rápidamente como consecuencia de las reacciones químicas y la evaporación de una parte importante de reactantes y productos.

En la Figura 30 se producen flujos máximos de agua y acetato de metilo, disminuyendo rápidamente hasta llegar a un mínimo, debido a que la tasa de entrada de los flujos es menor que la tasa de salida; sin embargo, es posible modificar esta tendencia modificando las condiciones respectivas.

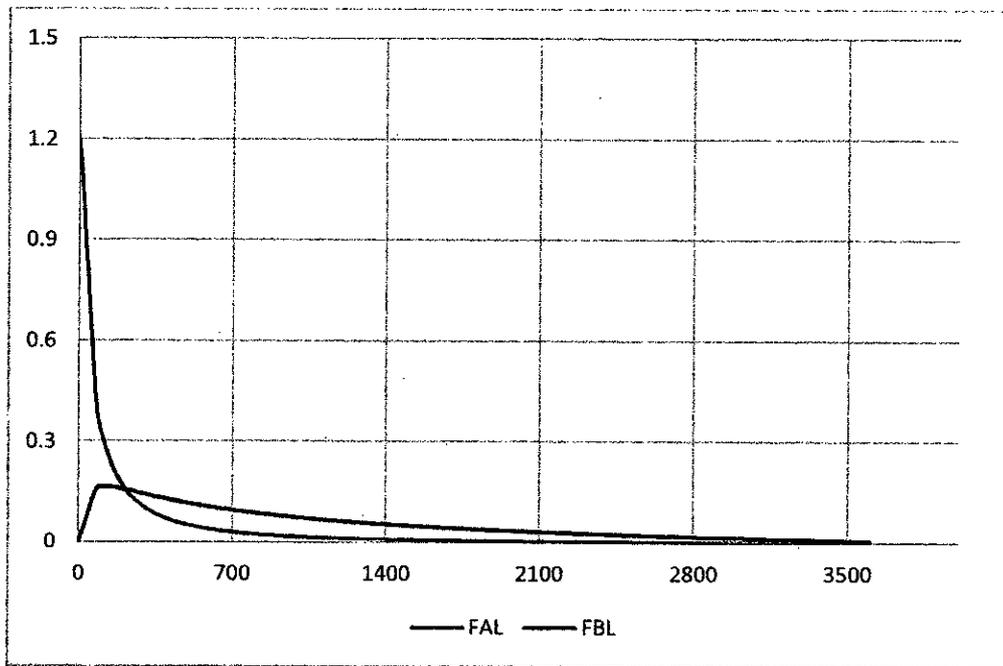


Figura 29. Flujo molar en la fase líquida del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

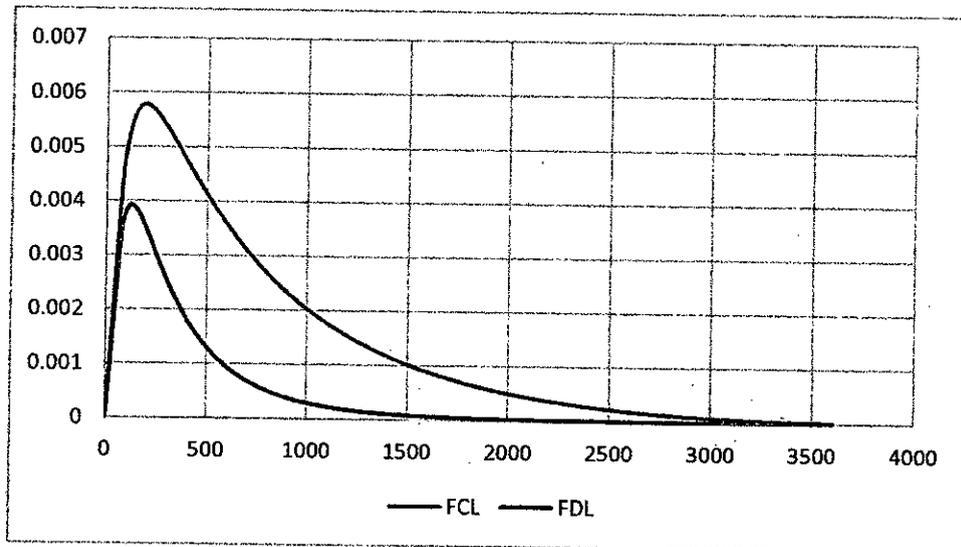


Figura 30. Flujo molar en la fase liquida del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

En las Figuras 31 y 32 se observa que el componente mayoritario es el metanol, cuya fracción molar se incrementa rápidamente en los primeros 10 minutos, luego del cual ya no se observa variación apreciable, pues las cantidades presentes de los otros componentes se hacen despreciables conforme transcurre el tiempo.

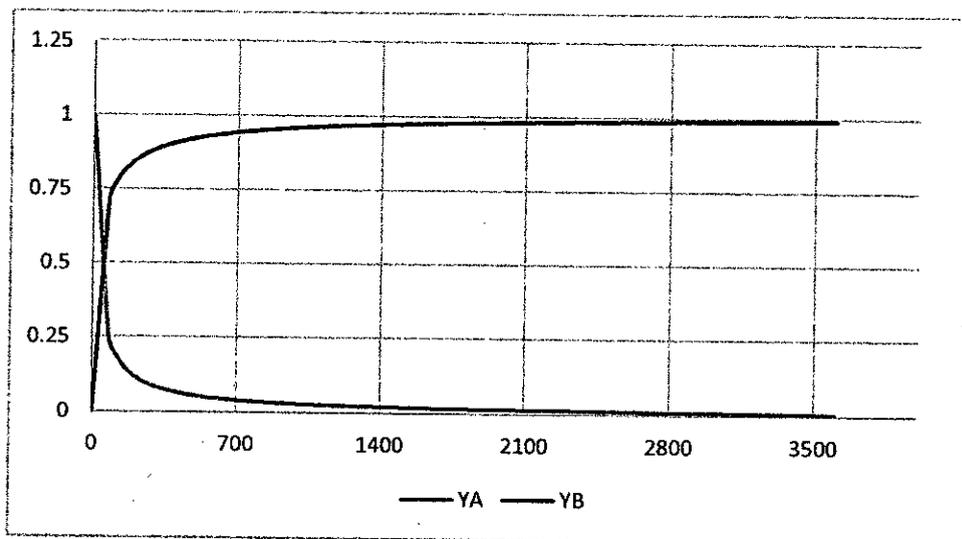


Figura 31. Fracción molar en la fase vapor del ácido acético y metanol en el reactor a 325 k vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

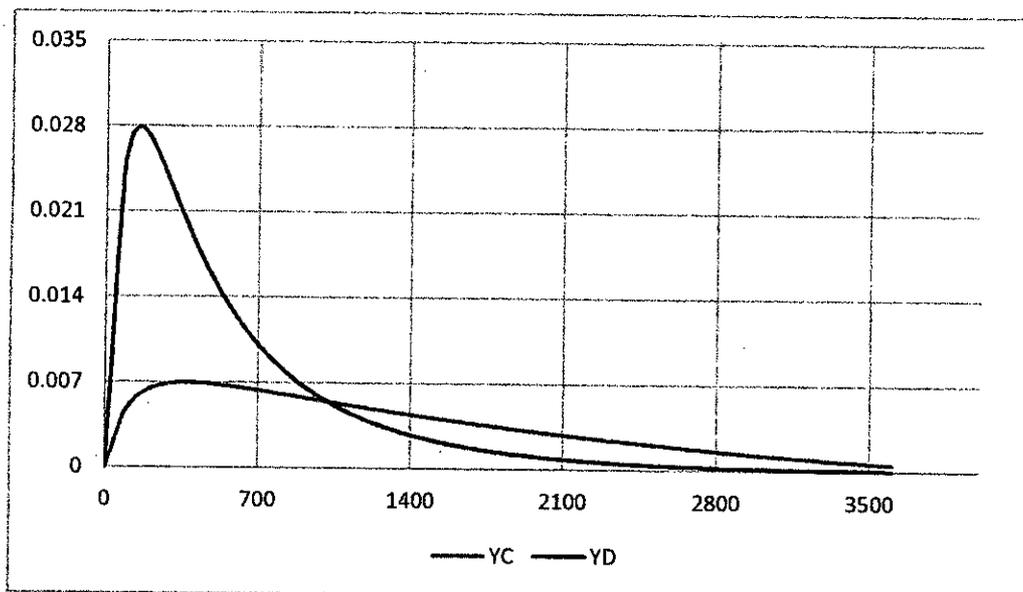


Figura 32. Fracción molar en la fase vapor del acetato de metilo y agua en el reactor a 325 k vs tiempo.

Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *dest_react_2.pol*

6.5 Respecto a la dinámica de una configuración compleja de la producción de acetato de metilo en condiciones no isotérmicas.

En esta parte del trabajo, se analiza el proceso de esterificación del ácido acético con metanol desde el punto de vista dinámico, lo cual permite hacer un análisis completo del reactor semicontinuo. Los depósitos de los reactantes y productos tienen una geometría tal que el flujo de alimentación es variable, haciendo que la concentración de reactantes y productos varíen con el tiempo y el volumen.

En la Figura 33 se observa la variación temporal en cada uno de los tanques cilíndrico, cónico y esférico, en el cual se observa que luego de cierta inestabilidad de la temperatura en el tanque de mezcla, esta se logra estabilizar en alrededor de 55°C, que corresponde a la temperatura de operación de este sistema

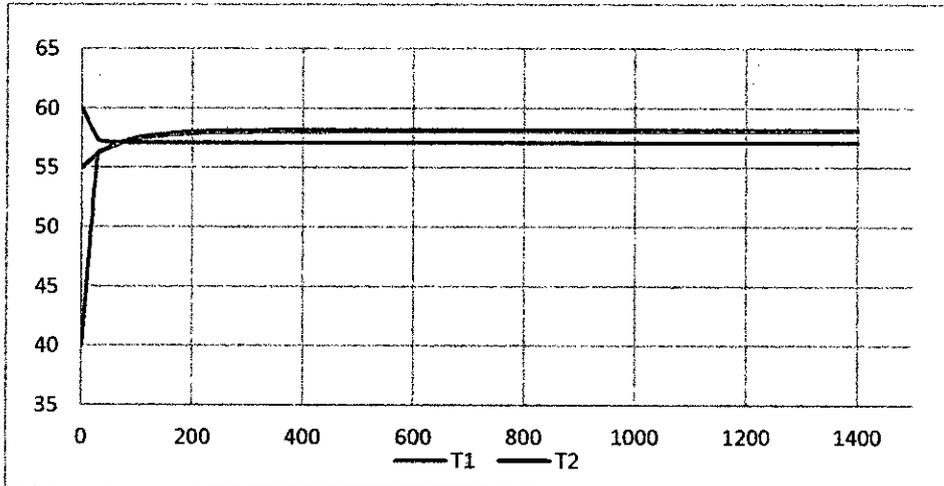


Figura 33. Temperatura en cada uno de los tanques vs tiempo
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *sist_compl.pol*

En la Figura 34 se observa que el fluido del tanque cónico mantiene su nivel constante pues se ha logrado calibrar el programa de tal modo que los flujos de entrada y salida en este tanque son exactamente iguales; por otro lado en el tanque cilíndrico hay un incremento permanente de fluido en este caso de metano; sin embargo, la altura en el reactor se mantiene constante.

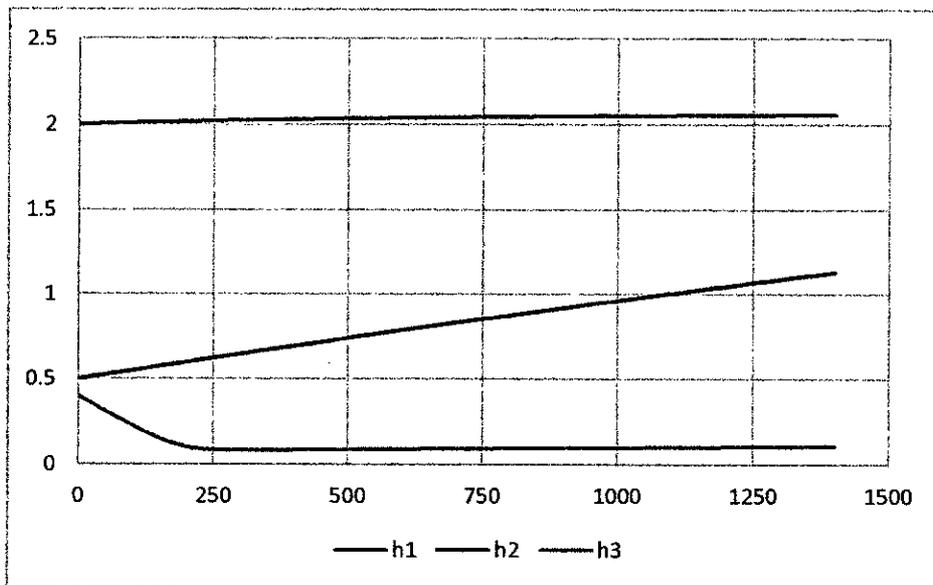


Figura 34. Variación de la altura de fluido en cada uno de los tanques vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *sist_compl.pol*

QA

En la Figura 35 muestra los perfiles temporales de concentración de cada uno de los componentes del proceso de esterificación del ácido acético con metanol; los niveles de concentración se mantienen relativamente elevados; sin embargo, los niveles de concentración de acetato de metilo y agua, se mantienen en niveles bajos.

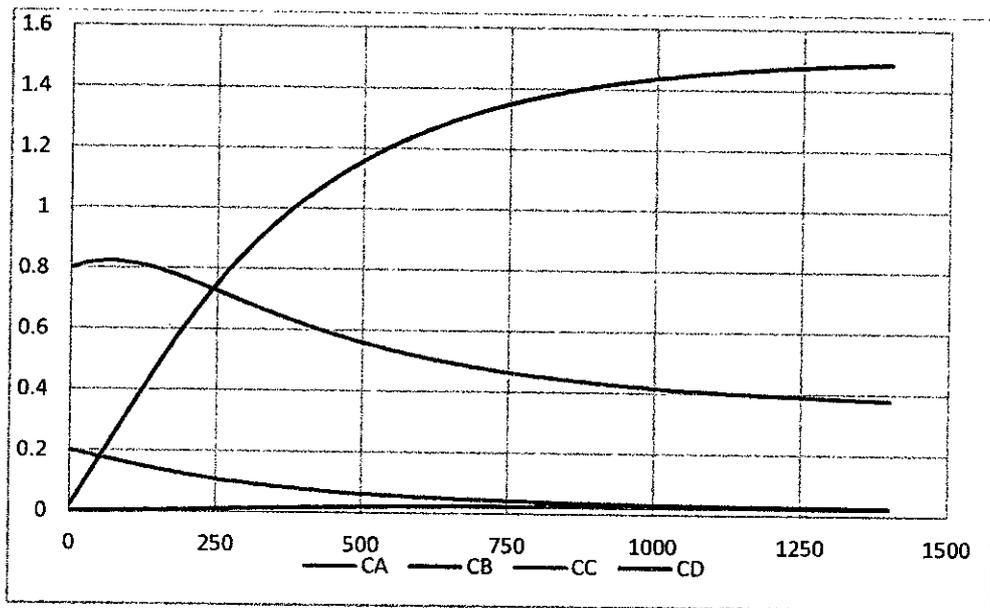


Figura 35. Concentración de los reactantes y productos en el reactor vs tiempo.
Fuente: Elaborado con los datos obtenidos del programa *sist_compl.pol*

En la Figura 36 se muestra el flujo molar de reactantes y productos del proceso de esterificación del ácido acético con metanol. Los flujos molares de los reactantes son más altos que los flujos molares de los productos; esto debido a que el tiempo de residencia en el reactor es muy pequeño lo que impide que se llegue a condiciones cercanas al equilibrio.

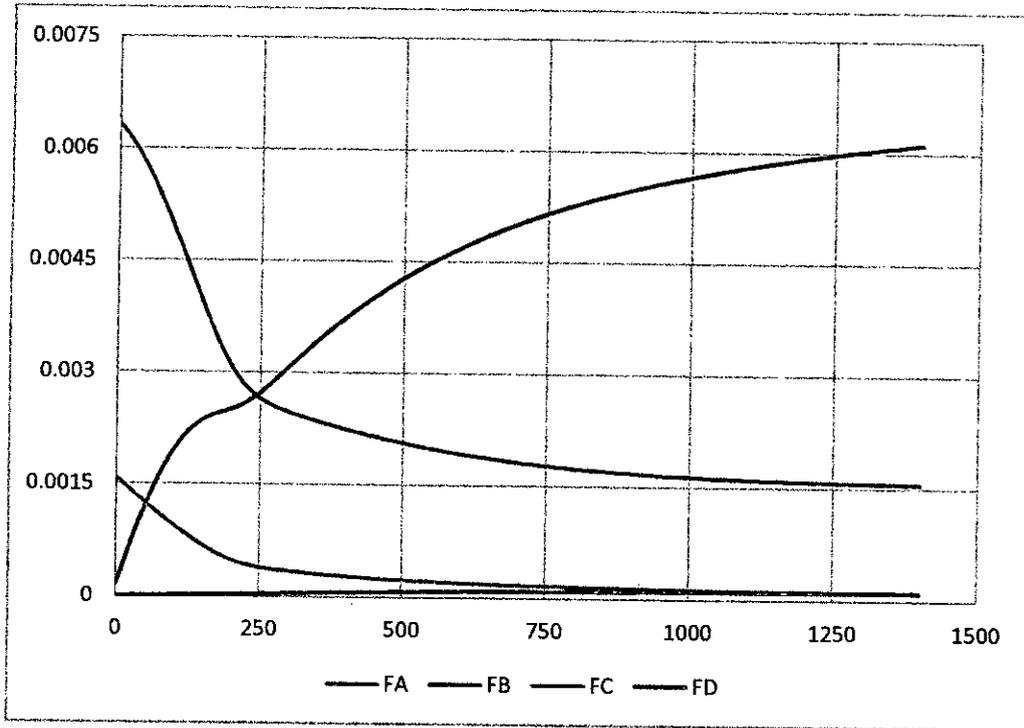


Figura 36. Flujo molar de los reactantes y productos a la salida del reactor vs tiempo
Fuente: elaborado con los datos obtenidos del programa *sist_compl.pol*

VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Contrastación de la hipótesis con los resultados

Se ha demostrado, que es posible modelar la operación de un reactor semicontinuo, bajo diversas condiciones de flujo, condiciones de temperatura y modos de operación. Los diversos modos de operación desarrollados en el presente trabajo se han aplicado al proceso de esterificación del ácido acético con metanol para producir acetato de metilo y agua.

Una de las formas de operación es el sistema batch, un caso particular del sistema semicontinuo; esta operación permite obtener tanto la constante específica de velocidad de reacción, así como la constante de equilibrio a diversas condiciones de temperatura; estos datos son usados para el modelamiento de este sistema bajo otras condiciones de operación. Las curvas de concentración y moles de cada componente obtenido en las Figura 4 y 6 permiten visualizar el momento cuando la reacción ha llegado a su compleción.

El otro modo de operación ensayado es el proceso en el cual se carga el ácido acético y se añade permanentemente el metanol, es otra de las formas de operación; se trata de un proceso donde se agrega metanol a una determinada cantidad de ácido acético, hasta más o menos equilibrar las moles respectivas; la Figura 11 muestra que la cantidad de ácido acético disminuye y la cantidad de los otros componentes aumenta; se ejecuta el programa de tal manera que en un determinado tiempo las moles de los cuatro componentes se equilibran.

Un tercer modo de operación es el de la destilación reactiva, considerando que solo el componente más volátil pasa a la fase vapor, mientras que los otros componentes permanecen en la fase líquida; en este caso el acetato de metilo es el componente que se evapora y posteriormente se recoge como producto.

El cuarto modo de operación es la de la destilación reactiva, considerando que los cuatro componentes se evaporan; sin embargo, se debe considerar que la

tasa de evaporación es función de las presiones de vapor a cada temperatura de trabajo propuesta.

Finalmente, con los datos de la constante de equilibrio y velocidad específica de reacción, se ha propuesto el proceso de esterificación en un sistema complejo, buscando en este caso relacionar los balances de materia total, balance de materia por componente y el balance de energía; no es objetivo en este último caso obtener una conversión elevada sino más bien tratar de lograr el régimen estable del sistema complejo propuesto. En todos los casos los modelos matemáticos, resultado del modelamiento del proceso de esterificación operando en condiciones diferentes, resultan ser un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias los cuales han sido resueltos con la ayuda del software polymath. Dichos programas se encuentran en los anexos respectivos.

7.2 Contrastación de resultados con otros estudios similares

La contrastación de las hipótesis generales, así como las específicas se realiza mediante el estudio de un caso específico; en este caso, la esterificación del ácido acético con metanol, produciendo acetato de metilo y agua.

Según (Fogler, 2001), la conversión de equilibrio de este sistema es de alrededor de 0.6, usando un catalizador ácido sulfúrico concentrado; el modelamiento de este proceso de esterificación en un reactor batch, según el modelamiento realizado en este trabajo y el dato experimental obtenido la conversión de equilibrio esta alrededor de 0.6.

Para temperaturas comprendidas para valores entre 317°C y 327°C, las condiciones finales de equilibrio, son esencialmente las mismas, tal como se indica la Figura 6. (Mallaiah, 2017), ha estudiado el proceso de esterificación de ácido acético con metanol usando dos tipos de catalizador por separado; el Indion-190 and Amberlyst-16wet. Ha utilizado diversas cantidades de catalizador y condiciones de temperatura entre 323 K y 353 K, obteniendo valores de

conversión de aproximadamente 0.7; este valor ligeramente superior se justifica, pues los rangos de temperatura son mayores al usado en nuestro modelamiento, y puesto que, la constante de velocidad de reacción depende de la temperatura, es compatible con el ligero aumento de la conversión. Por otro lado, es necesario indicar que las condiciones finales de equilibrio no dependen del uso de catalizador, con el uso de esta sustancia solo se debe lograr acelerar el proceso; sin embargo, en este caso se ha logrado el equilibrio entre 4 y 8 horas, mientras que con nuestro modelo que utiliza catalizador amberlyte IR 120, se ha logrado el equilibrio en alrededor de 2.5 horas.

(Lux, 2015), ha obtenido valores medios de conversión usando catalizador amberlyte IR15 con temperaturas comprendidas entre 303 K y 313 K; este valor está por debajo del valor obtenido con nuestro modelo que utiliza el amberlyte IR 120.

En la literatura se encuentra escasa referencia sobre destilación reactiva; sin embargo, se ha podido formular el modelo matemático respectivo, el cual ha sido resuelto considerando dos casos: uno con evaporación solo del acetato de metilo y el otro caso con evaporación de los cuatro componentes, cuya tasa de evaporación es proporcional a sus presiones de vapor, el planteamiento del modelo ha sido adaptado de la propuesta de (Fogler, 2001), desarrollado parcialmente para la destilación reactiva del acetato de etilo.

Finalmente, en la literatura no se encuentran propuestas de modos de operación de reactores semicontinuo de flujo variable y temperatura variable, por lo que esta parte del trabajo total, es una propuesta inédita, en consecuencia, no hay como hacer la contrastación; sin embargo, está fundamentada en el uso de la constante de equilibrio y constante de velocidad de reacción probada anteriormente y el planteamiento de los balances de materia y energía de sistemas semicontinuo.



VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 Conclusiones

- a) Existen múltiples casos de operar un reactor semicontinuo, donde el reactor batch y el reactor CSTR (continuous stirred reactor tank) son solo dos casos particulares de muchos otros que podrían ser implementados según las necesidades.
- b) Un caso particular de aplicación de los procesos semicontinuo, es la destilación reactiva que tiene aplicación práctica en la fabricación de esteres usados en diversas industrias. La implementación a nivel de laboratorio y/o industrial es bastante sencilla; las condiciones óptimas pueden ser obtenidas previamente mediante un modelamiento y simulación del proceso
- c) El planteamiento y la resolución de los modelos, requiere un amplio conocimiento de fenómenos de transporte, termodinámica, matemática aplicada y herramientas computacionales, que en conjunto permite obtener resultados satisfactorios para su aplicación práctica.
- d) Se ha logrado proponer un modelo complejo del proceso de esterificación del ácido acético con metanol, con la finalidad de estudiar la dinámica del proceso, los cuales se aplican en sistemas de automatización y control de procesos.

8.2 Recomendaciones

- a) Se ha demostrado desde el punto de vista de los modelos, es posible aplicar la destilación reactiva a sistemas en los cuales el punto de ebullición del producto deseado es más bajo que el de los demás componentes de la mezcla para separarlo como producto o que sea muy alto para separarlo como residuo, por tanto, se recomienda elaborar proyectos de tesis experimental y que este trabajo sirva de base para el manejo de las ecuaciones de conservación



IX. REFERENCIALES

- Aldás Arias, J. F., & Vivar Obregón, G. A. (2014). Diseño y construcción de un reactor semicontinuo para la obtención de acetato de sodio. Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba - Ecuador.
- Carrasco, L., (2018). Modelamiento de los fenómenos de transporte, 1a. Ed. Edit. Macro SRL, Lima, Perú.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, (1992), 73rd. Edition. Ed. David R. Lide. CRC Press. Boca Ratón, Florida.
- Cutlip, M., Shacham, M., (2008). Resolución de problemas en ingeniería química y bioquímica con polymath, excel y matlab., 2a ed., Edit. Limusa Wiley, México.
- Fogler, H. Scott. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3a ed. México: Pearson Educación, 2001.
- Grau, D., (1999). Estudio del comportamiento de reactores discontinuos y semicontinuo: modelización y comprobación experimental; Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España.
- Howard, Phillip H., and William M. Meylon. (1997). Handbook of physical properties of organic chemicals. CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Huss, S., Chen, F., Malone, F., Doherty, M., (2003). Reactive distillation for methyl acetate production. Computer and Chemical Engineering Vol 27, 1855-1866,
- Lux, S.; Winkler, T., Berger, G. and Siebenhofer, M. (2015), Graz University of Technology, Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology, NAWI Graz, Inffeldgasse 25C, 8010 Graz, Austria



Mallaiah, M. and Venkateswarlu, Ch. (2017). Kinetic behaviour of esterificación of acetic acid with methanol over solid acid catalysts, Austin Chemical Publishing, Raju Institute of Technology, Narsapur, Telangana, India.

Ovando Medina, V. M. (2007). Estudio teórico y experimental de la copolimerización de acetato de vinilo y acrilato de butilo en microemulsiones estabilizadas aniónica y estéricamente en procesos por lotes y semicontinuos. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Mexico.

Perry's Chemical Engineering Handbook (1984), 6th Edition. Ed. Robert H. Perry and Don Green. McGraw-Hill Inc. New York.

Rohde, C; Marr, R., (2004), Investigation of methyl acetate production by reactive extracción. Department of Chemical Engineering and Environmental Technology University of Technology Graz Inffeldgasse 25, A-8010 Graz, Austria.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1985). Ed. Wolfgang Gerhartz et. al. VCH Publishers. Deerfield Beach, Florida.

Xu, Z. P., and K. T. Chuang., (1996). Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Vol. 74 Aug: pp. 493-500.

Diseño de reactores: Recuperado <http://imidarraga.blogspot.pe/2010/10/caracteristicas-de-los-reactores-3315.html>

X. APÉNDICES

APÉNDICE N°1: Tablas

TABLA 2

MOLES DE CADA COMPONENTE VS TIEMPO DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	NA	NB	NC	ND
0	0.025	0.03	0.001	0
1450.754	0.017684	0.022684	0.008316	0.007316
2948.354	0.0138271	0.0188271	0.0121729	0.0111729
4330.754	0.0120047	0.0170047	0.0139953	0.0129953
5828.354	0.0109635	0.0159635	0.0150365	0.0140365
7210.754	0.0104533	0.0154533	0.0155467	0.0145467
8708.354	0.0101563	0.0151563	0.0158437	0.0148437
1.01E+04	0.0100092	0.0150092	0.0159908	0.0149908
1.16E+04	0.0099232	0.0149232	0.0160768	0.0150768
1.30E+04	0.0098804	0.0148804	0.0161196	0.0151196
1.44E+04	0.0098555	0.0148555	0.0161445	0.0151445

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 3

CONVERSIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO VS TIEMPO DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t(s)	X
0	0
1450.754	0.2926382
2948.354	0.4469153
4330.754	0.5198137
5828.354	0.5614585
7210.754	0.5818688
8708.354	0.593749
1.01E+04	0.5996314
1.16E+04	0.6030737
1.30E+04	0.6047832
1.44E+04	0.6057799

Fuente: Elaboración propia.



TABLA 4
FRACCIÓN MOLAR DE CADA COMPONENTE VS TIEMPO DEL SISTEMA
DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	YA	YB	YC	YD
0	0	0	0	0
1440.54	0.1937314	0.2162919	0.2402042	0.2652576
2938.14	0.3326023	0.3623288	0.3916566	0.4198709
4320.54	0.4200128	0.449243	0.4761104	0.4997615
5818.14	0.4861509	0.5115673	0.5329559	0.5496501
7200.54	0.5293631	0.5501497	0.5659529	0.5764616
8698.14	0.562912	0.578536	0.5887135	0.593579
1.01E+04	0.5852419	0.59642	0.6021347	0.6029007
1.16E+04	0.6028072	0.6097333	0.6114838	0.6088973
1.30E+04	0.6146114	0.6181895	0.617032	0.612178
1.44E+04	0.6239584	0.6245175	0.6209114	0.6142935

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 5
CONCENTRACIÓN DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES VS TIEMPO
DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	CA	CB	CC	CD
0	2.5	3	0.1	0
1450.754	1.747894	2.247894	0.8521057	0.7521057
2948.354	1.372614	1.872614	1.227386	1.127386
4330.754	1.195058	1.695058	1.404942	1.304942
5828.354	1.093558	1.593558	1.506442	1.406442
7210.754	1.043795	1.543795	1.556205	1.456205
8708.354	1.014824	1.514824	1.585176	1.485176
1.01E+04	1.000478	1.500478	1.599522	1.499522
1.16E+04	0.9920825	1.492083	1.607917	1.507917
1.30E+04	0.9879131	1.487913	1.612087	1.512087
1.44E+04	0.9855502	1.48555	1.61445	1.51445

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 6
FRACCIÓN MOLAR DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES VS TIEMPO
DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	YA	YB	YC	YD
0	0.4464286	0.5357143	0.0178571	0
1450.754	0.3157865	0.4050722	0.1484992	0.130642
2948.354	0.2469128	0.3361985	0.2173729	0.1995158
4330.754	0.2143689	0.3036546	0.2499168	0.2320597
5828.354	0.1957775	0.2850632	0.2685082	0.2506511
7095.554	0.1872339	0.2765196	0.2770519	0.2591947
8708.354	0.181362	0.2706478	0.2829237	0.2650665
1.01E+04	0.178736	0.2680217	0.2855497	0.2676926
1.16E+04	0.1771992	0.266485	0.2870865	0.2692293
1.30E+04	0.1764361	0.2657218	0.2878496	0.2699925
1.44E+04	0.1759911	0.2652768	0.2882946	0.2704375

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 7
FRACCIÓN EN PESO DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES VS TIEMPO
DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	WA	WB	WC	WD
0	60.53269	38.74092	0.7263923	0
1450.754	42.81851	29.29336	6.040645	21.84748
2948.354	33.4797	24.31266	8.842288	33.36535
4330.754	29.06697	21.9592	10.16611	38.80772
5828.354	26.5461	20.61474	10.92237	41.91679
7210.754	25.3106	19.95581	11.29302	43.44057
8708.354	24.59146	19.57227	11.50876	44.32751
1.01E+04	24.23539	19.38236	11.61558	44.76667
1.16E+04	24.02702	19.27123	11.67809	45.02366
1.30E+04	23.92354	19.21604	11.70914	45.15129
1.44E+04	23.8632	19.18386	11.72724	45.2257

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 8
PESO DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES VS TIEMPO DEL SISTEMA
DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

T (s)	mA	mB	mC	mD
0	1.50E+04	9600	180	0
1450.754	1.06E+04	7258.895	1496.872	5413.806
2948.354	8296.27	6024.677	2191.119	8267.934
4330.754	7202.794	5441.49	2519.162	9616.554
5828.354	6578.123	5108.332	2706.563	1.04E+04
7210.754	6271.968	4945.049	2798.41	1.08E+04
8708.354	6093.765	4850.008	2851.871	1.10E+04
1.01E+04	6005.529	4802.949	2878.341	1.11E+04
1.16E+04	5953.894	4775.41	2893.832	1.12E+04
1.30E+04	5928.253	4761.735	2901.524	1.12E+04
1.44E+04	5913.301	4753.761	2906.01	1.12E+04

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 9
MOLES DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES VS TIEMPO DEL SISTEMA
DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	NA	NB	NC	ND
0	300	0	0	10
1442.181	288.7118	18.99762	11.28819	21.28819
2939.781	272.5689	34.3043	27.43111	37.43111
4322.181	257.9554	48.72121	42.0446	52.0446
5819.781	242.9317	65.14709	57.06832	67.06832
7202.181	229.8839	81.12968	70.11613	80.11613
8699.781	216.6312	99.32665	83.36876	93.36876
1.01E+04	205.1826	116.9084	94.81738	104.8174
1.16E+04	193.5872	136.7626	106.4128	116.4128
1.30E+04	183.5877	155.7935	116.4123	126.4123
1.44E+04	173.8616	176.2616	126.1384	136.1384

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 10
CONCENTRACIÓN TRES COMPONENTES VS TIEMPO DEL SISTEMA DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	CB	CC	CD
0	0	0.4666667	0
1442.181	0.3744195	0.4211027	0.2175205
2939.781	0.4263912	0.4655254	0.3390587
4322.181	0.4507798	0.4820915	0.3883885
5819.781	0.4719202	0.4866201	0.4134524
7202.181	0.4895806	0.4843485	0.4234917
8699.781	0.5075877	0.4780696	0.4265954
1.01E+04	0.5234373	0.4702362	0.425175
1.16E+04	0.5398929	0.4604788	0.4207761
1.30E+04	0.5544772	0.4508033	0.4150277
1.44E+04	0.5696358	0.4399672	0.4076495

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 11
CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO VS TIEMPO DEL SISTEMA DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t(s)	CA
0	14
1442.181	5.889947
2939.781	3.454942
4322.181	2.422701
5819.781	1.781581
7202.181	1.402212
8699.781	1.11763
1.01E+04	0.9266623
1.16E+04	0.7703042
1.30E+04	0.65824
1.44E+04	0.5618796

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 12
FRACCIÓN MOLAR DE CADA COMPONENTE VS TIEMPO DEL SISTEMA DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL

t (s)	YA	YB	YC	YD
0	0.9677419	0	0.0322581	0
1442.181	0.8532458	0.0542402	0.061003	0.0315111
2939.781	0.7373032	0.0909942	0.0993456	0.072357
4322.181	0.6470957	0.1204019	0.1287651	0.1037373
5819.781	0.5649403	0.1496462	0.1543075	0.131106
7202.181	0.5008557	0.1748731	0.1730043	0.1512669
8699.781	0.4417714	0.2006369	0.1889691	0.1686226
9966.981	0.3987164	0.2213307	0.1996272	0.1803258
1.16E+04	0.351504	0.2463631	0.210125	0.1920079
1.30E+04	0.3166826	0.2667618	0.2168837	0.1996719
1.44E+04	0.283902	0.287821	0.2223031	0.2059739

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 13
NÚMERO DE MOLES DE TRES COMPONENTES DEL SISTEMA DE
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL VS TIEMPO

t (s)	NA	NB	NC
1.00E-08	300	0	0
1444.774	274.9411	3.836613	25.05887
2883.394	247.1751	4.843015	52.82486
4320.374	219.6671	6.074588	80.33289
5764.267	192.3338	7.61913	107.6662
7202.519	165.5265	9.576916	134.4735
8641.305	139.2945	12.12063	160.7055
1.01E+04	113.8374	15.50549	186.1626
1.15E+04	89.60945	20.08809	210.3906
1.30E+04	67.1605	26.38132	232.8395
1.44E+04	47.11155	35.11155	252.8885

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 14
 NÚMERO DE MOLES DE ACETATO DE METILO VS TIEMPO

t(s)	ND
1.00E-08	0
1444.774	0.0303508
2883.394	0.0302421
4320.374	0.0300773
5764.267	0.0298361
7202.519	0.0294809
8641.305	0.0289483
1.01E+04	0.0281379
1.15E+04	0.0269026
1.30E+04	0.0250388
1.44E+04	0.0223031

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 15
 CONCENTRACIÓN MOLAR DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE
 ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACETICO CON METANO VS TIEMPO

t (s)	CA	CB	CC	CD
1.00E-08	14.00005	0	0	0
1444.774	10.89594	0.1519523	0.9909217	0.0012026
2883.394	8.579609	0.1680093	1.831655	0.0010495
4320.374	6.78027	0.1873866	2.477588	0.0009282
5764.267	5.338496	0.2113468	2.986423	0.000828
7202.519	4.171941	0.2412199	3.387261	0.0007429
8641.305	3.211669	0.2792705	3.703272	0.0006673
1.01E+04	2.414881	0.3286854	3.946995	0.0005967
1.15E+04	1.757128	0.393593	4.123203	0.0005274
1.30E+04	1.221548	0.4794251	4.232509	0.0004553
1.44E+04	0.7962677	0.5930302	4.272211	0.0003769

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 16
FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LIQUIDA DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE ESTERIFICACION DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL VS TIEMPO

t(s)	XA	XB	XC	XD
1.00E-08	1	0	0	0
1444.774	0.9049771	0.0126206	0.0823024	9.99E-05
2883.394	0.8109024	0.0158794	0.173119	9.92E-05
4320.374	0.7177796	0.0198373	0.2622849	9.83E-05
5764.267	0.6253294	0.0247563	0.3498173	9.70E-05
7202.519	0.5347843	0.030921	0.4341994	9.52E-05
8641.305	0.4463826	0.0388152	0.5147094	9.27E-05
1.01E+04	0.3609063	0.0491223	0.5898821	8.92E-05
1.15E+04	0.2800449	0.0627295	0.6571416	8.41E-05
1.30E+04	0.205858	0.0807938	0.7132715	7.67E-05
1.44E+04	0.1406365	0.1047408	0.7545562	6.66E-05

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 17
CONVERSIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO DEL SISTEMA DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO CON METANOL VS TIEMPO

t (s)	XA
1.00E-08	0
1444.774	0.0833628
2883.394	0.1759301
4320.374	0.26762
5764.267	0.358733
7202.519	0.4480977
8641.305	0.5355464
1.01E+04	0.6204137
1.15E+04	0.7011856
1.30E+04	0.7760294
1.44E+04	0.8428981

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 18
NÚMERO DE MOLES DE ACIDO ACETICO Y METANOL EN EL REACTOR A
325 K vs TIEMPO

t (s)	NB	NA
0	0	300
330.3151	215.5529	141.2992
703.5488	290.8951	90.69799
1049.149	313.7765	65.20065
1423.549	312.5056	46.9952
1769.149	295.9862	34.91736
2137.872	266.865	25.12203
2492.951	230.194	17.75047
2854.434	185.7828	11.76143
3214.789	135.3575	6.980926
3571.642	79.76341	3.238658

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 19
NÚMERO DE MOLES DE ACETATO DE METILO Y AGUA EN EL REACTOR A
325 K VS TIEMPO

t (s)	ND	NC
0	0	0
330.3151	3.587366	8.072291
703.5488	2.110794	9.427474
1049.149	1.151015	8.447071
1423.549	0.5851879	6.766113
1769.149	0.3054837	5.164665
2137.872	0.1445768	3.619961
2492.951	0.0641008	2.373727
2854.434	0.0238411	1.376901
3214.789	0.0066004	0.6591459
3571.642	0.0009496	0.2108698

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 20
CONVERSIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO EN EL PROCESO DE ESTERIFICACION
DEL ACIDO ACETICO CON METANOL A 325 K

t (s)	x
0	0
330.3151	0.5290026
703.5488	0.6976734
1049.149	0.7826645
1423.549	0.8433493
1769.149	0.8836088
2137.872	0.9162599
2492.951	0.9408318
2854.434	0.9607952
3214.789	0.9767302
3571.642	0.9892045

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 21
CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO Y METANOL EN EL REACTOR A
325 K VS TIEMPO

t (s)	CB	CA
0	0	15
330.3151	1.728633	1.133154
703.5488	1.187849	0.3703588
1049.149	0.8815277	0.1831755
1423.549	0.6565319	0.0987305
1769.149	0.5045739	0.0595244
2137.872	0.3788335	0.0356625
2492.951	0.2814934	0.0217062
2854.434	0.1991265	0.0126062
3214.789	0.1291909	0.0066629
3571.642	0.0686883	0.002789

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 22
 CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO Y METANOL EN EL REACTOR A
 325 K VS TIEMPO

t (s)	CD	CC
0	0	0
330.3151	0.028769	0.064736
703.5488	0.0086193	0.0384964
1049.149	0.0032337	0.0237313
1423.549	0.0012294	0.0142147
1769.149	0.0005208	0.0088043
2137.872	0.0002052	0.0051388
2492.951	7.84E-05	0.0029027
2854.434	2.56E-05	0.0014758
3214.789	6.30E-06	0.0006291
3571.642	8.18E-07	0.0001816

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 23
 FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LIQUIDA DEL ACIDO ACÉTICO Y METANOL
 EN EL REACTOR A 325 K VS TIEMPO

t (s)	XB	XA
0	0	1
330.3151	0.5849281	0.383432
703.5488	0.7399438	0.2307066
1049.149	0.8075052	0.1677941
1423.549	0.8518572	0.1281039
1769.149	0.8799326	0.1038053
2137.872	0.9023283	0.084943
2492.951	0.9193701	0.0708935
2854.434	0.9338402	0.059119
3214.789	0.9465283	0.0488162
3571.642	0.9585348	0.0389197

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 24
FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA DEL ACETATO DE METILO Y
AGUA EN EL REACTOR A 325 K VS TIEMPO

t (s)	XC	XD
0	0	0
330.3151	0.0219051	0.0097347
703.5488	0.0239805	0.0053692
1049.149	0.0217386	0.0029621
1423.549	0.0184437	0.0015952
1769.149	0.0153539	0.0009082
2137.872	0.0122399	0.0004888
2492.951	0.0094804	0.000256
2854.434	0.006921	0.0001198
3214.789	0.0046093	4.62E-05
3571.642	0.0025341	1.14E-05

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 25
FLUJO MOLAR EN LA FASE VAPOR DEL ACETATO DE METILO Y AGUA
EN EL REACTOR A 325 K VS TIEMPO

t (s)	FB	FA
0	0	0.2293398
330.3151	1.01194	0.0879362
703.5488	1.280121	0.0529102
1049.149	1.397004	0.0384819
1423.549	1.473734	0.0293793
1769.149	1.522305	0.0238067
2137.872	1.56105	0.0194808
2492.951	1.590533	0.0162587
2854.434	1.615566	0.0135583
3214.789	1.637517	0.0111955
3571.642	1.658289	0.0089258

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 26
 FLUJO MOLAR EN LA FASE VAPOR DEL ACETATO DE METILO Y AGUA
 EN EL REACTOR A 325 K vs TIEMPO

t (s)	FD	FC
0	0	0
386.7488	0.0228785	0.0082372
732.3488	0.0128896	0.0085701
1106.749	0.0067878	0.0076334
1452.349	0.0038421	0.0065297
1826.749	0.0020852	0.0053336
2164.903	0.0011773	0.0043169
2539.46	0.0005903	0.0032812
2892.007	0.0002771	0.0023949
3242.133	0.0001069	0.0015955
3600	2.48E-05	0.0008537

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 27
 FLUJO MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA DEL ÁCIDO ACÉTICO Y METANOL
 EN EL REACTOR A 325 K vs TIEMPO

t (s)	FAL	FBL
0	1.2	0
330.3151	0.0906523	0.1382907
703.5488	0.0296287	0.095028
1049.149	0.014654	0.0705222
1423.549	0.0078984	0.0525226
1769.149	0.0047619	0.0403659
2137.872	0.002853	0.0303067
2492.951	0.0017365	0.0225195
2854.434	0.0010085	0.0159301
3214.789	0.000533	0.0103353
3571.642	0.0002231	0.0054951

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 28
 FLUJO MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA DEL ACETATO DE METILO Y AGUA
 EN EL REACTOR A 325 K vs TIEMPO

t (s)	FCL	FDL
0	0	0
330.3151	0.0051789	0.0023015
703.5488	0.0030797	0.0006895
1049.149	0.0018985	0.0002587
1423.549	0.0011372	9.84E-05
1769.149	0.0007043	4.17E-05
2137.872	0.0004111	1.64E-05
2492.951	0.0002322	6.27E-06
2854.434	0.0001181	2.04E-06
3214.789	5.03E-05	5.04E-07
3571.642	1.45E-05	6.54E-08

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 29
 FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE VAPOR DEL ÁCIDO ACÉTICO Y METANOL
 EN EL REACTOR A 325 K VS TIEMPO

t (s)	YA	YB
0	1	0
330.3151	0.0776605	0.8936904
703.5488	0.0390425	0.9446019
1049.149	0.0265251	0.9629399
1423.549	0.0194081	0.9735565
1769.149	0.0153204	0.979656
2137.872	0.0122817	0.9841692
2492.951	0.0100933	0.9873921
2854.434	0.0083082	0.9899834
3571.642	0.0053507	0.9940865

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 30
FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE VAPOR DEL ACETATO DE METILO Y AGUA
EN EL REACTOR A 325 K vs TIEMPO

t (s)	YC	YD
0	0	0
330.3151	0.006947	0.021702
703.5488	0.0063544	0.0100012
1049.149	0.0053809	0.0051541
1423.549	0.0043753	0.0026601
1769.149	0.0035482	0.0014753
2137.872	0.0027711	0.000778
2492.951	0.0021135	0.0004012
2854.434	0.001523	0.0001854
3214.789	0.0010029	7.06E-05
3571.642	0.0005455	1.73E-05

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 31
TEMPERATURA EN CADA UNO DE LOS TANQUES VS TIEMPO

t (s)	T1	T2	T3
0	60	55	40
140.749	57.12106	57.79754	57.67884
280.7369	57.12099	58.11537	57.99148
420.7001	57.12099	58.16206	58.04652
560.0957	57.12099	58.17034	58.06331
700.009	57.12099	58.17207	58.07248
840.5929	57.12099	58.17247	58.07931
980.2164	57.12099	58.17258	58.08493
1120.336	57.12099	58.17261	58.08978
1260.017	57.12099	58.17262	58.09403
1400	57.12099	58.17262	58.09781

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 32
 VARIACIÓN DE LA ALTURA DE FLUIDO EN CADA UNO DE LOS TANQUES
 VS TIEMPO

t (s)	h1	h2	h3
0	2	0.5	0.4
140.749	2.012933	0.5703854	0.164994
294.1715	2.024101	0.6450221	0.0822882
420.7001	2.03151	0.7050673	0.0849057
560.0957	2.038178	0.7697526	0.0886076
700.009	2.043606	0.8332297	0.0921533
840.5929	2.048035	0.8956371	0.0955568
980.2164	2.051616	0.9563312	0.0987968
1120.336	2.054548	1.016019	0.1019225
1260.017	2.056934	1.07436	0.1049252
1400	2.058889	1.131721	0.1078314

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 33
 CONCENTRACIÓN DE LOS REACTANTES Y PRODUCTOS EN EL REACTOR
 VS TIEMPO

t (s)	CA	CB	CC	CD
0	0.8	0.02	0.2	0
140.749	0.8021073	0.457242	0.1428403	0.00335
280.7369	0.7028366	0.8198607	0.0997713	0.0102535
420.7001	0.6048686	1.06262	0.0730406	0.0166291
560.0957	0.531145	1.220513	0.0562568	0.020977
700.009	0.479304	1.323641	0.0452802	0.0234446
840.5929	0.4436513	1.390698	0.0379346	0.0245595
980.2164	0.4193089	1.433635	0.0329855	0.0248264
1120.336	0.4021512	1.461302	0.0295558	0.0246218
1260.017	0.3897416	1.478878	0.0271486	0.0241796
1400	0.3803438	1.489965	0.0254078	0.0236341

Fuente: Elaboración propia.

TABLA 34
 FLUJO MOLAR DE LOS REACTANTES Y PRODUCTOS A LA SALIDA DEL
 REACTOR VS TIEMPO

t (s)	FA	FB	FC	FD
0	0.0063335	0.0001583	0.0015834	0
140.749	0.0040887	0.002322	0.0007289	1.70E-05
280.7369	0.0025284	0.0029447	0.0003591	3.68E-05
420.7001	0.002207	0.0038737	0.0002666	6.06E-05
560.0957	0.0019796	0.0045463	0.0002097	7.81E-05
700.009	0.0018216	0.0050288	0.0001721	8.91E-05
840.5929	0.0017169	0.0053806	0.0001468	9.50E-05
980.2164	0.0016499	0.0056402	0.0001298	9.77E-05
1120.336	0.0016072	0.0058394	0.0001181	9.84E-05
1260.017	0.0015803	0.0059962	0.0001101	9.80E-05
1400	0.0015634	0.0061245	0.0001044	9.72E-05

Fuente: Elaboración propia.

APÉNDICE N°2: PROGRAMAS

2.1 PROGRAMA REACTOR BATCH

Modelamiento del reactor batch

$$d(CA)/d(t) = rA$$

$$d(CB)/d(t) = rB$$

$$d(CC)/d(t) = rC$$

$$d(CD)/d(t) = rD$$

$$k = (8.88 * 1E8) * \exp(-7032.1 / T) / 60 / 60 \text{ \# Constante de velocidad de reacción}$$

$$K = 5.2 * \exp((-8000 / 1.978) * ((1 / 298) - (1 / T))) \text{ \# Constante de equilibrio}$$

$$rA = -k * ((CA * CB) - ((CC * CD) / K)) \text{ \# Velocidad de reacción referido al ácido acético}$$

$$rB = rA$$

$$rC = -rA$$

$$rD = -rA$$

$$V = 100$$

$$T = 320$$

$$CD(0) = 0$$

$$CC(0) = 0.1$$

$$CB(0) = 3$$

$$CA(0) = 2.5$$

$$CA0 = 2.5$$

$$X = (CA0 - CA) / CA0$$

$$NA = CA / V$$

$$NB = CB / V$$

$$NC = CC / V$$

$$ND = CD / V$$

$$YA = NA / NT$$

$$YB = NB / NT$$

$$YC = NC / NT$$

$$YD = ND / NT$$

$$NT = NA + NB + NC + ND$$

$$mA = CA * V * 60$$

$$mB = CB * V * 32$$

$$mC = CC * V * 18$$

$$mD = CD * V * 74$$

$$mT = mA + mB + mC + mD$$

$$WA = (mA/mT) * 100$$

$$WB = (mB/mT) * 100$$

$$WC = (mC/mT) * 100$$

$$WD = (mD/mT) * 100$$

$$t(0) = 0$$

$$t(f) = 14400$$

2.2.- PROGRAMA REACTOR SEMICONTINUO

Reactor semicontinuo

$$d(NA)/d(t) = rA * V$$

$$d(NB)/d(t) = rB * V + FBE$$

$$d(ND)/d(t) = rD * V$$

$$d(NC)/d(t) = rC * V$$

$$d(V)/d(t) = V1p$$

$$V(0) = 21.42857$$

$$V0_1 = NA0 * 60 / 840$$

$$NA0 = 300$$

$$k = (8.88 * 1E8) * \exp(-7032.1 / T) / 60 / 60 \text{ \# Constante de velocidad de reacción}$$

$$K = 5.2 * \exp((-8000 / 1.978) * ((1 / 298) - (1 / T))) \text{ \# Constante de equilibrio}$$

$$rA = -k * ((CA * CB) - ((CC * CD) / K)) \text{ \# Velocidad de reacción referido al ácido acético}$$

$$rB = rA$$

$$rC = -rA$$

$$rD = -rA$$

$$FBE = CBE * V1p$$

$$CBE = 1.05$$

$$V1p = 0.02$$

$$CA = NA / V$$

$$CB = NB / V$$

$$CC = NC / V$$

$$CD = ND / V$$

$$NT = NA + NB + NC + ND$$

$$YA = NA / NT$$

$$YB = NB / NT$$

$$YC = NC / NT$$

$$YD = ND / NT$$

$$X = (NA0 - NA) / NA0$$

$$T = 325$$

$$NB(0) = 0$$

$$NA(0) = 300$$

$$NC(0) = 10$$

$$ND(0) = 0$$

$$t(0) = 0$$

$$t(f) = 14400$$

2.3.- DESTILACIÓN REACTIVA CON SEPARACIÓN PARCIAL DEL ACETATO DE METILO

DESTILACIÓN REACTIVA CON SEPARACIÓN DEL ACETATO DE METILO

$$d(N_{meoh})/d(t) = r_{meoh} * V + F_{meoho}$$

$$d(V)/d(t) = v_o - F_{meac} * 74 / 943.4$$

$$d(N_{hac})/d(t) = r_{hac} * V$$

$$d(N_{meac})/d(t) = r_{meac} * V - F_{meac}$$

$$d(N_{h2o})/d(t) = r_{h2o} * V$$

$$r_{meoh} = r_{hac}$$

$$r_{meac} = -r_{hac}$$

$$r_{h2o} = -r_{hac}$$

$$F_{meoho} = 0.02$$

$$C_{meoh} = N_{meoh} / V$$

$$C_{hac} = N_{hac} / V$$

$$C_{meac} = N_{meac} / V$$

$$C_{h2o} = N_{h2o} / V$$

$$T = 350$$

$$C_{meoho} = 5$$

$$NT = (N_{meoh} + N_{hac} + N_{meac} + N_{h2o})$$

$$X_{meac} = N_{meac} / NT$$

$$X_{meoh} = N_{meoh} / NT$$

$$X_{hac} = N_{hac} / NT$$

$$X_{h2o} = N_{h2o} / NT$$

$$P_{total} = 101.3$$

$$F_{total} = 100$$

$$k = (8.88 * 1E8) * \exp(-7032.1 / T) / 60 / 60$$

$$Tr = T / 506.5$$

$$K = 5.2 * \exp((-8000 / 1.978) * ((1 / 298) - (1 / T)))$$

$$v_o = F_{meoho} / C_{meoho}$$

$$P_{vmeac} = 4750 * \exp(10.703 - (11.0088 / Tr) - 5.4361 * (\ln(Tr)) + 0.3058 * Tr^6)$$

$$F_{meac} = X_{meac} * (P_{vmeac} / P_{total}) * F_{total}$$

$$r_{hac} = -k * ((C_{meoh} * C_{hac}) - ((C_{meac} * C_{h2o}) / K))$$

Fracción de vaporización respecto a las moles totales

$$FV = F_{meac} / NT$$

$$N_{meoh}(0) = 0$$

$$V(0) = 21.4285$$

$$VIN = 300 * 60 / 840$$

$$N_{hac}(0) = 300$$

$$N_{meac}(0) = 0$$

$$N_{h2o}(0) = 0$$

$$CONV = 1 - N_{hac} / N_{hac0}$$

$$N_{hac0} = 300$$

$$N_{meacv} = F_{meac} * t$$

$$t(0) = 1e-08$$

$$t(f) = 14400$$

2.4 DESTILACIÓN REACTIVA CON SEPARACIÓN PARCIAL DE TODOS LOS COMPONENTES

DESTILACIÓN REACTIVA CON SEPARACIÓN PARCIAL DE TODOS LOS COMPONENTES

$$d(N_{\text{meoh}})/d(t) = r_{\text{meoh}} * V + F_{\text{BE}} - F_{\text{meoh}} - F_{\text{BL}}$$

$$d(V)/d(t) = V_{0p} + V_1 - ((F_{\text{meac}} * 74.08) + (F_{\text{meoh}} * 32.04) + (F_{\text{hac}} * 60.05) + (F_{\text{h2o}} * 18)) / 943.4 - ((F_{\text{DL}} * 74.08) + (F_{\text{BL}} * 32.04) + (F_{\text{AL}} * 60.05) + (F_{\text{CL}} * 18)) / 943.4$$

$$d(N_{\text{hac}})/d(t) = r_{\text{hac}} * V - F_{\text{hac}} - F_{\text{AL}}$$

$$d(N_{\text{meac}})/d(t) = r_{\text{meac}} * V - F_{\text{meac}} - F_{\text{DL}}$$

$$d(N_{\text{h2o}})/d(t) = r_{\text{h2o}} * V - F_{\text{h2o}} - F_{\text{CL}}$$

$$d(I)/d(t) = F_{\text{meac}}$$

$$r_{\text{meoh}} = r_{\text{hac}}$$

$$r_{\text{h2o}} = -r_{\text{hac}}$$

$$r_{\text{meac}} = -r_{\text{hac}}$$

$$F_{\text{BE}} = 1.5 \text{ \# flujo molar de metanol a la entrada}$$

$$V_{0p} = F_{\text{BE}} / C_{\text{BE}}$$

$$V_1 = 0 \text{ \# Flujo molar de ácido acético al reactor}$$

$$C_{\text{BE}} = 4 \text{ \# Concentración de metanol en la corriente de entrada}$$

$$C_{\text{AE}} = 0$$

$$F_{\text{AE}} = 0$$

$$N_{\text{hac0}} = 300 \text{ \# moles iniciales de ácido acético en el reactor}$$

$$X = (N_{\text{hac0}} - N_{\text{hac}}) / N_{\text{hac0}} \text{ \# Conversión de ácido acético en producto}$$

$$C_{\text{meoh}} = N_{\text{meoh}} / V \text{ \# Concentración molar de metanol en la fase líquida}$$

$$C_{\text{hac}} = N_{\text{hac}} / V \text{ \# Concentración de ácido acético en la fase líquida}$$

$$C_{\text{meac}} = N_{\text{meac}} / V \text{ \# Concentración de acetato de metilo en la fase líquida}$$

$$C_{\text{h2o}} = N_{\text{h2o}} / V \text{ \# Concentración molar de agua en la fase líquida}$$

$$T = 325$$

$$P_{\text{total}} = 101.3 \text{ \# Presión total en Kpa}$$

$$F_{\text{total}} = 3 \text{ \# Flujo molar en de la fase vapor (referencia)}$$

$$N_t = N_{\text{meoh}} + N_{\text{hac}} + N_{\text{meac}} + N_{\text{h2o}}$$

$$k = (8.88 * 1E8) * \exp(-7032.1 / T) / 60 / 60 \text{ \# Constante de velocidad de reacción}$$

$$K = 5.2 * \exp((-8000 / 1.978) * ((1 / 298) - (1 / T))) \text{ \# Constante de equilibrio}$$

$$X_{\text{meoh}} = N_{\text{meoh}} / N_t \text{ \# Fracción molar de metanol}$$

$$X_{\text{hac}} = N_{\text{hac}} / N_t \text{ \# Fracción molar de ácido acético}$$

$$X_{\text{h2o}} = N_{\text{h2o}} / N_t \text{ \# Fracción molar de agua}$$

$$X_{\text{meac}} = N_{\text{meac}} / N_t \text{ \# Fracción molar de acetato de metilo}$$

$$P_{\text{vmeoh}} = 8092 * \exp(14.413 - (14.8248 / (T / 512.6)) - 8.8032 * (\ln(T / 512.6)) + 0.4118 * (T / 512.6) ^ 6)$$

$$P_{\text{vhac}} = 5786 * \exp(12.446 - (12.8016 / (T / 592.7)) - 7.1135 * (\ln(T / 592.7)) + 0.3556 * (T / 592.7) ^ 6)$$

$$P_{\text{vh2o}} = 22060 * \exp(11.06 - (11.376 / (T / 647.1)) - 5.9233 * (\ln(T / 647.1)) + 0.316 * (T / 647.1) ^ 6)$$

$$P_{\text{vmeac}} = 4750 * \exp(10.703 - (11.0088 / (T / 506.5)) - 5.4361 * (\ln(T / 506.5)) + 0.3058 * (T / 506.5) ^ 6)$$

$$F_{\text{meoh}} = X_{\text{meoh}} * (P_{\text{vmeoh}} / P_{\text{total}}) * F_{\text{total}} \text{ \# Flujo molar de metanol en la fase vapor}$$

$$F_{\text{meac}} = X_{\text{meac}} * (P_{\text{vmeac}} / P_{\text{total}}) * F_{\text{total}} \text{ \# Flujo molar de acetato de metilo en la fase vapor}$$

$$F_{\text{hac}} = X_{\text{hac}} * (P_{\text{vhac}} / P_{\text{total}}) * F_{\text{total}} \text{ \# Flujo molar de ácido acético en la fase vapor}$$

$$F_{\text{h2o}} = X_{\text{h2o}} * (P_{\text{vh2o}} / P_{\text{total}}) * F_{\text{total}} \text{ \# Flujo molar de agua en la fase vapor}$$

$$r_{\text{hac}} = -k * C_{\text{meoh}} * C_{\text{hac}} + k * C_{\text{meac}} * C_{\text{h2o}} / K \text{ \# Velocidad de reacción referido al ácido acético}$$

$$N_{\text{meoh}}(0) = 0$$

$$V(0) = 20$$

$$I(0) = 0$$

$$N_{\text{hac}}(0) = 300$$

$$N_{\text{meac}}(0) = 0$$

$Nh2o(0) = 0$
 $FAL = V3p * Chac$ # Flujo molar de ácido acético en la fase líquida
 $FBL = V3p * Cmeoh$ # Flujo molar de metanol en la fase líquida
 $FCL = V3p * Ch2o$ # Flujo molar de agua en la fase líquida
 $FDL = V3p * Cmeac$ # Flujo molar de acetato de metilo en la fase líquida
 $Fliq = FAL + FBL + FCL + FDL$

$V3p = 0.08$ # Flujo volumétrico de producto a la salida del reactor

Fracción molar en la fase vapor
 $Fvap = Fhac + Fmeoh + Fh2o + Fmeac$
 $Yhac = Fhac / Fvap$
 $Ymeoh = Fmeoh / Fvap$
 $Yh2o = Fh2o / Fvap$
 $Ymeac = Fmeac / Fvap$
 # REL = $Fvap / Fliq$ # Relación entre el flujo de vapor y flujo de líquido

$t(0) = 0$
 $t(f) = 3600$

2.4. DINÁMICA DEL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN DEL ACETATO DE METILO EN UNA CONFIGURACIÓN COMPLEJA

1.- Balance de masa global en el tanque cónico
 $d(h1)/d(t) = \text{If } (h1 < H1) \text{ Then } ((1 / pi) * (H1 / h1) ^ 2 * (1 / R1 ^ 2) * (V1pE - V1p)) \text{ Else } (0)$
 $d(V1)/d(t) = (V1pE - V1p)$
 $V1p = pi * R01 ^ 2 * (2 * g * h1) ^ 0.5$
 $V1_IN = (1/3) * pi * (R1 / H1) ^ 2 * h1 ^ 3$
 $V1(0) = 0.2144666$
 $h1(0) = 2$

$pi = 3.1416$
 $g = 9.8$
 $H1 = 2.5$
 $R1 = 0.4$
 $V1pE = 0.002$
 $R01 = 0.01$

2.- Balance de materia de A en el tanque cónico
 $d(CA1)/d(t) = (V1p / V1) * (CAE - CA1)$
 $CA1(0) = 2$
 $CAE = 0.8$

3.- Balance de energía en el tanque cónico
 $d(T1)/d(t) = (V1pE / V1) * (TE1 - T1) - (U1 * A1 / (RHO1 * Cp1 * V1)) * (T1 - Tinf1)$
 $T1(0) = 60 \# 55 \# 40$
 $TE1 = 58$
 $RHO1 = 840$
 $Cp1 = 2.1$
 $U1 = 10$
 $A1 = 2.563053$
 $A1_IN = pi * R1 * gen$
 $gen = (R1 ^ 2 + h1 ^ 2) ^ 0.5$
 $Tinf1 = 57 \# 65 \# 55$

4.- Balance de materia de masa global en el tanque cilíndrico
 $d(h2)/d(t) = (1 / (pi * R2 ^ 2)) * (V2pE - V2p)$
 $d(V2)/d(t) = V2pE - V2p$
 $h2(0) = 0.5$
 $V2(0) = 3.5343$



$$V2_IN = \pi * R2^2 * h2$$

$$R2 = 1.5$$

$$V2pE = 0.005$$

$$V2p = \pi * R02^2 * (2 * g * h2)^{0.5}$$

$$R02 = 0.012$$

5.- Balance de materia de B en el tanque cilíndrico

$$d(CB1)/d(t) = (V2p / V2) * (CBE - CB1)$$

$$CB1(0) = 3.5$$

$$CBE = 2$$

6.- Balance de energía en el tanque cilíndrico

$$d(T2)/d(t) = (V2pE / V2) * (TE2 - T2) + (Q / (RHO2 * Cp2 * V2)) - (U2 * A2 / (RHO2 * Cp2 * V2)) * (T2 - Tinf2)$$

$$T2(0) = 55$$

$$TE2 = 45$$

$$RHO2 = 800$$

$$Cp2 = 2.533$$

$$U2 = 30$$

$$A2 = 3.5343$$

$$A2_IN = \pi * R2^2 * h2$$

$$Tinf2 = 50$$

$$Q = 1000$$

7.- Balance de masa total en el reactor

$$d(V3)/d(t) = (V1p + V2p) - V3p - V4p$$

$$V3(0) = 1.608494$$

$$V3_IN = \pi * h3^2 * (3 * R3 - h3)$$

$$V3p = \pi * R03^2 * (2 * g * h3)^{0.5}$$

$$V3C = \pi * (R3 * h3^2 - h3^3 / 3)$$

$$d(h3)/d(t) = (V1p + V2p - V3p) / (2 * \pi * R3 * h3 - \pi * h3^2)$$

$$h3(0) = 0.4$$

$$R3 = 1.2$$

$$R03 = 0.03$$

8.- Balance de masa de A en el reactor

$$d(CA)/d(t) = (V1p * CA1 - (V1p + V2p) * CA) / V3 + rA$$

$$CA(0) = 0.8$$

9.- Balance de materia de B

$$d(CB)/d(t) = (V2p * CB1 - (V1p + V2p) * CB) / V3 + rB$$

$$CB(0) = 0.02$$

10.- Balance de materia de D en el reactor

$$d(CD)/d(t) = (-CD / V3) * (V1p + V2p) + rD$$

$$CD(0) = 0$$

11.- Balance de materia de C en el reactor

$$d(CC)/d(t) = (-CC / V3) * (V1p + V2p) + rC$$

$$CC(0) = 0.2$$

12.- Balance de energía en el reactor esférico

$$d(T3)/d(t) = (V1 * (T1 - T3) + V2 * (T2 - T3)) / V3 + DHR * rA / (RHO3 * Cp) - (U3 * A3 / (RHO3 * Cp * V3)) * (T3 - Tinf3)$$

$$T3(0) = 40$$

$$U3 = 50$$

$$A3 = 3.015936$$

$$A3_IN = 2 * \pi * R3 * h3$$

$RHO3 = 790$
 $Cp = 4.184$
 $Tinf3 = 50$
 $DHR = 16810$

$rA = -k1 * CA * CB + (k1 / Kc) * CC * CD$
 $rB = rA$
 $rD = -rA$
 $rC = -rA$

$k1 = 8.88E8 * \exp(-7032.1 / T3K) / 60 / 60$
 $Kc = 5.2 * \exp((-8000 / 1.978) * ((1 / 298) - (1 / T3K)))$
 $T3K = T3 + 273$
 $NA = CA * V3$
 $NB = CB * V3$
 $NC = CC * V3$
 $ND = CD * V3$

$FA = CA * V3p$
 $FB = CB * V3p$
 $FC = CC * V3p$
 $FD = CD * V3p$

$NT = NA + NB + NC + ND$
 $YA = NA / NT$
 $YB = NB / NT$
 $YC = NC / NT$
 $YD = ND / NT$

$REL1 = V1p / V3p$
 $REL2 = V2p / V3p$
 $REL3 = (V1p + V2p) / V3p$

$XA = (CA1 - CA) / CA1$
 $XB = (CB1 - CB) / CB1$

$t(0) = 0$
 $t(f) = 1400$

NOMENCLATURA

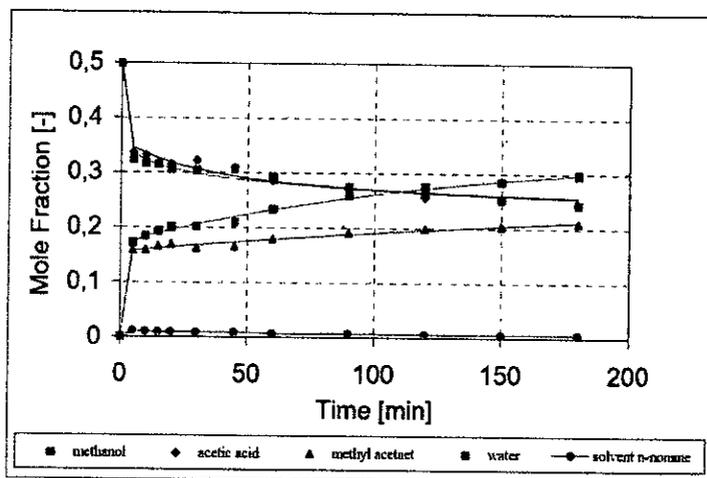
- \bar{E} Energía contenida en el sistema (energía/masa), representa todo las formas de energía
- \underline{V} Vector velocidad del fluido
- v Volumen del fluido
- Q_E Calor entregado al sistema (energía/masa)
- Q_S Calor que se refiere al sistema (energía/masa)
- W_E : Trabajo transferido al sistema desde los alrededores (energía/masa)

W_s	Trabajo cedido por el sistema a los alrededores (energía/masa) el cual se denomina también como trabajo de flecha.
ρ_i	Concentración en masa del soluto i
C_i	Concentración molar del soluto i
n_{Ei}	Flujo molar de entrada del componente i
n_{gi}	Flujo molar generado de i
n_i	Flujo molar de i a la salida
r_i	Velocidad de reacción de i
M_i	Masa molecular de i
k	Constante específica de velocidad de reacción
K_C	Constante de equilibrio
E	Suma de todas las formas de energía de un sistema
P_i	Presión parcial del componente i
X_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
Y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor
x	Conversión del reactivo limitante
F	Flujo molar total de la fase vapor
F_i	Flujo molar del componente i
N_i	Moles de i en el reactor
R	Radio del tanque
R_0	Radio del orificio
H	Altura del tanque
h	Altura instantánea del fluido en el tanque

Nota: La mayoría de la simbología utilizada tiene un uso generalizado tanto en literatura en español e inglés, motivo por el cual en esta tabla solo se indica lo necesario.

XI. ANEXOS

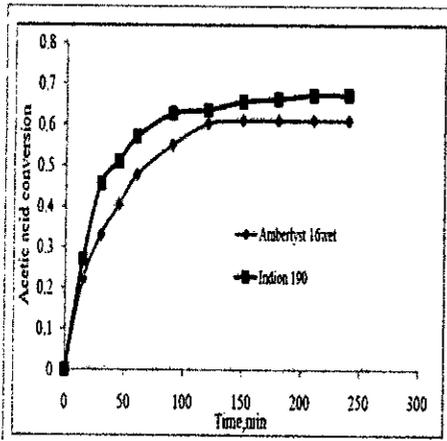
ANEXO N° 1: Fracción molar de ácido acético, metanol, acetato de metilo y agua en presencia de solvente n-nonano con catalizador ácido sulfúrico



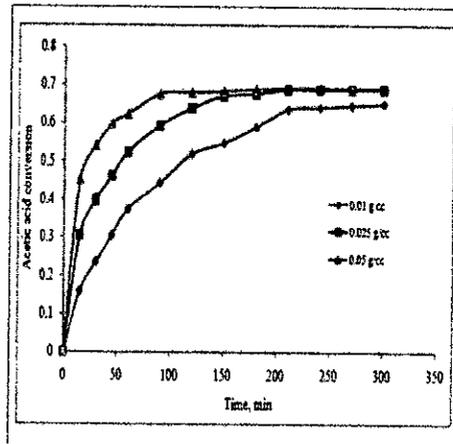
Fuente: Rohde (2004)

ANEXO N° 2: Se muestra las curvas de conversión de ácido acético obtenidas variando el tipo de catalizador, la concentración de catalizador y condiciones de temperatura variable; los valores medios de conversión están en alrededor de 0.7; y en nuestro caso el valor medio es de 0.6; esto se debe a que los investigadores usaron temperaturas más altas alrededor de 343 K en contraste con nuestro trabajo que fue de 327 K.

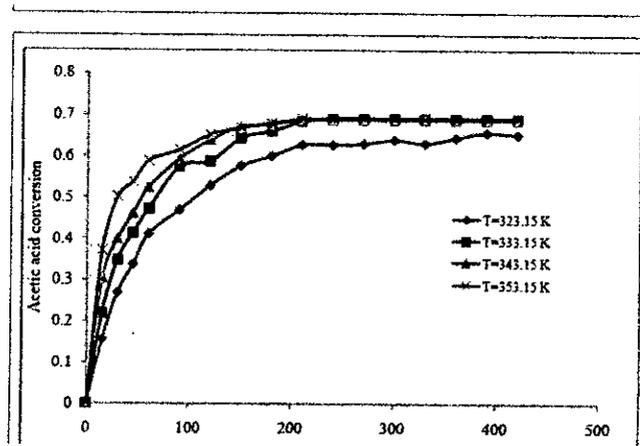
En (a) se observa la diferencia de la conversión existente entre dos tipos de catalizador: amberlyte 16 wet e indion 190; en (b) se observa la variación de la conversión con diferentes pesos de catalizador y en (c) la variación de la conversión en diferentes condiciones de temperatura.



(a)



(b)



(c)

Fuente: Mallaiah, M. and Venkateswarlu, Ch. (2017)

ANEXO N° 3

MATRÍZ DE CONSISTENCIA "MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LOS PROCESOS EN REACTORES QUÍMICOS SEMICONTINUOS"

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	INDICADORES	MÉTODO
General ¿Será posible modelar y simular la operación de los reactores semicontinuo para ciertas configuraciones específicas?	General Modelar y simular la operación de los reactores semicontinuo para ciertas configuraciones específicas	General Mediante las ecuaciones de conservación de materia total, las ecuaciones de conservación de cada componente, la ecuación de conservación de energía, las ecuaciones de transferencia de calor y las ecuaciones de flujo, es posible modelar y simular diversas configuraciones específicas de la operación de los reactores semicontinuos.	General Z: Modelamiento y simulación de la operación de los reactores semicontinuo para ciertas configuraciones específicas	Tasa de conversión del reactivo limitante o la concentración de los reactantes y productos para cada configuración específica.	Relacionando las variables X1, X2 Y X3
Específico ¿Cuáles deben ser las configuraciones de la operación de un reactor semicontinuo plantearse para este estudio?	Específico Determinar las configuraciones de la operación de un reactor semicontinuo a plantearse para este estudio.	Específicas Es posible plantear un número determinado de configuraciones específicas de la operación de un reactor semicontinuo a plantearse para este estudio.	Independientes X1: Número determinado de configuraciones específicas de la operación de un reactor semicontinuo a plantearse.	En casos extremos debe coincidir con las ecuaciones de conservación de los reactores batch y los reactores CSTR	Tratamiento de las ecuaciones de conservación.
¿Será posible plantear las ecuaciones de conservación de materia y energía acopladas entre sí que gobiernan la operación de un reactor semicontinuo para ciertas configuraciones específicas?	Plantear las ecuaciones de conservación de materia y energía acopladas entre sí que gobiernan la operación de un reactor semicontinuo para ciertas configuraciones específicas	Las ecuaciones de conservación de materia y energía acopladas entre sí, gobiernan la operación de un reactor semicontinuo para ciertas configuraciones específicas definidas previamente para casos previamente definidos.	X2: Ecuaciones de conservación de materia y energía acopladas entre sí, que gobiernan la operación de un reactor semicontinuo para ciertas configuraciones específicas definidas previamente.	Valores numéricos obtenidos de los	Análisis de los valores numéricos para configuraciones conocidas que deberán estar dentro de lo esperado
¿Cómo deberá resolverse las ecuaciones resultantes del planteamiento de los fenómenos geométricos, físicos y químicos asociados a la operación de un reactor semicontinuo?	Resolver las ecuaciones resultantes del planteamiento de los fenómenos geométricos, físicos y químicos asociados a la operación de un reactor semicontinuo	Las ecuaciones resultantes del planteamiento de los fenómenos geométricos, físicos y químicos asociados a la operación de un reactor semicontinuo se resuelven por métodos explícitos tales como Runge-Kutta, Runge-Kutta-Fehlberg, etc. y por métodos implícitos como son las diferencias finitas.	X3: Resolución de las ecuaciones resultantes del modelo por métodos explícitos y métodos implícitos parámetros de operación		