



13  
29

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**DISEÑO DE UN REACTOR DE FLUJO CONTINUO  
PARA LA PRODUCCION DE D. O. P.**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**PRESENTA**  
**MOISES BERMAN SCHABES**

**México, D. F.**

**1985**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# C O N T E N I D O

I.-	Objetivos y Generalidades.	1
II.-	Cinética de Reacción y Selección del Catalizador.	10
2.1	Reacción.	10
2.2	Mecanismos de Reacción.	11
2.3	Modelos Cinéticos para la Reacción Utilizando Catalisadores Acidos.	12
2.3.1	Ecuación de Primer Orden Modificada.	13
2.3.2	Ecuación de Segundo Orden.	15
2.3.3	Ecuación de Primer Orden.	26
2.4	Selección de la Cinética de Reacción.	29
2.5	Selección del Catalizador.	30
III.-	Diseño del Sistema Reaccionante.	32
3.1	Introducción.	32
3.2	Modelo Matemático para un Reactor Intermitente.	34
3.3	Modelo Matemático para un Sistema Continuo de Reactores.	37
3.4	Evaluación del Coeficiente de Transferencia de Calor.	44
3.5	Reactor Intermitente.	48
3.5.1	Consideraciones Aplicadas al Modelo.	48
3.5.2	Algoritmo de Cálculo.	55

3.5.3	Análisis de Sensibilidades.	62
3.5.4	Dimensiones y Condiciones de Operación del Reactor Intermitente.	71
3.6	Sistema Continuo de Reactores.	75
3.6.1	Consideraciones Aplicadas al Modelo.	75
3.6.2	Algoritmo de Cálculo.	78
3.6.3	Selección del Sistema Continuo de Reactores.	92
3.7	Nomenclatura.	104
IV.-	Sistema de Reactores Continuos.	107
4.1	Introducción.	107
4.2	Sistema de Reactores en Serie.	107
4.2.1	Diagrama de Flujo y Balance de Materia.	109
4.2.2	Especificación de Reactores.	118
4.2.3	Características de Condensadores y Tanques de Decantación.	127
4.2.4	Características Generales del Sistema.	133
4.3	Reactor Integrado en una Columna.	135
4.3.1	Descripción del Reactor.	135
4.3.2	Especificación del Reactor.	137
4.3.3	Características del Condensador y Tanque Decantador.	142

V.- Conclusiones.	144
VI.- Anexo 1.	147
VII.- Bibliografía.	149

## I.- OBJETIVOS Y GENERALIDADES

El presente trabajo, tiene como objetivos principales:

- a) Hacer una revisión bibliográfica sobre la cinética de la reacción de formación del dioctil ftalato (D.O.P.) .
- b) Seleccionar el catalizador más adecuado actualmente para llevar a cabo la esterificación continua del anhídrido ftálico con el alcohol dos etil hexílico.
- c) Simular el comportamiento de un reactor intermitente (producción por lotes), durante la reacción de formación del plastificante.
- d) Diseñar el o los recipientes necesarios para llevar a cabo la reacción de formación del dioctil ftalato (D.O.P.) de una manera continua.

### Algunas Generalidades sobre los Plastificantes.-

Los plastificantes son aditivos que se mezclan con las resinas plásticas para formar compuestos con mayor flexibilidad que la resina misma. Es por ésto, que estarán presentes prácticamente en cualquier campo donde se apliquen los plásticos, teniendo su mayor uso en aquellos compuestos que se procesan en caliente por: calandreo, moldeo o extrusión.

La mayor demanda de plastificantes, está en las resinas vini-

- lías, donde se requieren por dos razones: 1) Dar una característica especial al producto terminado. 2) Lograr que el material se procese más fácilmente.

De hecho, se dice que el consumo de plastificantes será proporcional al consumo de resinas vinílicas flexibles, que actualmente va en aumento (en Europa, de 1196000 toneladas, a 1232000; y en Japón, de 332000 a 349000 toneladas de 1982 a 1983)<sup>17</sup>.

Los diferentes plastificantes contribuyen impartiendo propiedades específicas a la resina, según el uso final que requiera el producto. Si por ejemplo se desea formular un compuesto para hacer envases alimenticios, se deberá seleccionar un plastificante atóxico y que no se extraiga del compuesto, evitando así que imparta algún sabor u olor extraño al alimento. Las cortinas para baño son - un ejemplo de aplicación, donde se requiere una mínima pérdida de plastificante por extracción con soluciones jabonosas. Para aislantes eléctricos, se requieren plastificantes con baja conductividad y alta resistencia a la temperatura.

No existe plastificante que cumpla con todas las especificaciones necesarias para todos los usos. Por ejemplo, aquellos que - imparten el mayor rango de flexibilidad con respecto a la temperatura, son los que mayor tendencia tienen a manchar la superficie. Afortunadamente, los casos en donde se requieren condiciones extre

- mas, son mutuamente exclusivas, es decir, una tela vinílica para rompevientos no debe tener baja conductividad eléctrica, o bien, una suela de zapatos no deberá ser atóxica. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones diarias, se requiere de una combinación razonable de propiedades para las cuales los ésteres del anhídrido ftálico (ftalatos), y en especial el dioctil ftalato (D.O.P.) son los que mejor las cumplen, y es por ésto que son los plastificantes mayormente empleados, como se puede observar en la tabla -- 1.1 .

#### Usos del D.O.P. .-

La expansión del consumo de resinas vinílicas (P.V.C.), no hubiera sido posible sin el aumento simultáneo de las disponibilidades de compuestos plastificantes de tipo y precios adecuados. Desde un principio se reconoció que los ésteres del anhídrido ftálico son productos adecuados para la plastificación del P.V.C. , habiéndose descubierto desde entonces muy pocas sustancias que superaran a los ftalatos desde el punto de vista técnico, y sin que ninguna de ellas tuviera probabilidad alguna de aproximarse a ellos en precio.

El D.O.P. fue el primer éster ftálico que adquirió una importancia real como plastificante para P.V.C. En los primeros tiempos se hizo un uso bastante general del ftalato de dibutilo (D.B.P)

T A B L A 1 . 1 16

CONSUMO POR TIPO DE PLASTIFICANTES EN LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

<u>PLASTIFICANTE</u>	<u>CONSUMO ANUAL EN MILES DE TONELADAS</u>			
	<u>1981</u>	<u>1982</u>	<u>1983</u>	<u>% PROMEDIO</u>
ADIPATOS	28	23	25	4.0
AZELOATOS	5	3	3	0.6
ESTERES EPOXIDADOS	57	55	57	8.8
GLUTANATOS *	--	28	30	4.7
FOSFATOS *	--	38	40	6.3
FTALATOS	460	390	405	65.3
POLIMERICOS	21	21	23	3.4
TRIMELITICOS	13	13	14	2.1
OTROS PLASTIFICANTES	100	32	35	4.8
T O T A L	684	603	632	100.0

\* Incluidos en 1981 en otros plastificantes.

pero éste disminuyó considerablemente cuando se desarrollaron nuevos procesos para la producción de alcoholes alifáticos de más de cuatro átomos de carbono a partir del petróleo (reacción oxo). Por lo que se dispuso de suministros adecuados de dos etil hexanol y el D.O.P. se consagró como plastificante general.

Actualmente el D.O.P. sigue siendo el plastificante número uno para resinas de P.V.C. aplicándose los demás plastificantes para impartir propiedades especiales. La tabla 1.2 muestra la aplicación del D.O.P. dentro del mercado nacional para resinas vinílicas.

En la literatura también se menciona que el D.O.P. se utiliza en bombas para vacío, ya que es un líquido con muy baja presión de vapor aún a altas temperaturas (6 mmHg a 230°C). Sin embargo, ésta aplicación al parecer no tiene ninguna importancia económica.

#### Consumo de D.O.P. .-

La tabla 1.3 muestra el consumo y producción nacional del D.O.P. en los últimos años. Se observa un decremento en la demanda debido a la crisis económica que actualmente vive nuestro país, pero se espera un incremento en la demanda, como ha ocurrido ya en los países industrializados.

Así mismo, puede observarse que la capacidad instalada es del doble que la producción. Este hecho podría cuestionar la utilidad

T A B L A 1 . 2

APLICACION DEL D.O.P. EN EL MERCADO NACIONAL

( 1 9 8 3 )

<u>APLICACION</u>	<u>PROCESO DE MANUFACTURA</u>	<u>TONELADAS</u>	<u>PORCENTAJE</u>
RECUBRIMIENTO DE CABLES	EXTRUSION	1148	3.6
PERFILES	EXTRUSION	1182	3.7
TAPICERIA Y PELICULA	CALANDREO	8226	25.6
PISOS	CALANDREO	811	2.5
CALZADO	INYECCION	7736	24.2
ENVASES ALIMENTICIOS	INYECCION	978	3.0
PLASTISOLES Y JUGUETES	MOLDEO	2120	6.6
COMPUESTOS	LOS ANTERIORES	7891	24.6
MISCELANEOS	LOS ANTERIORES	1996	6.2
T O T A L	*****	32088	100.0

Esta tabla fue elaborada con datos obtenidos en una investigación de campo por las principales empresas fabricantes de D.O.P. en la República Mexicana.

T A B L A 1 . 3 <sup>13</sup>

MERCADO NACIONAL DE D.O.P. EN TONELADAS

<u>ACTIVIDAD</u>	<u>1975</u>	<u>1976</u>	<u>1977</u>	<u>1978</u>	<u>1979</u>	<u>1980</u>	<u>1981</u>	<u>1982</u>
PRODUCCION	14377	18804	21395	26116	32314	36103	36522	35540
IMPORTACIONES	690.4	230	118.7	347.4	680	1028	1807	648
EXPORTACIONES	----	45	----	----	----	3	180	244
CONSUMO APARENTE	15067.4	18989	21513.7	26462.4	32994	37127	38149	35944
CRECIMIENTO CON RESPECTO AL AÑO ANTERIOR	29.4	26.0	13.3	23.0	24.7	12.5	2.8	5.8
CAPACIDAD INSTALADA	44000	44000	44000	44000	60000	60000	60000	70000

de este trabajo, por lo que es pertinente aclarar que con este estudio no se pretende analizar la factibilidad económica de colocar una nueva planta en el mercado, sino el hecho de mejorar los procesos ya existentes para tener mayor eficiencia económica.

Propiedades Físicas y Químicas.-

El D.O.P. comercial es un líquido oleoso libre de sedimento o turbidez que debe presentar las siguientes propiedades para poder ser aplicado como plastificante:

ACIDEZ (como ácido ftálico)	0.01% máximo
OLOR	ligero característico
COLOR	25 APHA máximo
INDICE DE REFRACCIÓN	1.4845 a 1.4858
HUMEDAD (Karl Fischer en metanol)	0.10% máximo
DENSIDAD RELATIVA (25°/25°C)	0.980 a 0.985
ESTABILIDAD (aumento de color al calentar a 200 C por 15 minutos)	15 APHA máximo
VOLATILIDAD (pérdidas al calentar a 105°C por 50 minutos)	0.25% máximo
SALES SOLUBLES EN AGUA	10 P.P.M. máximo
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA	$1 \times 10^{13}$ OHM cm mínimo
VISCOSIDAD A 25°C	58 cp
VISCOSIDAD A 20°C	80 cp
PUNTO DE EBULLICION (6 mmHg)	230 °C

FLASH POINT (1 ATM)	216 a 218 °C
PUREZA DEL ESTER	99% mínimo
PUNTO DE FUSION	- 46 °C
PESO MOLECULAR	390 g/mol

Por ser un éster de un ácido dicarboxílico, el D.O.P. presentará las propiedades químicas típicas de éster, como lo son:

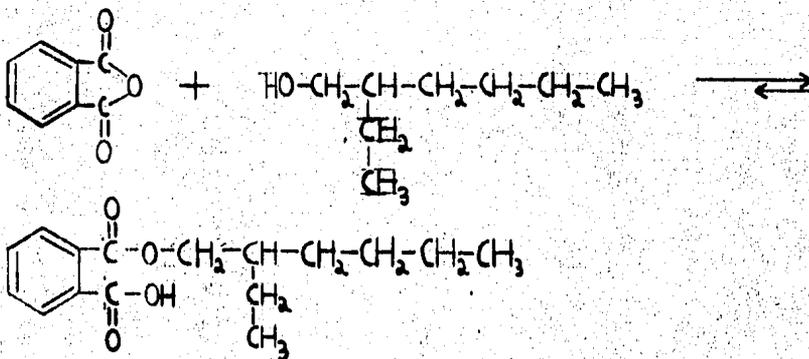
- a) Hidrólisis ácida.
- b) Saponificación.
- c) Reacciona con el amoniaco para obtener amidas.
- d) Hidrólisis básica.

## II.- CINETICA DE REACCION Y SELECCION DEL CATALIZADOR.

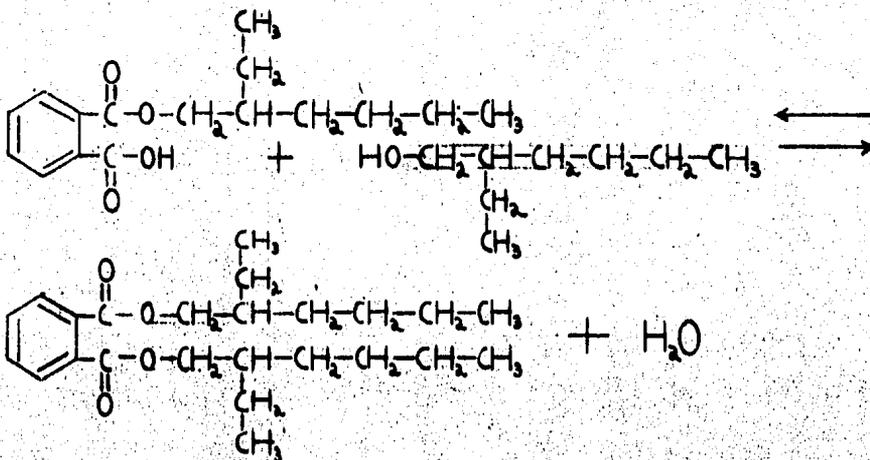
### 2.1 Reacción.-

La reacción de formación del dioetil ftalato (D.O.P.), consiste en dos etapas:

#### a) Reacción de monoesterificación:



#### b) Reacción de formación del Diéster



La primera etapa, o sea la formación del monoéster, se logra casi totalmente después de la disolución del anhídrido ftálico en el dos etil hexanol a una temperatura no mayor de 114 °C; en estas condiciones, el contenido total de ácido ftálico y anhídrido ftálico en la mezcla no sobrepasa el 2% y disminuye rápidamente. (7)

La segunda etapa, sin embargo, es mucho más lenta y por tanto para su aceleración se requiere de algún catalizador.

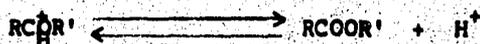
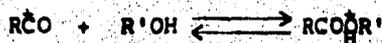
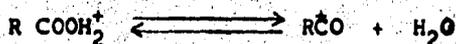
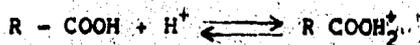
En la literatura se encuentran reportados gran variedad de catalizadores, siendo los más extensamente estudiados hasta ahora, - el ácido sulfúrico y los ácidos bencen y toluen sulfónicos.

Existen datos recientes sobre otros catalizadores, como lo -- son los titanatos (14) e incluso las microondas (18), pero los estudios cinéticos al respecto no se encuentran al alcance.

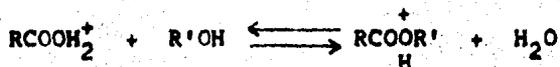
## 2.2 Mecanismo de Reacción.-

Existen dos tipos de mecanismos reportados para la reacción - de esterificación, vía catálisis ácida (11).

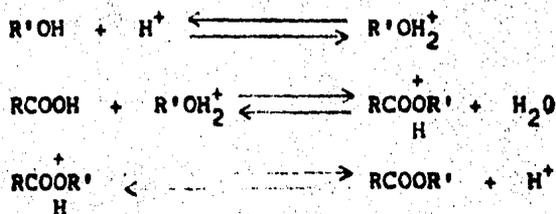
a) El primero, propuesto por Ingold es:



Este esquema se supone válido en un medio fuertemente ácido. Para un medio alcohólico o acuoso, la vida media del ión  $\text{RCO}^+$  es -- considerablemente reducida y los pasos 2 y 3 se combinan para formar al éster protonado en un sólo paso determinante:



b) En contraste con éste mecanismo que asume como especie intermedia al ácido protonado. Goldschmidt y Othmer<sup>(11)</sup>, proponen al alcohol protonado como la especie activa catalítica, de la siguiente manera:



### 2.3 Modelos Cinéticos para la Reacción Utilizando Catalizadores

#### Acidos.-

Después de una investigación bibliográfica, se encontraron -- básicamente tres diferentes modelos para la reacción vía catálisis ácida.

A continuación se menciona cada uno de ellos, se describe el método por el cual se determinaron, y las condiciones para las cuales se aplican.

### 2.3.1 Ecuación de Primer Orden Modificada <sup>(11)</sup>.-

Este modelo se desarrolló para un sistema aislado, es decir, sin eliminación del agua formada, con un gran exceso de alcohol -- (más de 10 veces lo estequiométrico), utilizando ácido sulfúrico -- como catalizador y teniendo como objetivo principal, determinar la influencia de la longitud de cadena en los alcoholes primarios sobre la velocidad de reacción. Los alcoholes utilizados por los investigadores fueron los alcoholes primarios lineales de 4 a 10 átomos de carbono.

Los resultados reflejaron que el modelo que mejor representa la cinética de reacción para las condiciones experimentales -- hasta un 80% de conversión -- es una ecuación de primer orden modificada propuesta por Goldschmidt. También mostraron que la velocidad de reacción aumenta, al aumentar la longitud de la cadena de los alcoholes.

La ecuación propuesta es entonces:

$$\frac{dx}{dt} = K_G \cdot r \cdot [CAT] \frac{a - x}{r + x} \quad \dots 2.1$$

donde:

"x" representa la concentración del diéster formado  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

"[CAT]" la concentración del catalizador  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

"a" la concentración inicial del monoéster  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

"t" el tiempo hr

" $K_G$ " la constante de velocidad  $\frac{1}{\text{mol hr}}$  e igual a 33.8844  $\frac{1}{\text{mol hr}}$  para la esterificación con N octanol a 120 °C.

" $r$ " representa al parámetro de Goldschmidt el cual está relacionado con la concentración de alcohol de acuerdo a la expresión:

$$\frac{1}{r} = C_{\text{ROH}} \left[ \frac{1}{[\text{ROH}]} - \frac{1}{[\text{ROH}]_{\text{max}}} \right] \quad \dots 2.2$$

en donde:

$C_{\text{ROH}}$  es una constante específica del alcohol, y es igual a 88.636 para el N octanol.

$[\text{ROH}]$  es la concentración del alcohol  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

$[\text{ROH}]_{\text{max}}$  es la concentración máxima del alcohol (densidad del alcohol puro  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) y es igual a 5.78  $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$  para el N octanol a 120 °C.

Sustituyendo en la ecuación original (2.1), los valores de las constantes, se obtiene la ecuación que describe el proceso de esterificación del monoéster con N octanol a 120 °C.

$$\frac{dx}{dt} = 33.8844 \left[ \frac{1}{88.636 \left( \frac{1}{[\text{ROH}] - 5.78} \right)} \right] [\text{CAT}] \left[ \frac{a - x}{88.636 \left( \frac{1}{[\text{ROH}] - 5.78} \right) + x} \right] \quad \dots 2.3$$

En cuanto a la energía de activación del proceso se refiere, no se reporta valor alguno para la esterificación con N octanol por lo que no es posible escalar la expresión anterior para otras temperaturas.

### 2.3.2 Ecuación de Segundo Orden.- (10)

Al igual que el modelo anterior, éste se desarrolló para un sistema aislado pero con la diferencia de que para éste caso las concentraciones de monoéster y alcohol se hicieron iguales con el fin de simplificar los cálculos.

El objetivo principal de éste trabajo fue el de determinar -- los parámetros cinéticos para ésta reacción y compararlos para 3 diferentes catalizadores. Los catalizadores que se tomaron en cuenta para el estudio fueron: el ácido sulfúrico, el ácido bencen sulfónico y el ácido toluen sulfónico.

Los resultados de ésta investigación, indican que la segunda etapa de la reacción de formación del D.O.P. es un proceso reversible de segundo orden, lo que significa que la velocidad de reacción depende de las concentraciones del monoéster y del alcohol.

Si la concentración inicial de reactivos es idéntica, la ecuación de la velocidad de reacción es:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x)^2 - K_2 \cdot x^2 \quad \dots 2.4$$

Introduciendo el concepto de constante de equilibrio e integrando, se obtiene la expresión lineal:

$$K_1 t = \frac{K_e}{2a(a - X_e)} \ln \frac{X(a - 2X_e) + aX_e}{a(a - X_e)} \quad \dots 2.5$$

en donde:

"a" representa la concentración inicial de los reactivos.  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

"x" la concentración del diéster.  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

"t" el tiempo. min.

" $x_e$ " la concentración al equilibrio del diéster.  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$

" $K_1$ " la constante de velocidad de reacción del proceso de diesterificación.  $\frac{\text{kg}}{\text{mol min}}$

De la dependencia de la constante de velocidad con respecto a la concentración del catalizador, se admite una variación lineal:

$$K_1 = K_0 + K_{1c} C_c \quad \dots 2.6$$

donde:

$K_0$  es la constante autocatalítica.  $\frac{\text{kg}}{\text{mol min}}$

$K_{1c}$  es la constante catalítica.  $\frac{\text{kg}}{\text{mol min}}$

Una vez obtenidos experimentalmente los valores de la conversión con respecto al tiempo a varias concentraciones de catalizador y diferentes temperaturas, es posible establecer los valores numéricos de las constantes en el modelo cinético.

Representando gráficamente el término de la izquierda en la ecuación 2.5 en función del tiempo se calcula con facilidad la constante global de velocidad " $K_1$ ".

La constante autocatalítica " $K_0$ " y la catalítica " $K_{1c}$ " se de-

- terminan estableciendo un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, usando la ecuación para dos diferentes concentraciones de catalizador.

Con la concentración al equilibrio  $X_e$ , se obtiene la constante de equilibrio (igual para los tres catalizadores), por medio de la expresión:

$$K = \frac{X_e}{(a - X_e)^2} \quad \dots 2.7$$

La constante global de reacción inversa " $K_2$ ", se calcula por la expresión:

$$K_2 = \frac{K_1}{K} \quad \dots 2.8$$

En tanto que para obtener las constantes autocatalíticas y catalíticas inversas, se utiliza nuevamente un sistema de dos ecuaciones.

Las energías de activación " $E_{1c}$ " y " $E_{2c}$ ", se calculan a partir de la dependencia de " $K_{1c}$ " y " $K_{2c}$ " con respecto a la temperatura admitiendo el modelo Arrhenius.

De la dependencia de la constante de equilibrio " $K$ " con respecto a la temperatura, se calcula la entalpía del proceso de esterificación  $\Delta H$ .

Los parámetros cinéticos obtenidos para los catalizadores señalados se presentan en la tabla 2.1, en tanto que las constantes de equilibrio (iguales para los tres catalizadores) son:

T A B L A 2 . 1

PARAMETROS CINETICOS PARA DIFERENTES CATALIZADORES

A C I D O S U L F U R I C O

T	Concentración del Catalizador	$K_1 \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^3$	$K_{1c} \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_{2c} \cdot 10^4$	$E_{a1c}$	$A_{1c}$	$E_{a2c}$	$A_{2c}$
		K g /		m o l		m i n		$\frac{KJ}{mol}$	$\frac{Kg}{mol \cdot min}$	$\frac{KJ}{mol}$
100	0.5	2.12			0.245					
	2.5	4.36	1.60	1.12	0.508	1.30				
110	0.5	3.33			0.431					
	2.5	7.52	2.20	2.10	0.972	2.70	74.1	$2.98 \cdot 10^7$	90.8	$7.34 \cdot 10^8$
120	0.5	5.75			0.827					
	2.5	12.14	3.80	3.68	1.746	5.80				

T A B L A 2 . 1 (continuación)

PARAMETROS CINETICOS PARA DIFERENTES CATALIZADORES

A C I D O B E N C E N S U L F O N I C O

T	Concentración del Catalizador	$K_1 \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^3$	$K_{1c} \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_{2c} \cdot 10^4$	$E_{a1c}$	$A_{1c}$	$E_{a2c}$	$A_{2c}$	
		K g / m o l		m i n		$\frac{KJul}{mol}$	$\frac{Kq}{molmin}$	$\frac{KJul}{mol}$	$\frac{Kq}{molmin}$		
C	% Mol con respecto a reactivos										
100	0.5	2.12			0.245						
	2.5	5.35	1.20	1.61	0.617	1.86					
110	0.5	3.11			0.402						
	2.5	7.81	2.20	2.35	1.010	3.04	39.1	$5.03 \cdot 10^2$	52.2	$4.10 \cdot 10^3$	
120	0.5	5.09			0.732						
	2.5	11.20	3.72	3.06	1.449	4.39					

T A B L A 2 . 1 (continuación)

PARAMETROS CINETICOS PARA DIFERENTES CATALIZADORES

A . C I D O T O L U E N S U L F O N I C O

T	Concentración del Catalizador	$K_1 \cdot 10^3$	$K_0 \cdot 10^3$	$K_{1c} \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^3$	$K_{2c} \cdot 10^4$	$E_{a1c}$	$A_{1c}$	$E_{a2c}$	$A_{2c}$	
C	% Mol con respecto a reactivos	K g /		m o l		m i n		$\frac{KJul}{mol}$	$\frac{Kg}{molmin}$	$\frac{KJul}{mol}$	$\frac{Kg}{molmin}$
100	0.5	1.59			0.183						
	2.5	3.84	1.05	1.15	0.449	1.33					
110	0.5	2.38			0.308						
	2.5	5.65	1.55	1.63	0.731	2.11	40.6	$5.65 \cdot 10^2$	53.9	$5.03 \cdot 10^3$	
120	0.5	4.35			0.626						
	2.5	8.83	3.15	2.24	1.271	3.22					

8.67 a 100 °C

7.75 a 110 °C.

6.95 a 120 °C.

Con éstos datos se calcula el  $\Delta H$  por medio de la ecuación de Van't Hoff y considerándolo independiente de la temperatura.

$$\ln \frac{K_{T2}}{K_{T1}} = -\frac{\Delta H}{R_g} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots 2.9$$

Tomando como referencia los dos primeros datos:

$$\ln \frac{8.67}{7.73} = -\frac{\Delta H}{1.98} \left( \frac{1}{373} - \frac{1}{383} \right)$$

De donde:

$$\Delta H = -3.24 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Se observa que la reacción de diesterificación es ligeramente exotérmica.

Con el fin de comparar a los tres diferentes catalizadores, se realizó el siguiente análisis con respecto a la temperatura de reacción a fin de determinar el catalizador que requiere menor temperatura para máximas velocidades de reacción.

Expresando la ecuación 4 en función de la temperatura:

$$r = A_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} (a-x)^2 - A_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} x^2 \quad \dots 2.10$$

Derivando con respecto a la temperatura e igualando a cero para obtener el máximo (máxima velocidad de reacción):

$$\frac{dr}{dT} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot (a-x)^2 \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T^2} - A_2 e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot x^2 \frac{E_{a_2}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} = 0 \quad \dots 2.11$$

Rearreglando y despejando la temperatura:

$$T = \frac{E_{a_2} - E_a}{R \ln \left( \frac{A_2 x^2 E_{a_2}}{A (a-x)^2 E_a} \right)} \quad \dots 2.12$$

Definiendo a "C" como la conversión:

$$C = \frac{X}{a} \quad \dots 2.13$$

$$X = Ca \quad \dots 2.14$$

Sustituyendo ésta última expresión en la ecuación 2.12, se obtiene:

$$T = \frac{E_{a_2} - E_a}{R \cdot \ln \left( \frac{A_2 C^2 E_{a_2}}{A (1-C)^2 E_a} \right)} \quad \dots 2.15$$

Resolviendo la ecuación anterior para los tres catalizadores tomando los datos de la tabla 2.2 en los cuales se observan las -- energías de actuación y factor pre exponencial de Arrhenius para -- la constante global, y con conversiones de 0.3 hasta 0.9 se obtiene la tabla 2.3 , la cual se representa gráficamente en la figura 2.4 .

Observando el comportamiento gráfico, se infiere que los tres catalizadores son equivalentes en cuanto a la activación del proceso lo cual indica que cualquiera de los tres sería seleccionable para el diseño del reactor.

T A B L A      2 . 2

CONSTANTES DE VELOCIDAD GLOBALES PARA UNA CONCENTRACION DE  
 CATALIZADOR DE 0.5% EN MOL CON RESPECTO A LOS REACTIVOS.

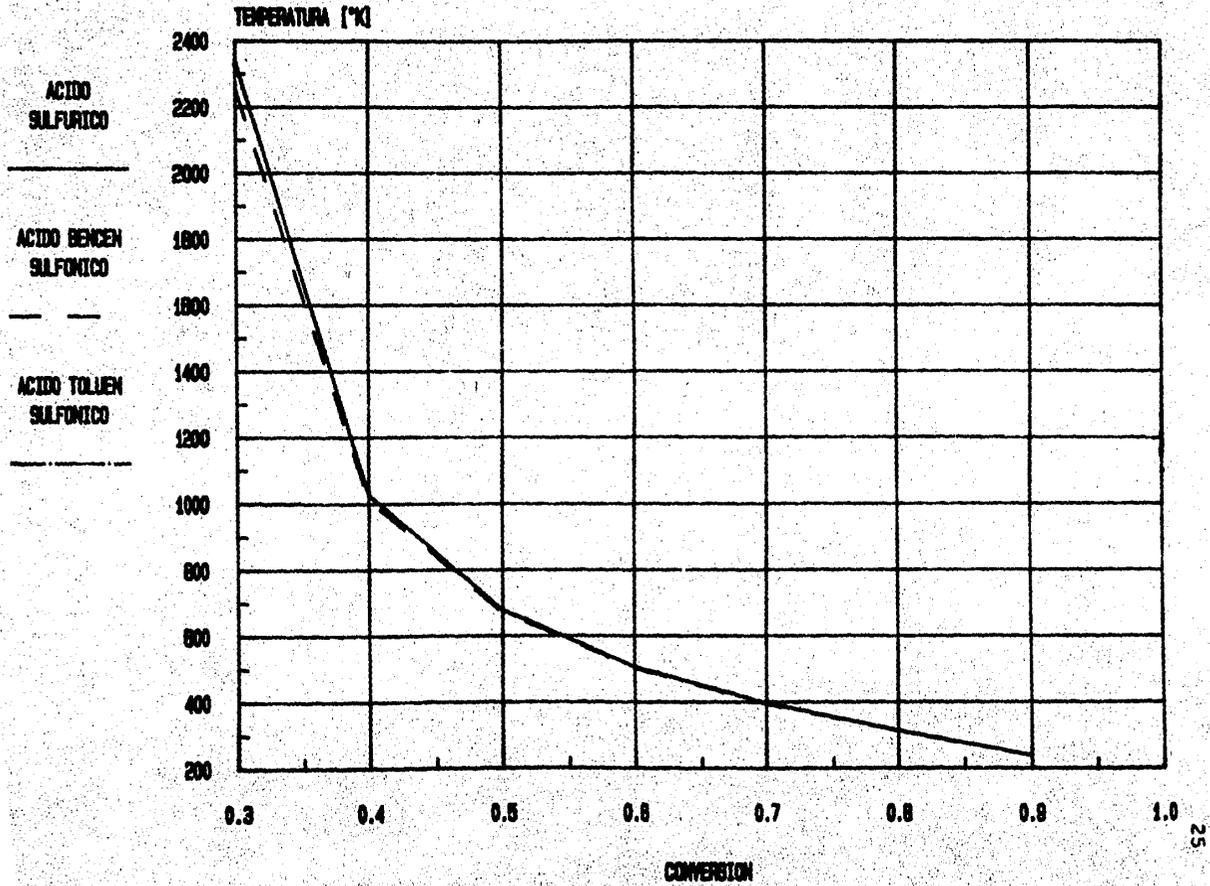
		ACIDO SULFURICO			ACIDO BENCENSULFONICO			ACIDO TOLUENSULFONICO		
T	°K	373	383	393	373	383	393	373	383	393
$K_1 \cdot 10^3$	$\frac{\text{Kg}}{\text{molmin}}$	2.12	3.33	5.75	2.12	3.11	5.09	1.59	2.38	4.35
$K_2 \cdot 10^4$	$\frac{\text{Kg}}{\text{molmin}}$	2.445	4.308	8.273	2.445	4.023	7.324	1.834	3.079	6.259
$E_a$	$\frac{\text{KJul}}{\text{mol}}$		60.52			53.11			60.99	
$E_{a_2}$	$\frac{\text{KJul}}{\text{mol}}$		73.95			66.55			74.42	
A			666569			60657			572232	
$A_2$			5938101			539663			5088532	

T A B L A 2 . 3

TEMPERATURAS MINIMAS DE ACTIVACION PARA DIFERENTES CATALIZADORES

C O N V E R S I O N	ACIDO SULFURICO	ACIDO BENCENSULFONICO	ACIDO TOLUENSULFONICO
	T ( 'K )	T ( 'K )	T ( 'K )
0.3	2331	2255	2342
0.4	1025	1010	1026
0.5	677	670	677
0.6	505	502	505
0.7	396	394	396
0.8	313	312	313
0.9	238	237	238

**FIGURA 2.4**



### 2.3.3 Ecuación de Primer Orden<sup>(7)</sup>.--

A diferencia de los dos modelos anteriores, éste se desarrolló tomando en cuenta un sistema abierto, es decir, eliminando el agua recién formada, con objeto de simular las condiciones con las que se lleva a cabo la reacción a nivel industrial.

Este trabajo tuvo como objetivo principal la determinación de la cinética de reacción para la elaboración de nuevos procesos de esterificación continua.

Los resultados de éste trabajo, indican que la eliminación -- del agua formada, aumenta la velocidad de reacción, y que una deficiente destilación de agua no sólo frena el proceso, sino que también causa un cambio aparente en el carácter de la ecuación cinética, por lo tanto, para evitar posibles errores en éste estudio, la destilación de agua formada fue máxima, lo cual se logró de dos maneras:

- a) Con una buena agitación.
- b) Mediante la disminución de la presión del sistema (80 a 220 mm Hg a 120°C y 300 mm Hg a 170°C).

Para el caso en que no exista agitación mecánica, el estudio de los resultados experimentales para la segunda etapa de la reacción, demostró que con los excedentes de alcohol de 20 a 200% contra la cantidad estequiométrica y en condiciones de destilación --

ininterrumpida del agua formada, la reacción del mono 2 etil hexil ftalato con 2 etil hexanol en presencia de catalizadores ácidos es tá cercana a la reacción de primer orden.

Sin embargo, en todos los experimentos se observó que a bajas conversiones, existe una desviación de los resultados experimentales con respecto a los calculados. Para corregir ésta desviación, se introdujo el coeficiente de aceleración  $\beta$ , obteniéndose la ecuación:

$$\ln \frac{1}{1-c} = K (1 + \beta c) t \quad \dots 2.16$$

En donde:

$c$  = conversión del monoéster.

$K$  = constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$  = tiempo (min)

$\beta$  = coeficiente de aceleración = 1.145

Al estudiar los efectos que en el proceso de esterificación - tienen la temperatura, la concentración y tipo de catalizador, así como la proporción de reactivos, la ecuación 2.16 se modificó obte niéndose la ecuación:

$$\ln \frac{1}{1-c} = K_s K_K K_e C_K \text{EXP} (E/RT) \cdot (1 + \beta c) \cdot t \quad \dots 2.17$$

donde los nuevos parámetros son:

$K_s$  = constante de velocidad =  $0.877 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$

$K_K$  = coeficiente de efectividad de los catalizadores, es igual a 1 para el ácido sulfúrico; 0.44 para el bencen sulfónico y de -

, 0.31 para el toluen sulfónico.

$K_c$  = coeficiente por el exceso de alcohol, el cual se determina --  
por la expresión:

$$K_e = 1.027 - 6.75 \times 10^{-4} e \quad \dots 2.18$$

$e$  = Porcentaje de exceso de alcohol con respecto al estequiométrico

$C_K$  = Concentración del catalizador en % en peso.

$E$  = Energía de activación igual a  $13.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

$R$  = Constante universal de los gases  $\frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$

$T$  = Temperatura °K.

La ecuación 2.17 se comprobó por los investigadores para los tres catalizadores y con los siguientes parámetros de variación:

$T = 115^\circ - 140^\circ\text{C}.$

$e = 20 - 200\%.$

$C_K = 0.1 \text{ a } 0.7\%.$

$p = 80 - 120 \text{ mm Hg}.$

y demostró describir el proceso hasta un 99% de conversión con una desviación del tiempo real de reacción con respecto al calculado -- no mayor del  $\pm 10\%$ .

Diferenciando la ecuación 2.17, se determina la dependencia de la velocidad instantánea con respecto al grado de transformación de las materias primas:

$$\frac{dc}{dt} = K_s K_K K_e C_K \text{EXP}\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{1 + \beta c}{\frac{1}{1-c} - \beta \ln\left(\frac{1}{1-c}\right) \frac{1}{1 + \beta c}} \quad \dots 2.19$$

Para la reacción de primer orden, el valor instantáneo de la constante de velocidad es:

$$K^* = \frac{d\left(\ln\left(\frac{1}{1-c}\right)\right)}{dt} \quad \dots 2.20$$

Aplicando este concepto a la ecuación 2.17 , se obtiene:

$$K^* = K_s K_K K_e C_K \text{EXP}\left(\frac{-E}{RT}\right) \frac{1 + \beta c}{\left[\frac{1}{1-\beta} - \beta \ln\left(\frac{1}{1-c}\right) \frac{1}{1 + \beta c}\right] (1-c)} \quad \dots 2.21$$

El conjunto  $K_s K_K K_e C_K \text{EXP}\left(\frac{-E}{RT}\right)$  depende de los parámetros iniciales y a medida que transcurre la reacción, permanece constante. - Por lo que la variación de la constante de velocidad se debe a los términos restantes. El hecho de que la constante de velocidad varíe, se debe a un cambio brusco en las propiedades del medio de reacción, como lo son:

- a) Polaridad.
- b) Constante dieléctrica.
- c) Acidez.

#### 2.4 Selección de la Cinética de Reacción.-

La investigación que más se asemeja a las condiciones de producción, o sea con destilación ininterrumpida del agua formada y excedentes de alcohol no mayores a dos veces los estequiométrico, es la descrita en la sección 2.3.3 , y es, por ésta simple razón.-

por la cual se selecciona para el diseño del reactor.

Sin embargo, los otros estudios aportan información que no se contraponen con la cinética elegida, y por lo tanto, puede ser utilizada para el diseño.

### 2.5 Selección del Catalizador.-

El catalizador más adecuado para el proceso deberá cumplir -- con los siguientes requisitos:

- a) **SELECTIVIDAD.**- Esto es, que no deberá dar lugar a reacciones se cundarias las cuales dan origen a subproductos, los cuales con- taminan y disminuyen la calidad del plastificante.
- b) **ELIMINACION.**- Fácil extracción del producto final.
- c) **COSTO.**- Tener bajo costo y alta disponibilidad en el mercado na cional.

A continuación se analizan éstos puntos con respecto a los --- tres catalizadores estudiados:

- a) **SELECTIVIDAD.**- Por ser el ácido sulfúrico un ácido fuerte, éste tiende a deshidratar al alcohol formado al 2 etil 1 hexeno (re- ferencia Abstracts 95:80417r), alqueno colorido que contamina al producto y es muy difícil de eliminar. Para los otros dos áci-- dos, ésta reacción es mucho menor, por lo que se obtiene un pro- ducto de mayor calidad.
- b) **ELIMINACION.**- Ya que los tres catalizadores son ácidos, se pue- den eliminar fácilmente del producto, mediante un lavado con hi

- dróxido de sodio al 5% a aproximadamente 80°C.

c) ECONOMIA.- El catalizador de menor costo y mayor disponibilidad en el mercado, es el ácido sulfúrico, ya que éste es un químico básico para la industria. En cuanto a los otros dos catalizadores, se obtuvieron los siguientes datos en junio de 1984:

<u>ACIDO</u>	<u>PROVEEDOR</u>	<u>PRECIO/Kg</u>
BENCEN SULFONICO	Química Retzlaks	\$200.00
TOLUEN SULFONICO	Fordath	\$ 92.50
	Pigmentos y Oxidos	\$107.00

En conclusión, el catalizador que mejor cumple con las condiciones señaladas es el ácido toluen sulfónico, ya que aunque es el catalizador de menor actividad, no da lugar a reacciones secundarias, no contamina al producto, y está disponible a buen precio en el mercado nacional.

- dróxido de sodio al 5% a aproximadamente 80°C.

c) ECONOMIA.- El catalizador de menor costo y mayor disponibilidad en el mercado, es el ácido sulfúrico, ya que éste es un químico básico para la industria. En cuanto a los otros dos catalizadores, se obtuvieron los siguientes datos en junio de 1984:

<u>ACIDO</u>	<u>PROVEEDOR</u>	<u>PRECIO/Kg</u>
BENCEN SULFONICO	Química Retzloks	\$200.00
TOLUEN SULFONICO	Fordath	\$ 92.50
	Pigmentos y Oxidos	\$107.00

En conclusión, el catalizador que mejor cumple con las condiciones señaladas es el ácido toluen sulfónico, ya que aunque es el catalizador de menor actividad, no da lugar a reacciones secundarias, no contamina al producto, y está disponible a buen precio en el mercado nacional.

### III.- DISEÑO DEL SISTEMA REACCIONANTE

#### 3.1 INTRODUCCION.

Una vez estudiada la cinética de reacción, es posible proceder al diseño del o los recipientes en donde se pretende llevar a cabo la reacción de formación del D.O.P. a nivel industrial; ésto implica la determinación del tamaño -- del recipiente necesario para obtener una cantidad específica del producto y evaluar la temperatura, presión y composición de la mezcla reaccionante en el equipo.

Los reactores químicos son básicamente de dos tipos: -

- a) Un tanque cilíndrico con agitación, en donde toda la masa de reacción se concentra. (tanque agitado).
- b) Un tubo donde la masa fluye de principio a fin con muy poca o ninguna agitación. (reactor tubular).

En la primera forma, es posible obtener una concentración uniforme mediante una agitación adecuada, mientras que en un reactor tubular la agitación es mínima, lo que provoca concentraciones no homogéneas a lo largo del tubo. Estas diferencias, afectan profundamente los procesos de transferencia de masa y calor provocando que los procedimientos de diseño sean diferentes para éstos dos tipos.

Los tanques agitados se pueden operar por lotes o continuos, mientras que los tubulares únicamente se operan a régimen estacionario.

La reacción de formación de D.O.P. es una reacción en fase líquida, la cual requiere de una buena agitación para

mantenerse homogénea; debido a ésto, y a que es necesario extraer el agua para desplazar el equilibrio, el reactor más conveniente de usar es el tanque agitado.

Como se citó anteriormente, un tanque agitado puede ser operado continua o intermitentemente. Una operación -- continua en la industria química es el símil de una línea de ensamble dentro de la industria manufacturera. En los últimos años, muchos procesos por lotes han sido adaptados a procesos continuos, lo cual ha sido ventajoso especialmente en operaciones donde se requiere uniformidad en el producto, reducción de costos laborales y eliminación de tiempos muertos como lo son: la carga y descarga del reactor así como el calentamiento y/o enfriamiento del mismo. Así, un aumento en la productividad laboral ha resultado en una notable disminución en los costos de producción. -- Sin embargo, la operación continua no siempre disminuye -- los costos de producción debido a la disminución general de la tasa de reacción inherente al reactor continuo.

En éstos momentos en que la industria química lucha por satisfacer las altas demandas encarando las continuas alzas en los costos, la conversión de procesos de lotes a procesos continuos podría ser la única solución al problema.

La producción industrial de D.O.P. actualmente se lleva a cabo en procesos por lotes, siendo éste susceptible -

de operarse continuamente. En éste capítulo, se analizan la operación por lotes y la continua a fin de obtener criterios para la selección del método de operación más ventajoso. Es importante reconocer que de la operación de procesos por lotes se obtiene información para el diseño de reactores continuos, es por ésto, que el reactor intermitente es el primero en analizarse.

### 3.2 MODELO MATEMATICO PARA UN REACTOR INTERMITENTE.

En la operación intermitente o por lotes de un tanque agitado, una vez que el reactor ha sido cargado con las materias primas, se procede a llevar al sistema a las condiciones de reacción. Durante ésta etapa el agua formada se evapora simultáneamente con una parte de alcohol. Esta mezcla es condensada y separada en un decantador de donde el alcohol es alimentado nuevamente al reactor de tal manera que la corriente de salida del proceso es únicamente el agua formada durante la reacción, ya que el alcohol es reintegrado a la masa reaccionante. Sin embargo, el efecto de la evaporación del alcohol y su reintegración al sistema a una temperatura más baja son de considerarse en el balance de energía.

Una vez que se alcanza la máxima conversión, se transfiere el producto a otro recipiente para utilizar el reactor en el siguiente lote.

Haciendo el balance de materia en función del reactivo -

limitante y para todo el reactor, ya que la composición es uniforme a cualquier tiempo, tenemos:

VELOCIDAD DE DESAPARICION DEL REACTIVO LIMITANTE DEBIDO A LA REACCION QUIMICA

VELOCIDAD DE ACUMULACION DEL REACTIVO LIMITANTE EN EL REACTOR

... 3.1

Donde:

VELOCIDAD DE DESAPARICION DEL REACTIVO LIMITANTE DEBIDO A LA REACCION QUIMICA

$$= - (-r_A) V$$

... 3.2

VELOCIDAD DE ACUMULACION DEL REACTIVO LIMITANTE EN EL REACTOR

$$= \frac{dN_A}{dt}$$

... 3.3

Sustituyendo en la ecuación 3.1

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

... 3.4

Esta última expresión diferencial acoplada a la expresión de velocidad de reacción  $(-r_A)$  nos permite obtener la

limitante y para todo el reactor, ya que la composición es uniforme a cualquier tiempo, tenemos:

VELOCIDAD DE DESAPARICION DEL REACTIVO LIMITANTE DEBIDO A LA REACCION QUIMICA

VELOCIDAD DE ACUMULACION DEL REACTIVO LIMITANTE EN EL REACTOR

... 3.1

Donde:

VELOCIDAD DE DESAPARICION DEL REACTIVO LIMITANTE DEBIDO A LA REACCION QUIMICA

$$= - (-r_A)V$$

... 3.2

VELOCIDAD DE ACUMULACION DEL REACTIVO LIMITANTE EN EL REACTOR

$$= \frac{dN_A}{dt}$$

... 3.3

Sustituyendo en la ecuación 3.1

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

... 3.4

Esta última expresión diferencial acoplada a la expresión de velocidad de reacción  $(-r_A)$  nos permite obtener la

variación del reactivo limitante, y por tanto, el avance de la reacción con respecto al tiempo.

Debido a que el agua formada es extraída del reactor - continuamente, la masa dentro del recipiente no es constante y dependerá de la cantidad de agua formada:

$$M_t = M_0 - (N_{A0} - N_A)18 \quad \dots 3.5$$

Por otra parte, la variación de la temperatura de la - mezcla reaccionante con respecto al tiempo se obtiene realizando el siguiente balance de energía:

$$\begin{array}{l} \text{ENERGIA TRANSFERIDA} \\ \text{DESDE LOS ALREDEDOR} \\ \text{RES AL REACTOR} \end{array} = \begin{array}{l} \text{ACUMULACION DE} \\ \text{ENERGIA EN EL} \\ \text{REACTOR} \end{array} \quad \dots 3.6$$

Donde:

$$\begin{array}{l} \text{ENERGIA TRANSFERIDA} \\ \text{DESDE LOS ALREDEDOR} \\ \text{RES AL REACTOR} \end{array} = U \cdot A (T_g - T) dt \quad \dots 3.7$$

$$\begin{array}{l} \text{ACUMULACION DE} \\ \text{ENERGIA EN EL} \\ \text{REACTOR} \end{array} = \Delta H_r (-r_A) V \cdot dt + M_t \cdot c_p \cdot dT + \Delta H_{V_{H_2O}} \cdot (-r_A) V \cdot dt + \Delta H_{V_{OH}} \cdot (-r_A) V \cdot dt + \rho c_{p_{OH}} (-r_A) V (T - T_R) dt \quad \dots 3.8$$

Sustituyendo en la ecuación 3.6 , dividiendo entre dt y despejando al término dependiente de la temperatura se -

obtiene:

$$M_c cp \frac{dT}{dt} = U \cdot A (T_s - T) - (-r_A) V (\Delta H_r + \Delta H_{V_{H_2O}} + \Delta H_{V_{OH}} + cp_{OH} (T - T_R) \alpha) \quad \dots 3.9$$

Sustituyendo la ecuación 3.5 en la expresión anterior:

$$(M_o - (N_{AO} - N_A) 18) cp \frac{dT}{dt} = U \cdot A (T_s - T) - (-r_A) V (\Delta H_r + \Delta H_{V_{H_2O}} + \Delta H_{V_{OH}} + cp_{OH} (T - T_R) \alpha) \quad \dots 3.10$$

Como se puede apreciar en ésta última ecuación, la variación de la temperatura con respecto al tiempo, depende del calor generado o absorbido por efecto de la reacción química ( $\Delta H_r$ ), de la cantidad de calor que se transfiere desde o hacia los alrededores ( $U \cdot A (T_s - T)$ ), de la cantidad de masa y sus propiedades calóricas ( $(M_o - (N_{AO} - N_A) 18) cp$ ) del calor absorbido por el agua y el alcohol al evaporarse ( $\Delta H_{V_{H_2O}} + \Delta H_{V_{OH}}$ ), y por último de la cantidad y temperatura del alcohol recirculado ( $cp_{OH} (T - T_R) \alpha$ ).

### 3.3 MODELO MATEMATICO PARA UN SISTEMA CONTINUO DE REACTORES.

En la operación continua, los reactivos son alimentados junto con el catalizador en una sola corriente. La mezcla agua-alcohol formada se elimina constantemente por el domo en forma de vapor, el cual se condensa para decantar y recircular el alcohol. Así mismo la mezcla más rica en D.O.

P. es extraída por la parte inferior, de tal manera que se logra una operación estable donde las propiedades de las corrientes de entrada y salida no varían con respecto al tiempo.

En un sistema continuo típico, los reactores son conectados en serie logrando así que la corriente de salida del primer reactor sea alimentada al segundo, la de salida de éste al tercero y así, sucesivamente. Cada reactor por supuesto deberá contar con su propio agitador, su chaqueta para transferencia de calor y su condensador con decantador para eliminar el agua formada y recircular el alcohol. Esto se puede apreciar claramente en la figura 3.1 .

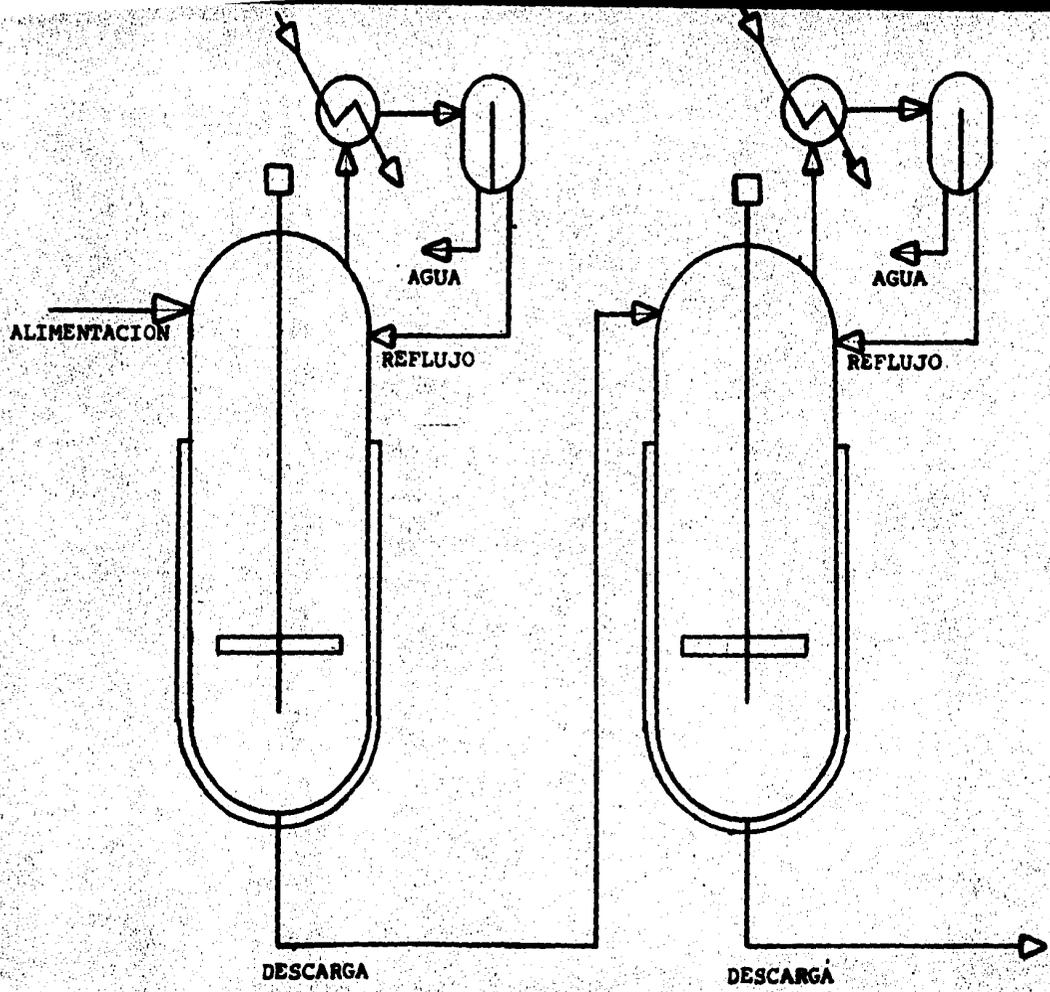
Para que el diseño continuo sea aplicable, cada reactor deberá cumplir con las siguientes premisas de diseño:

a) El mezclado en cada reactor es tal que se obtiene una mezcla homogénea por lo que no existen gradientes de concentración en el recipiente.

b) La concentración de reactivos y productos en la corriente de salida es idéntica a la concentración en el reactor.

c) El volumen de materia prima tratada y su concentración son constantes durante toda la operación del reactor.

d) La tasa de reacción para un sistema continuo, será la misma que para un sistema de reacción por lotes cuando la concentración de los reactivos sea la misma en ambos sistemas.



**FIGURA 3.1**

Reactores Continuos

La relación entre la corriente de entrada a cada reactor y las corrientes de salida, se puede obtener realizando un balance de materia global:

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO} \\ \text{QUE ENTRA AL} \\ \text{REACTOR } R_1 \end{array} = \begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO QUE} \\ \text{SALE POR LA PAR-} \\ \text{TE INF. DEL REAC} \\ \text{TOR } R_1 \end{array} + \begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO DE} \\ \text{AGUA QUE SALE} \\ \text{DEL DECANTADOR} \\ \dots 3.11 \end{array}$$

En donde:

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO} \\ \text{QUE ENTRA AL} \\ \text{REACTOR } R_1 \end{array} = F_{i-1} \rho \quad \dots 3.12$$

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO QUE} \\ \text{SALE POR LA PAR-} \\ \text{TE INF. DEL REAC} \\ \text{TOR } R_1 \end{array} = F_1 \rho \quad \dots 3.13$$

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MASICO DE} \\ \text{AGUA QUE SALE} \\ \text{DEL DECANTADOR} \end{array} = (-r_{A_1}) V_1 \cdot 18 \quad \dots 3.14$$

Sustituyendo en la ecuación 3.11 se obtiene:

$$F_{i-1} \rho = F_1 \rho + (-r_{A_1}) V_1 \cdot 18 \quad \dots 3.15$$

La masa de alcohol recirculado se puede evaluar al igual que en el reactor intermitente en función del agua evaporada y de la relación de presiones de vapor ( $\alpha$ ).

$$\begin{array}{l} \text{MASA DE ALCOHOL} \\ \text{RECIRCULADA} \end{array} = (-F_{A1})V_1 \cdot \alpha \cdot 130 \quad \dots 3.16$$

Por otra parte, el balance de reactivo limitante para cada reactor es:

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MOLAR} \\ \text{DE REACTIVO} \\ \text{LIMITANTE QUE} \\ \text{ENTRA AL REACTOR}_1 \end{array} = \begin{array}{l} \text{FLUJO MOLAR} \\ \text{DE REACTIVO} \\ \text{LIMITANTE QUE} \\ \text{SALE DEL REACTOR}_1 \end{array} + \begin{array}{l} \text{VELOCIDAD DE DESA-} \\ \text{PARICION DEL REAC-} \\ \text{TIVO LIMITANTE DE-} \\ \text{BIDO A LA REACCION} \\ \text{QUIMICA EN EL REAC-} \\ \text{TOR}_1 \end{array} \quad \dots 3.17$$

En donde:

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MOLAR DE REACTIVO LIMITANTE} \\ \text{QUE ENTRA AL REACTOR}_1 \end{array} = [M]_1 - 1 \cdot F_1 - 1 \quad \dots 3.18$$

$$\begin{array}{l} \text{FLUJO MOLAR DE REACTIVO LIMITANTE} \\ \text{QUE SALE DEL REACTOR}_1 \end{array} = [M]_1 \cdot F_1 \quad \dots 3.19$$

VELOCIDAD DE DESAPARICION

DEL REACTIVO LIMITANTE

$$\text{DEBIDO A LA REACCION QUI-} = (-r_{A_1}) V_1 \quad \dots 3.20$$

MICA EN EL REACTOR<sub>1</sub>

Sustituyendo en la ecuación 3.17 se obtiene:

$$\frac{[M]_{1-1} \cdot F_{1-1}}{V_1} = \frac{[M]_1 \cdot F_1}{V_1} + (-r_{A_1}) \quad \dots 3.21$$

Una combinación apropiada de las ecuaciones 3.15 y --- 3.21 puede usarse para evaluar el volumen requerido de cada reactor para obtener una concentración dada en la corriente de descarga conociendo las características de la corriente de entrada y la velocidad de reacción, la cual es constante en todo el recipiente como consecuencia directa de la suposición de un mezclado perfecto.

Para evaluar la velocidad de reacción, es necesario establecer la temperatura de operación del reactor, la cual es función del balance de energía en el mismo.

La expresión general de balance es:

$$\text{ENTRADA} + \text{GENERACION} = \text{SALIDA} \quad \dots 3.22$$

En donde:

$$\begin{aligned} \text{ENTRADA} &= \text{CALOR TRANSMITIDO POR LA PARED DEL REACTOR}_1 + \text{CONTENIDO ENERGETICO DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA} \\ &\dots 3.23 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{GENERACION} &= \text{CALOR DESPRENDIDO POR LA REACCION QUIMICA} \\ &\dots 3.24 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SALIDA} &= \text{CONTENIDO ENERGETICO DE LAS CORRIENTES DE SALIDA} \\ &\dots 3.25 \end{aligned}$$

A continuación se desglosan cada uno de éstos términos a fin de obtener la expresión matemática del balance:

CALOR TRANSMITIDO

$$\begin{aligned} \text{POR LA PARED DEL REACTOR}_1 &= U A (T_p - T) \\ &\dots 3.26 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CONTENIDO ENERGETICO DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA} &= F_{i-1} c_p (T_{alim} - T_{ref}) + (-F_{A_1}) V_1 \alpha \cdot c_{p0} (T_{recir} - T_{ref}) \\ &\dots 3.27 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CALOR DESPRENDIDO POR LA REACCION QUIMICA} &= -(-F_{A_1}) V_1 \Delta H_r \\ &\dots 3.28 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{CONTENIDO ENERGETICO} \\
 \text{DE LAS CORRIENTES DE} \\
 \text{SALIDA}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 F_1 \cdot c_p \cdot (T - T_{ref}) + (r_{AL}) V_1 \\
 = (c_{p,i} (T - T_{ref}) + \Delta H_{V_{H_2O}}) + (r_{AL}) V_1 \\
 \propto (c_{p_{OH}} (T - T_{ref}) + \Delta H_{V_{OH}})
 \end{array}
 \dots 3.29$$

Tomando como temperatura de referencia la temperatura de operación del reactor, y sustituyendo en la expresión general de balance, se obtiene:

$$\begin{array}{l}
 U \cdot A (T_s - T) + F_{i-1} \cdot c_p (T_{alim} - T) + (-r_{AL}) V_1 \cdot c_{p_{OH}} (T_{recir} - T) - (-r_{AL}) V_1 \Delta H_r = (-r_{AL}) V_1 \cdot \Delta H_{V_{H_2O}} + (r_{AL}) V_1 \cdot c_{p_{OH}} \cdot \Delta H_{V_{OH}}
 \end{array}
 \dots 3.30$$

### 3.4 EVALUACION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

Este coeficiente es función tanto de las propiedades físicas de la mezcla reaccionante y el medio de calentamiento, como de las dimensiones físicas del reactor y velocidad de agitación.

Despreciando la resistencia a la transferencia de calor de la pared del reactor, el coeficiente de transferencia de calor global es:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o}}
 \dots 3.31$$

Para evaluar el coeficiente de transferencia de calor interno " $h_i$ ", se utilizó la correlación de Chilton, Drew y Jebens, la cual se expresa como:

$$\frac{h_1 D_1}{k} = 0.36 \left( \frac{L^2 N}{\mu} \right)^{2/3} \left( \frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad \dots 3.32$$

Despejando el coeficiente de transferencia de calor in terno y despreciando el efecto de viscosidad en la capa límite de la pared interna del reactor (puesto que la mezcla es poco viscosa), se tiene:

$$h_1 = \frac{0.36 k \left( \frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^{2/3} \left( \frac{c_p \mu}{k} \right)^{1/3}}{D_1} \quad \dots 3.33$$

Sustituyendo los valores de las propiedades físicas de la mezcla reaccionante (anexo 1) y simplificando, se obtiene la siguiente ecuación:

$$h_1 = \frac{1.2450648 \times 10^{-11} (L^2 N (1.1769 - 0.0007T))^{2/3} (\exp(-0.28472T + 0.0003415T^2))^{1/3}}{D_1} \quad \dots 3.34$$

Para evaluar el coeficiente de transferencia de calor externo " $h_o$ ", se utilizó la correlación de Stanton para chaqueta convencional, la cual se expresa como:

$$h_o = 0.023 \left( \frac{4w}{I_{BP}\mu} \right)^{-0.2} \left( \frac{cp\mu}{k} \right)^{-2/3} \frac{cp \cdot w}{J \cdot I_{BP}}$$

... 3.35

Utilizando como medio de calentamiento el aceite mobil therm light 603, cuyas propiedades físicas en el intervalo de 140 a 150 °C son:

$$\mu = 0.0156 \text{ g/cm seg}$$

$$cp = 0.562 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$k = 0.0003 \text{ cal/seg cm } ^\circ\text{C}$$

$$\rho = 0.781 \text{ g/cm}^3$$

Se obtiene la siguiente ecuación:

$$h_o = 0.00045 \left( \frac{w}{I_{BP}} \right)^{0.8} \cdot \frac{1}{J}$$

... 3.36

Sustituyendo las ecuaciones 3.34 y 3.36 en la ecuación 3.31, se obtiene una expresión para evaluar el coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura de la masa reaccionante, las características físicas del reactor y la velocidad de agitación.

ECUACION PARA EVALUAR EL COEFICIENTE GLOBAL DE  
TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL REACTOR

$$U = \frac{1}{\frac{D_1}{1.2450648 \times 10^{-11} (1.2N(1.1769 - 0.0007 T))^{2/3}} + \frac{1}{0.00045 \left(\frac{W}{I_{BP}}\right)^{0.8} \frac{1}{J}}}$$

$$(\exp(-0.284072T + 0.0003415T^2))^{-1/3}$$

... 3.37

### 3.5 REACTOR INTERMITENTE.

A continuación se describen las consideraciones hechas para la aplicación del modelo matemático desarrollado para éste reactor, el algoritmo de cálculo empleado para su resolución y el análisis de sensibilidades realizado para caracterizar al reactor.

#### 3.5.1 Consideraciones Aplicadas al Modelo.-

##### a) Volumen de mezcla reaccionante.

En vista de que la densidad de la mezcla reaccionante depende de la temperatura, y al parecer es independiente de la conversión, el volumen de la mezcla reaccionante variará debido a un cambio en la temperatura y al cambio en la masa total reaccionante, ya que continuamente se está eliminando el agua del sistema. Aplicando la ecuación 3.5 y la correlación de densidad en función de la temperatura en la expresión  $V = M/\rho$ , se obtiene la ecuación 3.38 la cual determina el volumen de la mezcla reaccionante en función de la temperatura y el avance de la reacción.

$$V = \frac{M_0 - (N_{A0} - N_A) 18}{1.1769 - 0.0007 T}$$

... 3.38

## b) Modelo Cinético.

Con objeto de adecuar la ecuación cinética al modelo es necesario hacer algunas conversiones de unidades y expresarla en función de los parámetros más significativos para el modelo.

Multiplicando el modelo cinético por la relación  $N_{A0}/V$  se obtiene:

$$\frac{N_{A0}}{V} \frac{dc}{dt} = (-r_A) = \left( \frac{\frac{N_{A0}}{V} K_s K_c K_e C_k \exp(-E/RT) \cdot (1 + \beta c)}{\frac{1}{1-c} - \beta \ln \frac{1}{1-c} \cdot \frac{1}{1+\beta c}} \right) \dots 3.39$$

Fijando los valores de las constantes como:

$$K_s = 0.877 \times 10^6 \text{ min}^{-1} = 1.46166 \times 10^4 \text{ seg}^{-1}$$

$$K_c = 0.31 \text{ (para el ácido toluen sulfónica)}$$

$$K_e = 1.027 = 6.75 \times 10^{-4}$$

$$E = 13200 \text{ cal/gmol}$$

$$R = 1.98 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{K}$$

$$\beta = 1.145$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 3.39 y simplificando se obtiene:

$$(-r_A) = \frac{N_{A0}}{V} C_k (4653.5 - 3.0585e) \exp(-6643.18/T) \cdot \left( \frac{1 + 1.145c}{\frac{1}{1-c} - 1.145 \ln \frac{1}{1-c} \cdot \frac{1}{1 + 1.145c}} \right) \dots 3.40$$

c) Relación Molar de la Mezcla Evaporada.

Esta relación es aproximadamente igual al cociente de las presiones de vapor de los dos componentes volátiles del sistema, el alcohol 2-etil hexílico y el agua.

$$\alpha = \frac{P_{OH}^0}{P_{H_2O}^0} \quad \dots 3.41$$

Donde:

$$\ln P_{OH}^0 = 19.9247 - \frac{5768.45}{-22.958 + T} \quad \dots 3.42$$

$$\ln P_{H_2O}^0 = 18.3036 - \frac{3816.44}{-46.130 + T} \quad \dots 3.43$$

Sustituyendo en la ecuación 3.41 y simplificando al máximo la expresión resultante es:

$$\alpha = e \left( 1.6211 - \frac{1952.01T - 178480.77}{T^2 - 69.088T + 1059.05} \right) \quad \dots 3.44$$

d) Calores Latentes de Vaporización.

Tanto para el agua como para el 2-etil hexanol se admiten variaciones lineales del calor latente de vaporización -- con respecto a la temperatura, obteniéndose las siguientes ecuaciones válidas de 330 a 450 °K.

$$\Delta H_{V_{H_2O}} = 14084.80 - 11.778T \quad \dots 3.45$$

$$\Delta H_{V_{OH}} = 22854.86 - 23.582T \quad \dots 3.46$$

e) Ecuación de Balance de Energía.

Con objeto de simplificar la ecuación 3.10, se consideran los siguientes parámetros como constantes:

$$\Delta H_r = -3240 \text{ cal/mol.}$$

$$c_p = .575 \text{ cal/g}^\circ\text{C.}$$

$$T_R = 80^\circ\text{C} = 353^\circ\text{K.}$$

$$c_{p_{OH}} = 103.35 \text{ cal/mol}^\circ\text{C.}$$

Despejando la relación  $dT/dt$  y sustituyendo los valores de las constantes listadas anteriormente se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-r_A)V(-3240 + \Delta H_{V_{H_2O}} + \Delta H_{V_{OH}} + 103.35(T - 353)) + U \cdot A(T_s - T)}{-(N_O - (N_{AO} - N_A)18)0.575} \quad \dots 3.47$$

f) Conversión.

El avance de la reacción se evalúa conforme al reactivo limitante por la expresión:

$$C = \frac{N_{AO} - N_A}{N_{AO}} \quad \dots 3.48$$

## g) Masa de Reacción al Tiempo Cero.

Con objeto de determinar la masa reaccionante inicial en función de los parámetros a estudiar, se desarrollo la siguiente ecuación:

$$\begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Reacción} \\ \text{al Tiempo} \\ \text{Cero} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Monoéster} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Alcohol} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Catalizador} \end{array} \quad \dots 3.49$$

En donde:

$$\begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Monoéster} \end{array} = \left( \begin{array}{l} \text{Moles de} \\ \text{Anhidrido} \end{array} \right) \cdot 278 \quad \dots 3.50$$

$$\begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Alcohol} \end{array} = \left( \begin{array}{l} \text{Moles de} \\ \text{Anhidrido} \end{array} \right) \cdot 130 \cdot \left( \frac{\% \text{ exceso alcohol}}{100} + 1 \right) \quad \dots 3.51$$

$$\begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Catalizador} \end{array} = \left( \begin{array}{l} \text{Moles de} \\ \text{Anhidrido} \end{array} \right) \cdot 278 \cdot \left( \frac{\% \text{ Catalizador}}{100} \right) \quad \dots 3.52$$

Sustituyendo en la expresión inicial:

$$\begin{array}{l} \text{Masa de} \\ \text{Reacción} \\ \text{al Tiempo} \\ \text{Cero} \end{array} = \left( \begin{array}{l} \text{Moles de} \\ \text{Anhidrido} \end{array} \right) \left( 278 + 130 \left( \frac{\% \text{ exceso alcohol}}{100} + 1 \right) + 278 \frac{\% \text{ Catalizador}}{100} \right) \quad \dots 3.53$$

Aplicando la Simbología se obtiene:

$$M_o = N_{Ao} \left( 278 + 130 \cdot \left( \frac{e}{100} + 1 \right) + 278 \cdot \frac{C_K}{100} \right) \quad \dots 3.54$$

#### h) Dimensiones del Recipiente.

Las dimensiones del reactor son función de la masa inicial cargada al reactor y de la relación altura / diámetro (Al/D), seleccionada para el recipiente.

Con la masa y temperatura al tiempo cero se calcula el volumen inicial:

$$V_o = \frac{M_o}{\rho} \quad \dots 3.55$$

Aplicando la correlación de densidad en función de la temperatura se obtiene:

$$V_o = \frac{M_o}{1.1769 - 0.0007T} \quad \dots 3.56$$

Suponiendo un 80% de llenado del recipiente:

$$VR = \frac{V_o}{0.8} \quad \dots 3.57$$

El volumen del reactor (VR), es igual a la suma del volumen de la envolvente más el volumen de las tapas. Suponiendo tapas toriesféricas se tiene:

$$VR = \frac{\pi D_i^2}{4} A_1 + 2 \cdot 0.084672 D_i^3 \quad \dots 3.58$$

Utilizando la relación altura / diámetro (A1/D), al despejar el diámetro se obtiene la siguiente ecuación:

$$D_i = \sqrt[3]{\frac{VR}{\frac{\pi (A_1/D)}{4} + 0.169344}} \quad \dots 3.59$$

Por consiguiente la altura del reactor será igual a:

$$A_1 = (A_1/D) \cdot D_i \quad \dots 3.60$$

El área de transferencia de calor es igual a la suma del 80% del área del envolvente más el área de la tapa inferior del reactor:

$$A = 0.8 \cdot \pi \cdot D_i \cdot A_1 + \frac{\pi}{4} \left( D_i^2 + 2.54 \cdot D_i + \frac{D_i^2 + 2.54}{2.4} + 17.78 + 0.04 D_i \right)^2 \quad \dots 3.61$$

Por último si se establece que el largo de la paleta de agitación es un 70% del diámetro del recipiente se tiene:

$$L = 0.7 D_i \quad \dots 3.62$$

Las dimensiones de la chaqueta, así como las revoluciones del agitador son variables independientes y se seleccionan mas adelante.

### 3.5.2. Algoritmo de Cálculo.

Al aplicar las consideraciones anteriores, el reactor intermitente queda representado por dos ecuaciones diferenciales y 7 ecuaciones lineales las cuales definen las variables de las dos ecuaciones de cambio.

Para resolver simultáneamente este sistema de ecuaciones se utilizó el método numérico Runge-Kutta de IV orden que tiene una gran estabilidad numérica y la facilidad de programarse en un microprocesador. Este método se basa en la aplicación de la fórmula de recurrencia:

$$Y_{n+1} = Y_n + h \phi(X_n, Y_n) \quad \dots 3.63$$

En donde:

$$\phi(X_n, Y_n) = 1/6(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad \dots 3.64$$

$$K_1 = F(X, Y) \quad \dots 3.65$$

$$K_2 = F(X + h/2, Y + hK_1/2) \quad \dots 3.66$$

$$K_3 = F(X + h/2, Y + hK_2/2) \quad \dots 3.67$$

$$K_4 = F(X + h, Y + hK_3)$$

... 3.68

Este método tiene además las ventajas de ser un procedimiento de un sólo paso, es decir, para determinar el siguiente valor de la variable dependiente ( $Y_{n+1}$ ), se necesita conocer únicamente los valores de las variables ( $X_n$  y  $Y_n$ ) del punto anterior, y de no requerir la evaluación de ninguna derivada sino únicamente valores de la función ( $F(X, Y)$ ).

Al aplicar éste método al modelo de reactor intermitente ya establecido, las ecuaciones diferenciales 3.4 y 3.47 toman la forma recursiva siguiente:

BALANCE DE MATERIA (3.4), se transforma a:

$$N_{A_{n+1}} = N_{A_n} + h \phi(t_n, N_A) \quad \dots 3.69$$

BALANCE DE ENERGIA (3.47) se transforma a:

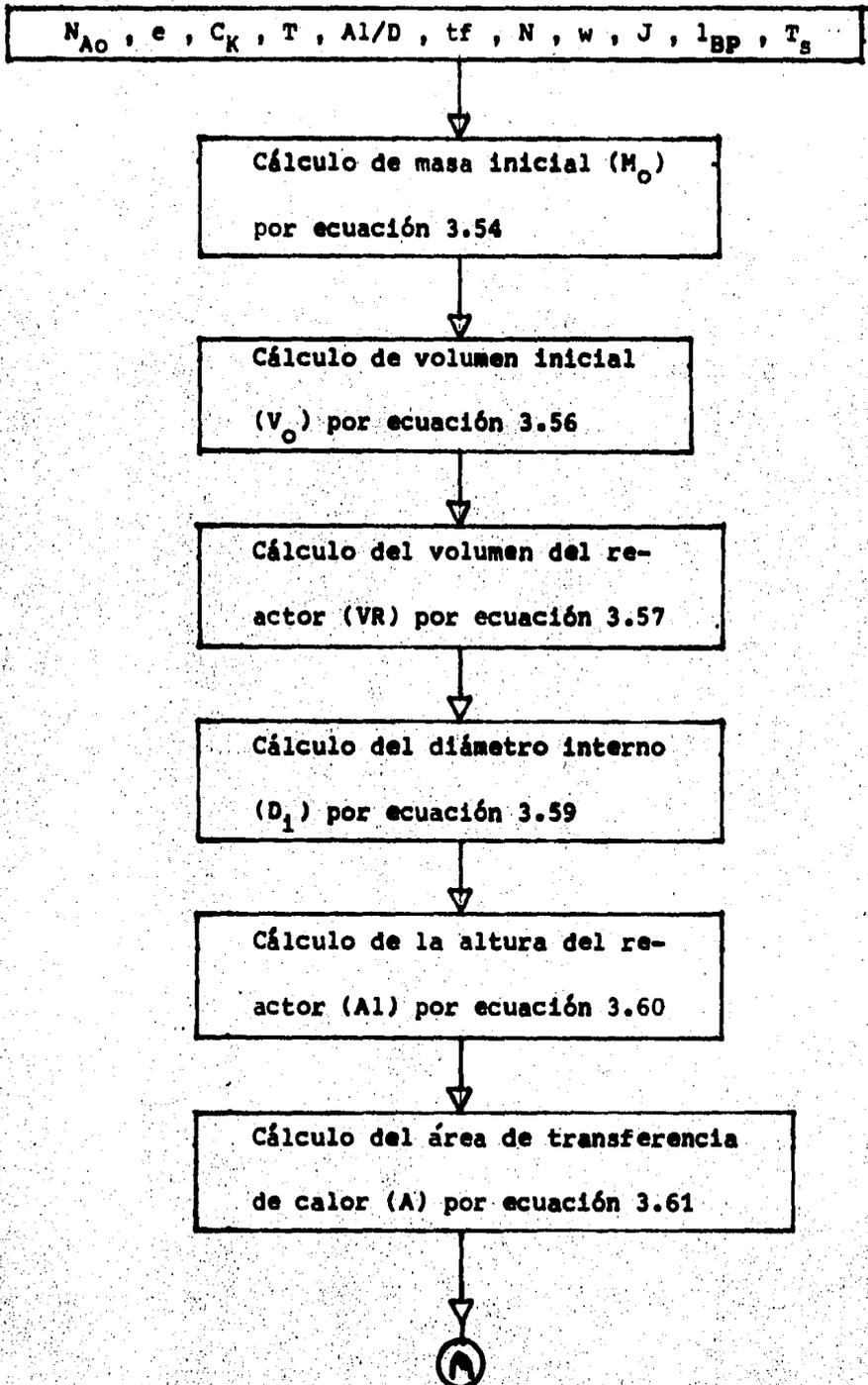
$$T_{n+1} = T_n + h \phi(t_n, T_n) \quad \dots 3.70$$

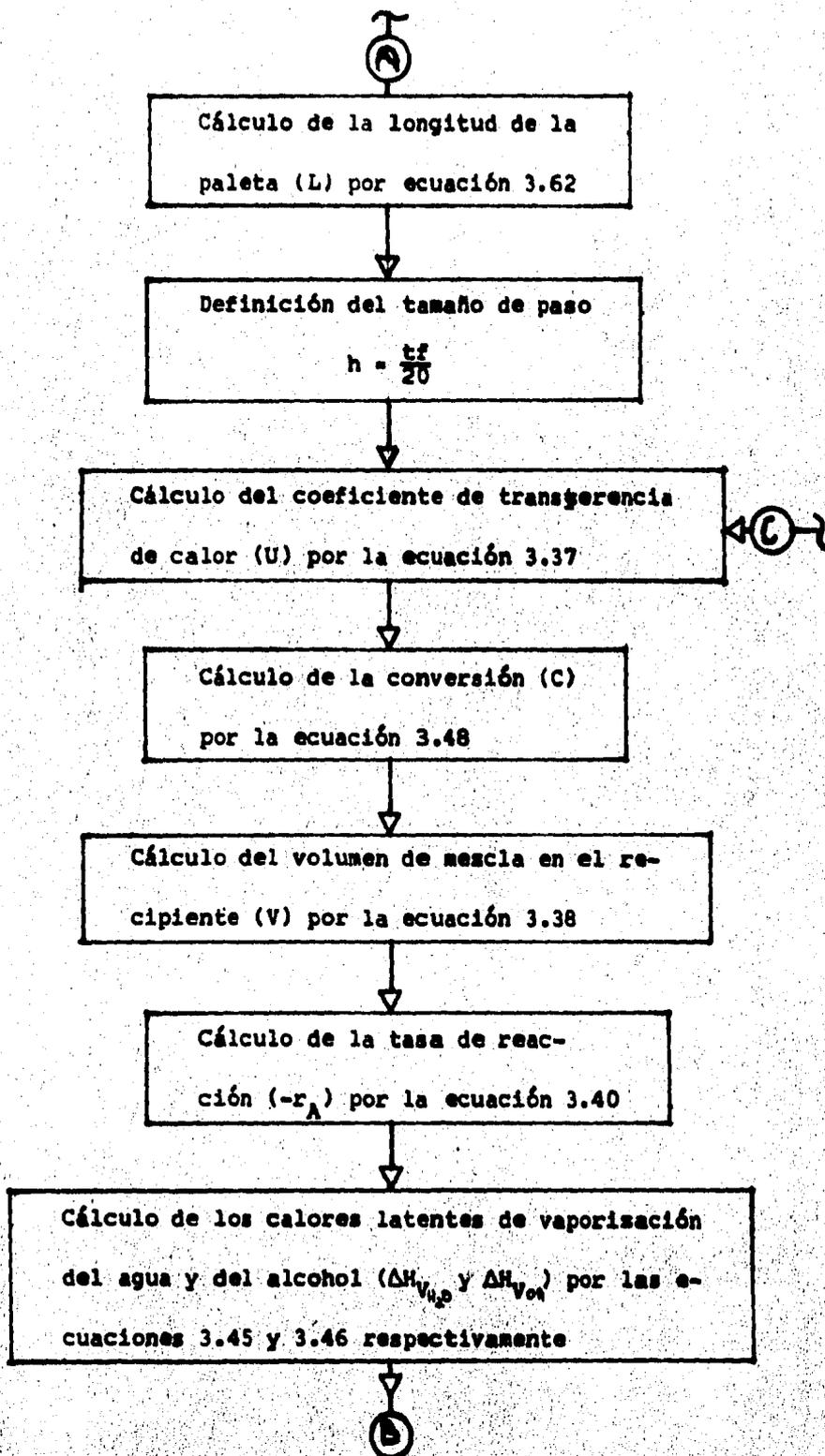
Las condiciones iniciales quedan establecidas al indicarse la cantidad de anhídrido ftálico cargado al reactor y la temperatura de disolución del anhídrido en el alcohol, -- considerándose éste punto el inicio de la reacción.

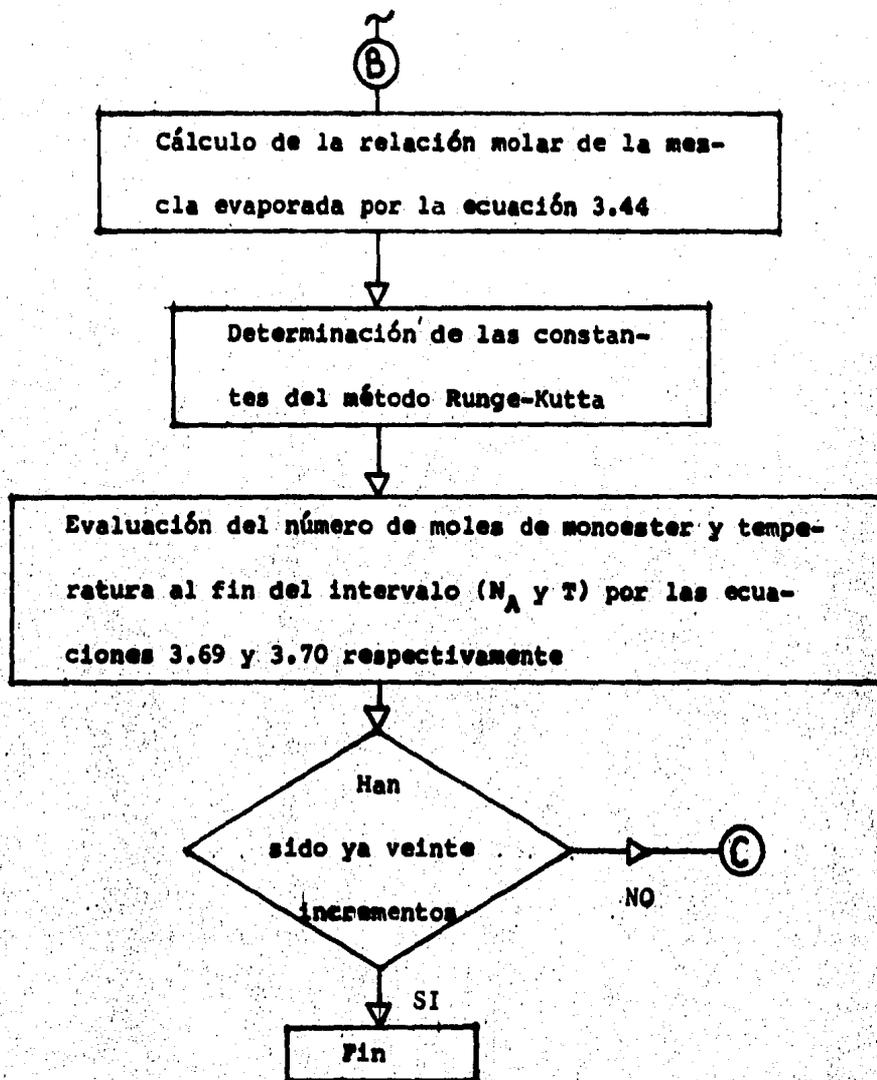
El tamaño de paso ( $h$ ) se define como el cociente entre el tiempo final de integración y el número de intervalos deseados. En éste caso se trabaja con un número de intervalos constante e igual a 20, y se varía el tiempo final de inte-

-gración.

Planteado ya el esquema, se elaboró un programa en lenguaje "basic" con el fin de resolver el modelo para diferentes condiciones y tener bases para seleccionar las más adecuadas. El diagrama de flujo y listado de éste programa, se muestran a continuación:

Diagrama de Flujo Para el Programa del Reactor Intermitente.





LIST Listado Para el Programa del Reactor Intermitente.

61

```

5 DATA 373.16824,2,18.058,4.5,.75,418.,425,28.5,5000
6 DEF FN D(X) = INT (X * 10) / 10: DEF FN DI(X) = INT (X * 1
0000) / 10000
7 HOME: INPUT "UTILIZARA IMPRESORA(SI O NO?):"NN$: INPUT "DESEA
GRAFICAR RESULTADOS(SI O NO?):"IG$
10 READ T,NO,LD,LBP,J,N,TS,CK,E,W
15 IF NN$ = "SI" THEN PRINT CHR$(4)"PR#1"
16 MU = NO * (278 + 130 * (E / 100 + 1) + 278 * CK / 100)
17 VO = MU / (1.1769 - 0.0007 * T):VR = VO / 0.3:DI = (VR / (3.14
16 * LD / 4 + 0.084672)) ^ (1 / 3)
18 AL = LD * DI:A = 0.8 * 3.1416 * DI * AL + 3.1416 / 4 * (DI + 2
.54 + (DI + 2.54) / 24 + 17.78 + 0.04 * DI) ^ 2
19 L = 0.7 * DI
20 NA = NO: GOSUB 1000:TI = 0
25 HOME: PRINT "TIEMP.": TAB(10);"TEMP.": TAB(20);"CONV.": TA
B(30);"C.TERM.R.": PRINT "(SEG)": TAB(10);"(K)": TAB(30);"CAL/
SEG"
30 DIM TE(22),NA(22),TI(22),C(22):TE(1) = T:NA(1) = NO:TI(1) = 0
FOR I = 1 TO 21: PRINT FN D(TI(I)); TAB(10); FN D(TE(I)); TAB
(20); FN DI(C); TAB(30):CT
40 T = TE(I):NA = NA(I): GOSUB 800:CT = U * A * (TS - T):C(I) = C
(I) + FN F1(TI):J1 = FN F2(TI):T = TE(I) + 1 / 2 * H * K1:NA =
NA(I) + 1 / 2 * H * J1: GOSUB 800:K2 = FN F1(TI):J2 = FN F2(TI)
45 T = TE(I) + 1 / 2 * H * K2:NA = NA(I) + 1 / 2 * H * J2: GOSUB
800:K3 = FN F1(TI):J3 = FN F2(TI):T = TE(I) + H * K3:NA = NA(I)
+ H * J3: GOSUB 800:K4 = FN F1(TI):J4 = FN F2(TI)
50 TE(I + 1) = TE(I) + 1 / 6 * (K1 + 2 * K2 + 2 * K3 + K4) * H:NA
(I + 1) = NA(I) + 1 / 6 * (J1 + 2 * J2 + 2 * J3 + J4) * H:TI(I +
1) = TI(I) + H: NEXT I: IF G$ = "SI" GOTO 10000
60 PRINT CHR$(4)"PR#0": END
800 U = 1 / (DI / (1.2450648E - 11 * (L * L * N * (1.1769 - 0.000
7 * T)) ^ (2 / 3) * (EXP(-0.2840723 * T + 0.0003415 * T * T))
^ (-1 / 3)) + J / 0.00045 / (W / LB) ^ 0.8)
810 C = (NO - NA) / NO
820 V = (MU - (MU - NA) * 18) / (1.1769 - 0.0007 * T)
830 RA = NO / V * CK * (453.5 - 3.0585 * E) * (1 + 1.145 * C) /
(1 / (1 - C) - 1.145 * LOG(1 / (1 - C)) * 1 / (1 + 1.145 * C))
* EXP(-6643.18 / T)
840 H2 = 14034.8 - 11.778 * T
850 OH = 22854.86 - 23.562 * T
855 ALFA = EXP(1.6211 - (1952.01 * T - 178480.77) / (T ^ 2 - 69
.088 * T + 1059.05))
860 RETURN
1000 DEF FN F1(TI) = (U * A * (TS - T) - RA * V * (-3240 + H2
+ OH * ALFA + .795 * (T - 353) * ALFA)) / ( + (MU - (NO - NA) *
18) * .575)
1010 DEF FN F2(TI) = -V * RA
1020 HOME: INPUT "TIEMPO FINAL DE INTEGRACION=":TF:H = TF / 20:
RETURN
10000 PRINT CHR$(4)"OPEN DATOS": PRINT CHR$(4)"WRITE DATOS":
PRINT 21;",";12;",";NN$: PRINT "TIEMPO": PRINT "CONVERSION": PRIN
T "TEMPERATURA/500"
10010 FOR I = 1 TO 21: PRINT TI(I): PRINT C(I): PRINT TE(I) / 50
0: NEXT I
10020 PRINT CHR$(4)"CLOSE DATOS": PRINT CHR$(4)"PR#0": PRINT
CHR$(4)"RUN PLOT/MINIMOS"

```

### 3.5.3 Análisis de Sensibilidades.-

Este análisis se realizó con objeto de determinar el efecto de las variables sobre el comportamiento del reactor, logrando así establecer las bases para seleccionar sus valores más adecuados.

Para unas condiciones base se modificó una por una cada variable identificándose así, el efecto individual que ejerce ésta sobre el sistema. Los resultados monitoreados fueron para un --- tiempo dado: la temperatura, la conversión y la cantidad de calor que se transfiere por las paredes del reactor. Los rangos sobre los que fluctuaron las distintas variables se indican a continuación:

#### a) Relación altura diámetro del recipiente.(A1/D)

Se varió de 1 a 3 debido a que dentro de este rango se encuentran la mayoría de reactores del tipo tanque agitado.

#### b) Separación entre baffles de la chaqueta.(1<sub>BP</sub>)

se varió desde 9 hasta 90 cm. a fin de obtenerse un área de flujo adecuada para el aceite de calentamiento, la cual permita alcanzar un buen coeficiente de transferencia de calor sin llegar a excesos, ya que, a menor separación mayor cantidad de baffles son necesarios para cubrir la misma área y por tanto, mayor consumo de materiales y de mano de obra en la fabricación de la chaqueta.

c) Separación entre el reactor y la chaqueta.(J)

se varió de 3 a 6 cm. tomando en consideración, los factores enumerados en el inciso anterior y el volumen de aceite de calentamiento requerido para llenar la chaqueta.

d) Velocidad de rotación del agitador.(N)

Se varió de .1 a 10 R.P.S. a fin de obtener un buen coeficiente de transferencia de calor por la parte interna del recipiente.

e) Temperatura media del aceite en la chaqueta.( $T_g$ )

Se varió de 110 a 145 °C. Estos límites se establecieron debido al rango de aplicación del modelo cinético. El límite máximo de temperatura media en la chaqueta queda fijado en 145 °C suponiendo una diferencia máxima de temperaturas entre la chaqueta y la carga de 5 °C.

f) Concentración de catalizador.( $C_K$ )

Se varió de 0.1 a 0.7 % , ya que fueron los límites dentro de los cuales se desarrollo el modelo cinético.

g) Por ciento de exceso de alcohol.(e)

Se varió de 20 a 200 % , ya que fueron los límites dentro de los cuales se desarrollo el modelo cinético.

h) Flujo másico de aceite en la chaqueta.(w)

se varió de 1000 a 30000 g/seg. , a fin de determinar el flujo adecuado para obtener un buen coeficiente de transferen--

- cia de calor, y una diferencia de temperaturas adecuada entre la entrada y salida de la chaqueta.

i) Temperatura de inicio. (T)

Se consideró como inicio de reacción la temperatura de disolución del anhídrido ftálico en el alcohol que es de 100 °C. Este parámetro se consideró fijo.

j) Moles de anhídrido ftálico cargadas al reactor. ( $N_{A0}$ )

Esta variable nos determina directamente la capacidad del reactor por lo que se mantuvo fija a fin de observar el efecto de las otras variables para una capacidad dada de 6 toneladas de D.O.P. por carga, lo que nos lleva a 16824 gmol de anhídrido ftálico por lote.

k) Tiempo final de integración. ( $t_f$ )

Este tiempo se seleccionó de tal manera que se lograra una conversión del 99% del monoéster a fin de poder comparar fácilmente los resultados obtenidos.

Después de realizar una serie de simulaciones en el microprocesador, los resultados obtenidos indican que:

- a) La relación altura diámetro del recipiente no afecta sensiblemente al tiempo total de reacción; como se puede ver en la tabla para una variación del 50% en ambos sentidos de esta relación, el tiempo necesario para obtener la conversión deseada -

no varía en más de un 3%

A1/D	tf (seg)	
1	16823	
<u>2</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
3	16333	

b) La separación entre bafles de la chaqueta afecta directamente al coeficiente de transferencia de calor por el lado de la chaqueta, como se puede observar al comparar el calor transferido y la temperatura al haber transcurrido 750 segundos de reacción.

$l_{BP}$ (cm)	T(°K)	Calor transmitido (cal/seg)
9	381.1	56228
18	379.2	43608
90	375.3	18295

Esto tiene como consecuencia que el tiempo de reacción disminuya considerablemente para separaciones entre bafles pequeñas.

$l_{BP}$ (cm)	tf(seg)	
9	14827	
<u>18</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
90	24000	

c) La separación entre el reactor y la chaqueta al igual que el inciso anterior, afecta fuertemente al coeficiente de transferencia de calor externo.

J(cm)	tf(seg)	
3	15115	
<u>4.5</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
6	17447	

Se observa que para una disminución del 50% de la separación de la chaqueta se reduce en un 8%, y para el caso contrario, el tiempo se incrementa en un 6%.

- d) La velocidad de rotación del agitador afecta notablemente al coeficiente de transferencia de calor por el lado de la mezcla reaccionante. A mayor velocidad de rotación, mayor coeficiente de transferencia y por tanto se obtiene menor tiempo de reacción para llegar a la conversión deseada.

N (rps)	tf (seg)	
0.1	23125	
<u>0.75</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
3.00	14676	
10.00	14020	

Sin embargo como se puede observar, en la tabla, al llegar a velocidades de rotación altas el efecto ya no es tan considerable.

- e) La temperatura media del aceite en la chaqueta afecta notablemente a la velocidad de reacción. Como se puede apreciar en la tabla y en la figura 3.2. Este efecto se acentúa a bajas tem-

**FIGURA 3.2**

**Temperatura Media en la Chaqueta vs Tiempo de Reacción**

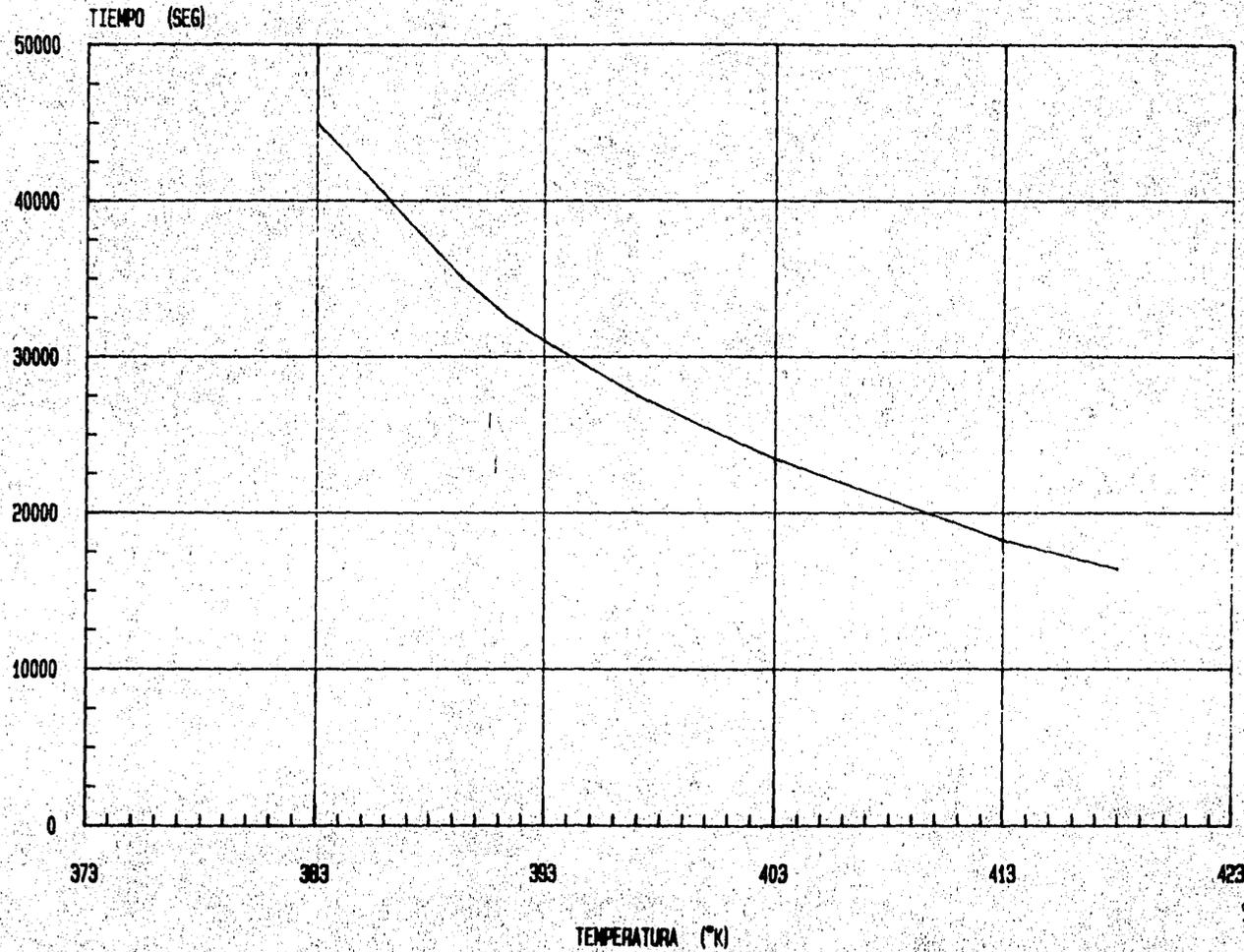
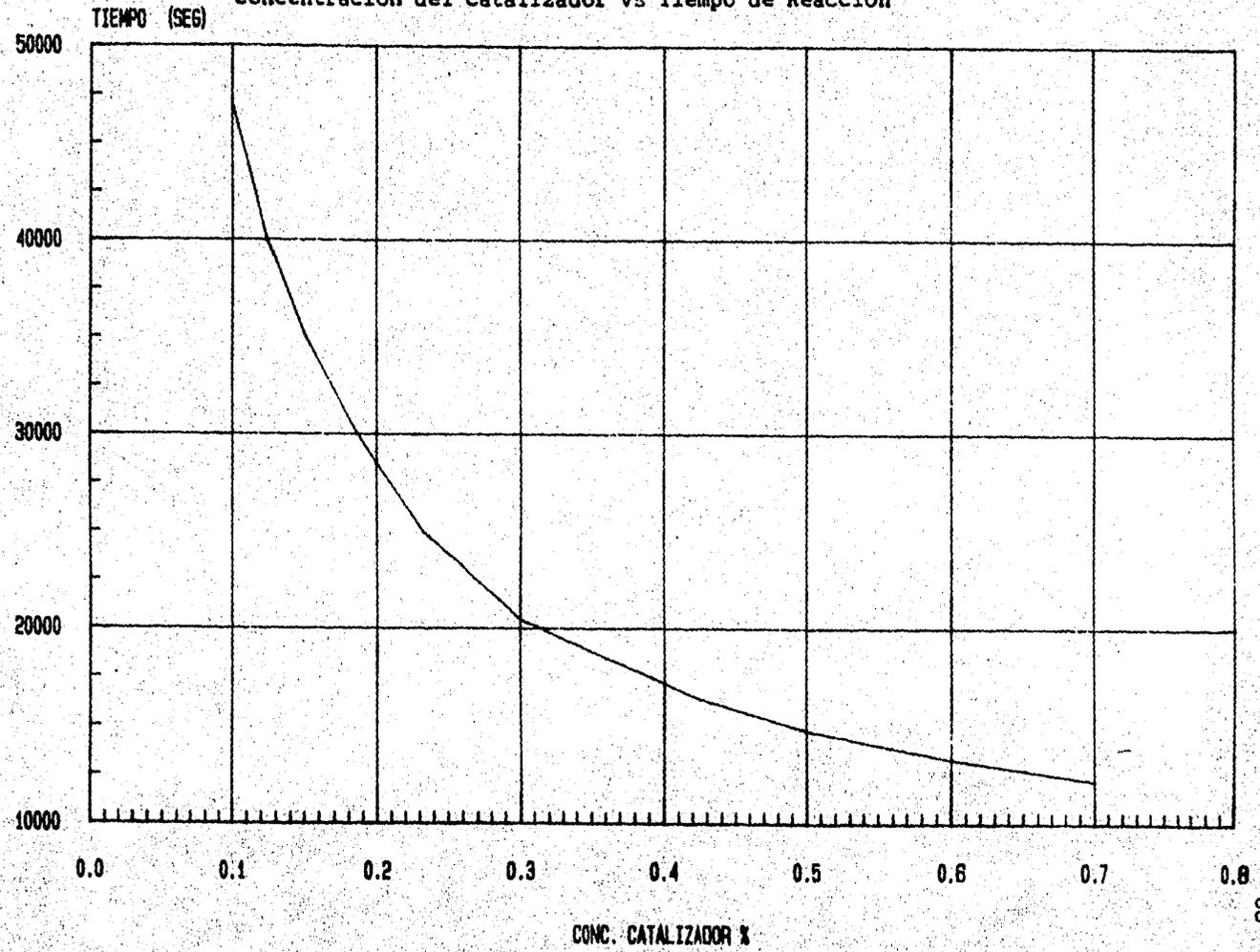


FIGURA 3.3

Concentración del Catalizador vs Tiempo de Reacción



- peraturas, por ejemplo, para un incremento de temperatura de 10°K entre los primeros dos puntos se observa una disminución del tiempo de reacción de 14000 seg, lo que representa 31% de ahorro en tiempo. En cambio para los últimos dos puntos, un incremento de 5°C representa una disminución del 10% en el tiempo de reacción.

$T_g$ (°K)	$t_f$ (seg)
383	45000
393	31000
403	23450
413	18230
<u>418</u>	<u>16395</u> <u>Condición base</u>

f) La velocidad de reacción resultó ser muy sensible a la concentración del catalizador. A mayor concentración de catalizador, menor tiempo para alcanzar la conversión deseada. Como se puede observar en la tabla y en la figura 3.3

$C_K$	$t_f$ (seg)
0.1	47000
0.30	20435
<u>0.425</u>	<u>16395</u> <u>Condición base</u>
0.50	14790
0.60	13290
0.70	12187

Comparando el primer y último puntos con la condición base, se determina que a una disminución del 76% en la concentración -- del catalizador, causa un aumento en el tiempo de reacción del 186%, en tanto que al aumentar en un 64% la concentración de catalizador, el tiempo de reacción disminuye únicamente en un 25%.

g) El exceso de alcohol en el sistema no afecta sensiblemente a la velocidad de reacción.

e (%)	tf (seg)	
20	16200	
<u>28.5</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
100	16986	
200	17935	

h) El flujo de aceite en la chaqueta no ejerce una influencia tan marcada sobre el coeficiente de transferencia de calor (Al menos dentro del rango estudiado), y por tanto, los tiempos de reacción no variaron sensiblemente.

w (g/seg)	tf (seg)	
1000	16505	
<u>5000</u>	<u>16395</u>	<u>Condición base</u>
10000	14827	
20000	13865	
30000	13500	

### 3.5.4 Dimensiones y condiciones de operación del reactor intermitente.

Además del análisis de sensibilidades realizado, se tomaron en cuenta otros factores para la selección de los valores más adecuados para las variables del sistema, éstos son:

- a) Debido a que se forma continuamente en el reactor una fase de vapor que hay que eliminar, es deseable tener un recipiente - que permita la fácil evaporación, lo cual se logra con valores bajos de  $Al/D$ .
- b) Un aumento excesivo de la velocidad del aceite en la chaqueta, aunque aumenta notablemente el coeficiente de transferencia de calor, aumenta también la caída de presión del fluido en la chaqueta, lo que representa un aumento considerable en gastos de operación.
- c) A mayores cantidades de catalizador utilizadas, es necesario - invertir mayor tiempo y dinero para eliminarlo. Además de que se aumenta el riesgo de obtener un producto de baja calidad.
- d) La diferencia de temperaturas entre la entrada y la salida del aceite en la chaqueta, no deberá ser mayor a  $15^{\circ}C$  aún cuando - se inicie el calentamiento.

Los valores seleccionados son:

$$A_1/D = 1.7$$

$$l_{BP} = 18 \text{ cm}$$

$$J = 3 \text{ cm}$$

$$N = 3 \text{ rps}$$

$$T_s = 413.7 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$w = 15000 \text{ g/seg}$$

$$C_K = .500$$

$$e\% = 20$$

Con estos valores seleccionados se resolvió una vez más el modelo, obteniéndose el listado de la tabla 3.1, el cual se graficó en la figura 3.4

Las características del recipiente resultante son:

$$V_R = 1 \times 10^7 \text{ cm}^3 = 10000 \text{ l.}$$

$$D_i = 188 \text{ cm} = 1.88 \text{ m}$$

$$A_1 = 320 \text{ cm} = 3.20 \text{ m}$$

$$A = 190500 \text{ cm}^2 = 19.05 \text{ m}^2$$

Las cantidades de reactivos alimentados al reactor son:

$$\text{Anhídrido ftálico} = 2490 \text{ Kg}$$

$$2 \text{ Etil hexanol} = 4811 \text{ Kg}$$

$$\text{Acido Toluen Sulfónico} = 23.5 \text{ Kg}$$

$$\text{TOTAL} = 7324.5 \text{ Kg}$$

La composición al final de la reacción es:

TIEMPO FINAL DE INTEGRACION=11500

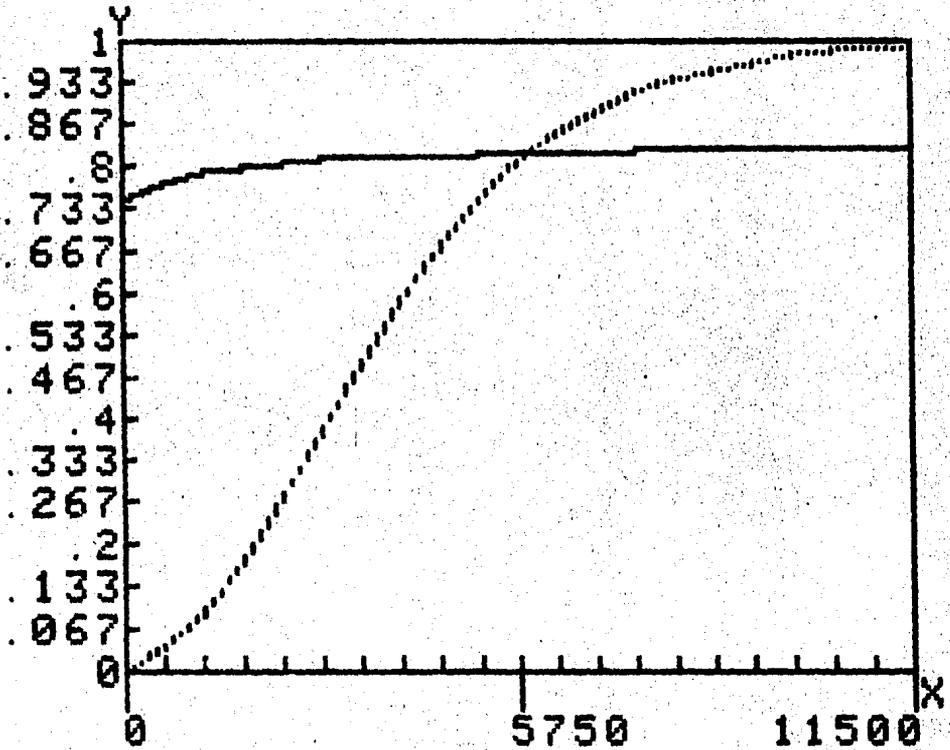
TIEMP. (SEG)	TEMP. (K)	CONV.	C. TERM.R. CAL/SEG
0	373	0	0
575	385.5	.0331	114500.842
1150	393.7	.0898	83750.1871
1725	398.7	.1695	60801.9079
2300	401.7	.2672	45943.3070
2875	403.4	.3749	37020.8912
3450	404.6	.4829	31708.8374
4025	405.5	.5831	28168.7051
4600	406.4	.6700	25314.7071
5175	407.3	.7439	22541.6108
5750	408.2	.8032	19724.2709
6325	409.1	.8503	16914.1088
6900	409.9	.8869	14220.7699
7475	410.6	.915	11742.8326
8050	411.2	.9365	9343.58834
8625	411.7	.9526	7649.73003
9200	412.1	.9648	6059.13304
9775	412.5	.9738	4750.62658
10350	412.7	.9806	3692.43439
10925	412.9	.9856	2848.78025
11500	413.1	.9893	2184.11698

TABLA 3.1

Resultados Obtenidos para el Reactor Intermitente

FIGURA 3.4

Resultados Obtenidos para el Reactor Intermitente



TAMAÑO ESCALA X=575      TAMAÑO ESCALA Y=.0000000007  
 X = TIEMPO  
 Y1 = CONVERSION(...)  
 Y2 = TEMPERATURA/500( - )

Diocil ftalato (D.O.P.)	=	6000 Kg
Mono octil ftalato	=	46 Kg
2 Etil hexanol	=	955 Kg
Acido toluen sulfónico	=	23.5 Kg

Durante la reacción, se forman 300 Kg de agua.

Los coeficientes de transferencia de calor a 100°C y 140°C son:

$$U = .01422 \text{ cal/seg cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C} = 105 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$U = .0158 \text{ cal/seg cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C} = 117 \text{ BTU/hr ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

### 3.6 Sistema Continuo de Reactores.-

A continuación se describen las consideraciones hechas para la aplicación del modelo, el algoritmo de cálculo empleado para su resolución y el análisis realizado para caracterizar al sistema.

#### 3.6.1 Consideraciones Aplicadas al Modelo.-

##### a) Temperaturas de operación.

Con objeto de maximizar la velocidad de reacción en todos los reactores, la temperatura de operación en el sistema se mantiene constante e igual a 140°C. Por lo tanto, todas las variables permanecen constantes:

$$\alpha = 0.0629 \frac{\text{gmol OH}}{\text{gmol H}_2\text{O}}$$

$$\Delta H_{V_{H_2O}} = 9220.5 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

$$\Delta H_{V_{OH}} = 13115.5 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

$$\rho = 0.8878 \text{ g/cm}^3$$

1) Flujo volumétrico alimentado al sistema.

Con el fin de hacer comparables los resultados entre el reactor intermitente y el sistema continuo, el flujo volumétrico a manejar en el sistema continuo se estableció en función de la capacidad del reactor intermitente.

El ciclo estimado para un lote en el reactor intermitente es:

1.- Carga de materias primas	2700 segundos (45 minutos)
2.- Calentamiento de 20 a 100°C	2700 segundos (45 minutos)
3.- Reacción	11500 segundos (190 minutos)
4.- Enfriamiento	1800 segundos (30 minutos)
5.- Descarga	1800 segundos (30 minutos)
<b>TIEMPO TOTAL</b>	<b>20400 segundos (340 minutos)</b>

La cantidad inicial cargada al reactor intermitente es de ----  
7324500 g (7324.5 Kg) por lo tanto, el flujo de alimentación -  
al sistema continuo es:

$$w = \frac{7324500}{20400} = 359.04 \text{ g/seg}$$

Al dividir éste número entre la densidad de la corriente se ob  
tiene el flujo volumétrico alimentado:

$$F = \frac{359.04}{0.8878} = 404.42 \text{ cm}^3/\text{seg}$$

se considera que la alimentación al reactor se lleva a cabo a  
= 413 K.

ción inicial de monoéster.

ción inicial de monoéster se determina en base a

b) Flujo volumétrico alimentado al sistema.

Con el fin de hacer comparables los resultados entre el reactor intermitente y el sistema continuo, el flujo volumétrico a manejar en el sistema continuo se estableció en función de la capacidad del reactor intermitente.

El ciclo estimado para un lote en el reactor intermitente es:

1.- Carga de materias primas	2700 segundos (45 minutos)
2.- Calentamiento de 20 a 100°C	2700 segundos (45 minutos)
3.- Reacción	11500 segundos (190 minutos)
4.- Enfriamiento	1800 segundos (30 minutos)
5.- Descarga	1800 segundos (30 minutos)
<b>TIEMPO TOTAL</b>	<b>20400 segundos (340 minutos)</b>

La cantidad inicial cargada al reactor intermitente es de ----  
7324500 g (7324.5 Kg) por lo tanto, el flujo de alimentación -  
al sistema continuo es:

$$w = \frac{7324500}{20400} = 359.04 \text{ g/seg}$$

Al dividir éste número entre la densidad de la corriente se obtiene el flujo volumétrico alimentado:

$$F = \frac{359.04}{0.8878} = 404.42 \text{ cm}^3/\text{seg}$$

Se considera que la alimentación al reactor se lleva a cabo a  
140°C = 413 K.

c) Concentración inicial de monoéster.

La concentración inicial de monoéster se determina en base a

la relación existente entre las moles iniciales de monoéster y el volumen de la mezcla; tomando como base los valores iniciales encontrados para el reactor intermitente, se tiene:

$$[M]_0 = \frac{2490000/148}{7324500/0.8878} = 0.00204 \text{ gmol/cm}^3$$

d) Coeficiente global de transferencia de calor.

Debido a que en el análisis de sensibilidades realizado para el reactor intermitente, se encontró que el coeficiente de transferencia de calor adecuado a 140 °C es de 0.0158 cal/segcm<sup>2</sup>C (117 BTU/hr ft<sup>2</sup>°F), para el sistema de reactores continuos se considera éste valor fijo para todos los reactores.

e) Volumen del recipiente.

Al igual que en el reactor intermitente, se considera que el reactor debe trabajar a un 80% de su capacidad total. Por lo tanto, el volumen real de éste se determina por el cociente del volumen de la mezcla en el reactor I ( $V_1$ ) entre 0.8 (ecuación 3.57)

f) Area de transferencia de calor.

El área disponible se calcula a través de las características del recipiente, las cuales están representadas por las ecuaciones 3.57 , 3.59 , 3.60 y 3.61 ; utilizando una relación altura diámetro (A1/D) de 1.7 para todos los recipientes.

g) Temperatura media del aceite en la chaqueta.

La temperatura media del aceite requerida en la chaqueta se calcula a partir de la ecuación de balance de energía 3.30, la cual se simplifica notablemente como consecuencia directa de una temperatura constante en el interior del reactor (140°C). Al sustituir los valores que permanecen constantes en el sistema y despejar la temperatura de la chaqueta, se obtiene la siguiente ecuación:

$$T_s = \frac{453235.7 (-r_{Aa}) V}{\lambda} + T \quad \dots 3.71$$

### 3.6.2 Algoritmo de Cálculo.

Como algoritmo de cálculo para determinar el número requerido de reactores para alcanzar la conversión deseada, se utilizó el método gráfico.

Al dividir el volumen del reactor entre el flujo volumétrico de la corriente de descarga se define al tiempo de residencia  $\theta$ .

$$\theta = \frac{V_1}{F_1} \quad \dots 3.72$$

El cual tiene unidades de tiempo y representa el tiempo promedio durante el cual los reactivos están en el reactor. Al sustituir esta definición en la ecuación 3.21 y reorganizando, se obtiene:

$$\theta = \frac{([M]_{1-1} - [M]_1) \rho}{\rho(-r_{A1}) - [M]_{1-1} (r_{A1}) \rho} \quad \dots 3.73$$

Para resolver esta ecuación, se considera el primer recipiente de la serie ya que en este punto la concentración de reactivo limitante en la corriente de entrada es conocida e igual a " $[M]_0$ ", definiendo a " $C_1$ " como la fracción de " $[M]_0$ " que se convierte en producto en el primer reactor, se tiene:

$$[M]_1 = (1 - C_1) [M]_0 \quad \dots 3.74$$

Sustituyendo en la ecuación 3.73

$$\theta = \frac{([M]_0 - (1 - C_1) [M]_0) \tau}{\tau(-r_{A1}) - [M]_0 (-r_{A1}) \tau} = \frac{C_1 [M]_0 \tau}{\tau(-r_{A1}) - [M]_0 (-r_{A1}) \tau} \quad \dots 3.75$$

Definiendo ahora a " $C_2$ " como la fracción de reactivo original " $[M]_0$ " que se convierte a producto en el segundo recipiente:

$$[M]_2 = (1 - C_2) [M]_0 \quad \dots 3.76$$

Sustituyendo ahora las ecuaciones 3.74 y 3.76 en la 3.73 se obtiene:

$$\theta = \frac{(C_2 - C_1) [M]_0 \tau}{\tau(-r_{A2}) - (1 - C_1) [M]_0 (-r_{A2}) \tau} \quad \dots 3.77$$

De igual manera se demuestra que la ecuación:

$$\theta = \frac{(C_i - C_{i-1}) [M]_0 \tau}{\tau(-r_{A1}) - (1 - C_{i-1}) [M]_0 (-r_{A1}) \tau} \quad \dots 3.78$$

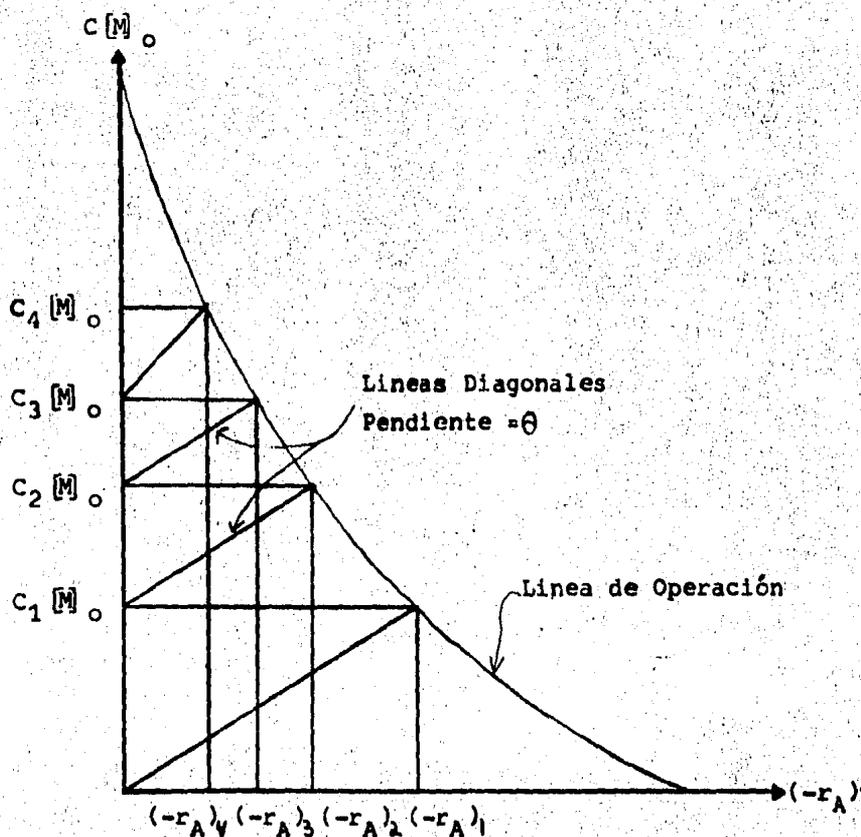
Es válida para un sistema de múltiples recipientes y por tanto se puede aplicar la siguiente resolución gráfica

- 1.- Para una temperatura de operación dada, se traza la curva de velocidad de reacción vs conversión (línea de operación).
- 2.- Se establece un tiempo de residencia el cual representa la -- pendiente de las líneas diagonales en la figura 3.5 .
- 3.- Empezando del origen, se traza una línea con pendiente " $\theta$ " hasta que intersecte la línea de operación.
- 4.- La ordenada en éste punto representa la concentración en el -- primer reactor que es también la concentración en la corriente de alimentación al segundo reactor. Por lo tanto, se construye una línea horizontal desde el punto de operación del -- primer reactor hasta intersectar con el eje de las ordenadas.
- 5.- De éste punto nuevamente se construye una línea con pendiente " $\theta$ " hasta intersectar a la línea de operación.
- 6.- Este proceso se continúa hasta que la línea de operación es -- intersectada en un punto donde la conversión sea mayor a la -- mínima deseada.
- 7.- El número de diagonales trazadas, establece el número de reactores requeridos para lograr la conversión deseada.
- 8.- El volumen de cada recipiente se establece en función de la -- capacidad deseada por medio de la definición de tiempo de residencia  $\theta = V/F$ .

En el procedimiento anterior, no existe limitación de que to dos los reactores tengan el mismo volumen o bien, el mismo tiempo

FIGURA 3.5

Solución por el Método Gráfico.



de residencia, ya que la pendiente de cada diagonal se puede corregir para cada caso.

El método descrito anteriormente, se puede resolver analíticamente si se tiene la expresión matemática de la velocidad de reacción.

El punto de operación de cada reactor se encuentra al sustituir la expresión matemática de velocidad de reacción en la ecuación 3.78 y encontrar la conversión en la ecuación resultante. Como no es posible despejar la conversión de ésta expresión, ésta se iguala a cero, resultando:

$$\frac{(C_1 - C_{1-1}) [M]_0}{\theta (\rho - (1 - C_{1-1}) [M]_0)^{1.8}} - [M]_0 C_K (4653.5 - 3.0585 e) \exp\left(\frac{-6643.18}{T}\right) - \frac{1 + 1.145 C_1}{1 - C_1 - 1.145 \ln\left(\frac{1}{1 - C_1}\right)} \cdot \frac{1}{1 + 1.145 C_1} \stackrel{!}{=} 0$$

... 3.79

La conversión en el reactor ( $C_1$ ) se encuentra al resolver numéricamente ésta ecuación.

El método numérico seleccionado es el de Regula Falsi, por las siguientes razones:

- a) Converge rápidamente.
- b) Es un método simple en su programación.
- c) Este método requiere como datos iniciales dos puntos entre los cuales se sabe que existe la solución. Para éste caso, propor-

-cionar éstos dos puntos es muy sencillo, ya que el punto de operación deberá estar entre la conversión del reactor anterior y la máxima conversión posible que es 0.99

El método Regula Falsi, se basa en el hecho de que para que exista una raíz entre dos puntos, el producto entre los valores de las funciones deberá ser menor a cero:

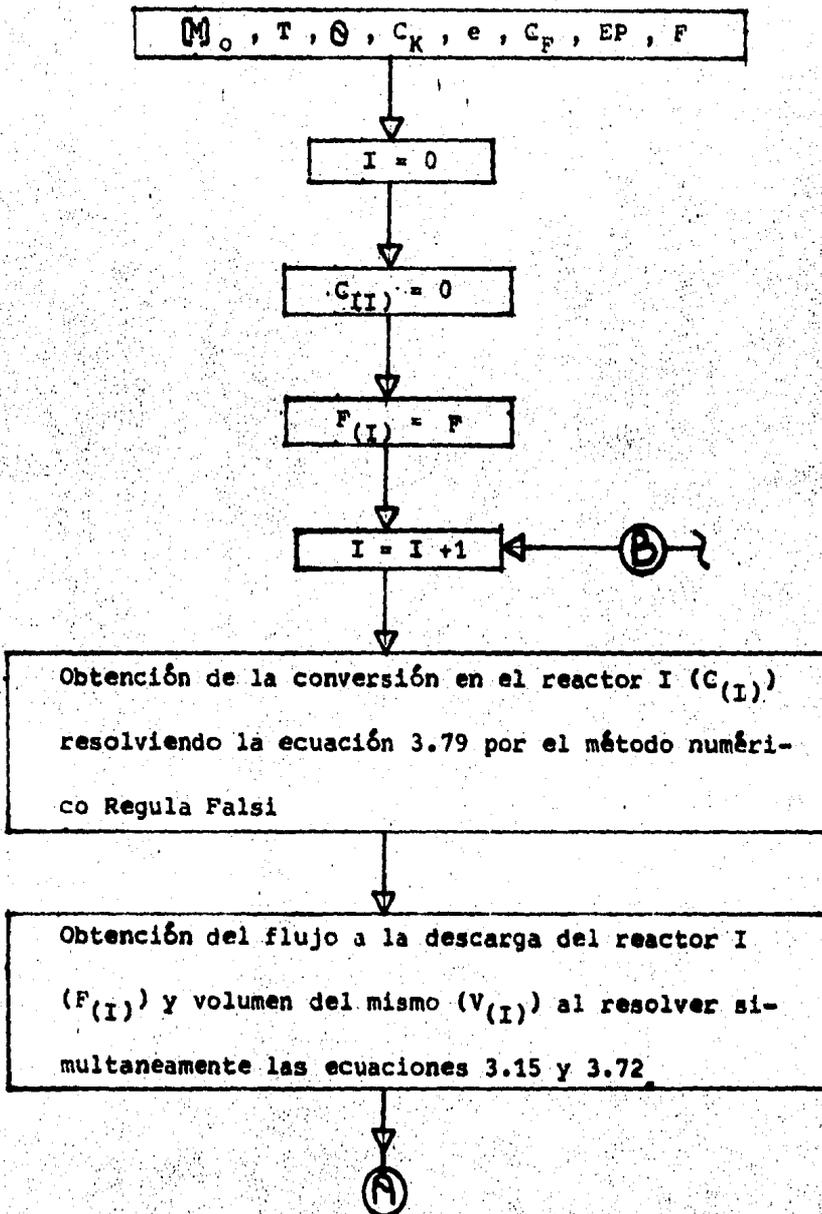
$$F(X_0) \cdot F(X) < 0 \text{ implica que existe raíz entre } X_0 \text{ y } X.$$

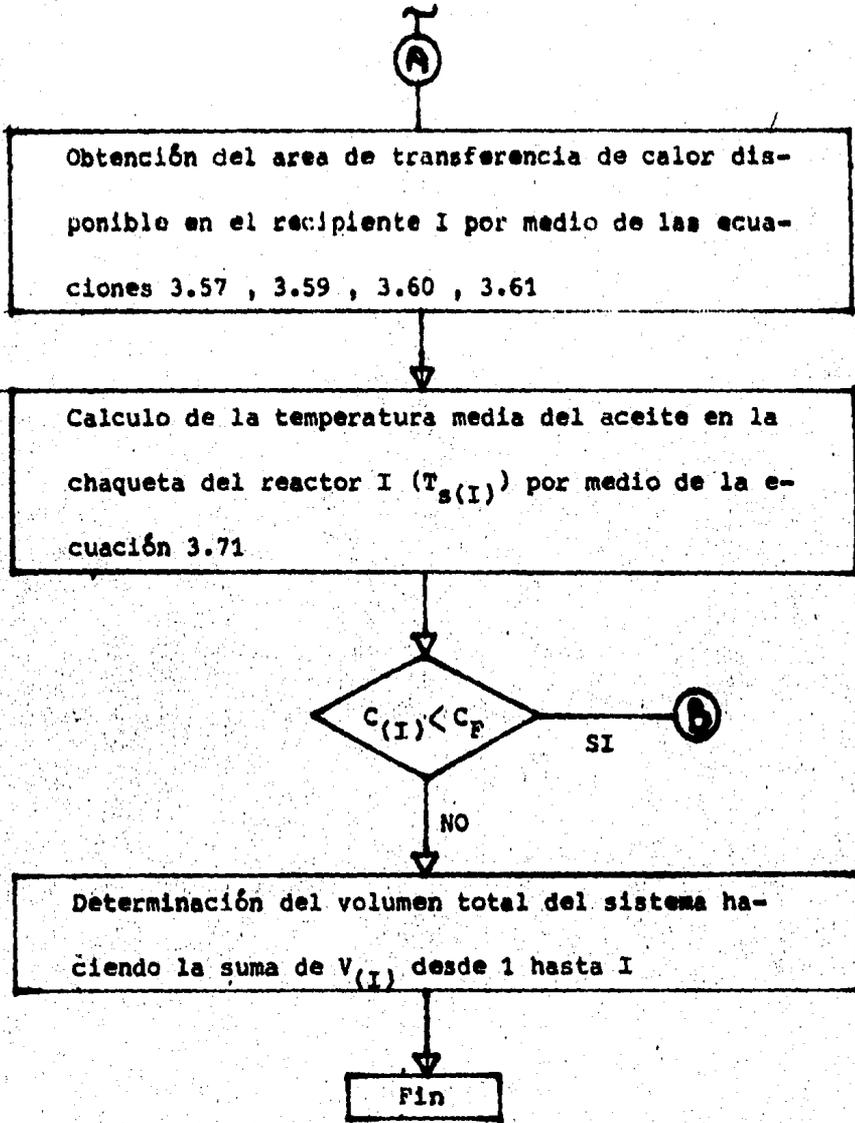
Para encontrar la raíz divide al intervalo entre dos y selecciona la sección en donde exista cambio de signo entre los valores de las funciones. Este proceso lo continúa hasta llegar al punto donde el valor de  $F(X)$  es muy cercano a cero. Debido a que para el sistema de reactores tratado, la corriente de alimentación a cada recipiente va disminuyendo como consecuencia de la eliminación del agua formada, existen dos alternativas para su resolución:

- 1.- Considerar el tiempo de residencia igual para todos los reactores y por tanto se obtienen reactores de diferentes capacidades.
- 2.- Considerar el volumen igual para todos los recipientes, lo que trae como consecuencia la variación del tiempo de residencia entre cada reactor.

Además de la resolución del balance de materia descrita anteriormente, para cada reactor se calcula la temperatura requerida en la chaqueta del reactor para cumplir con el balance de energía, (ecuación 3.71) y garantizar que los reactores propuestos -- puedan cumplir con las necesidades de calor del sistema.

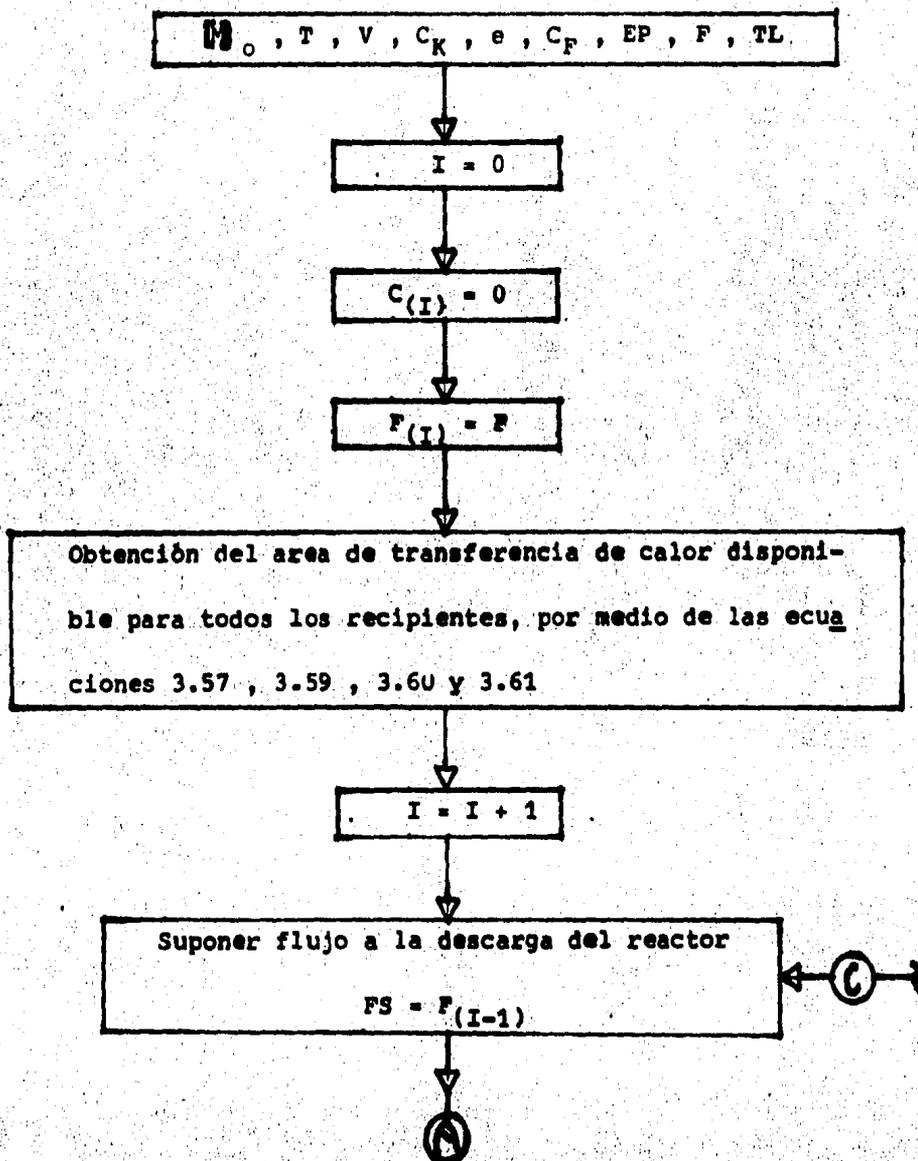
A continuación se muestran los diagramas de flujo y listados de los programas elaborados para resolver cada una de las alternativas mencionadas.

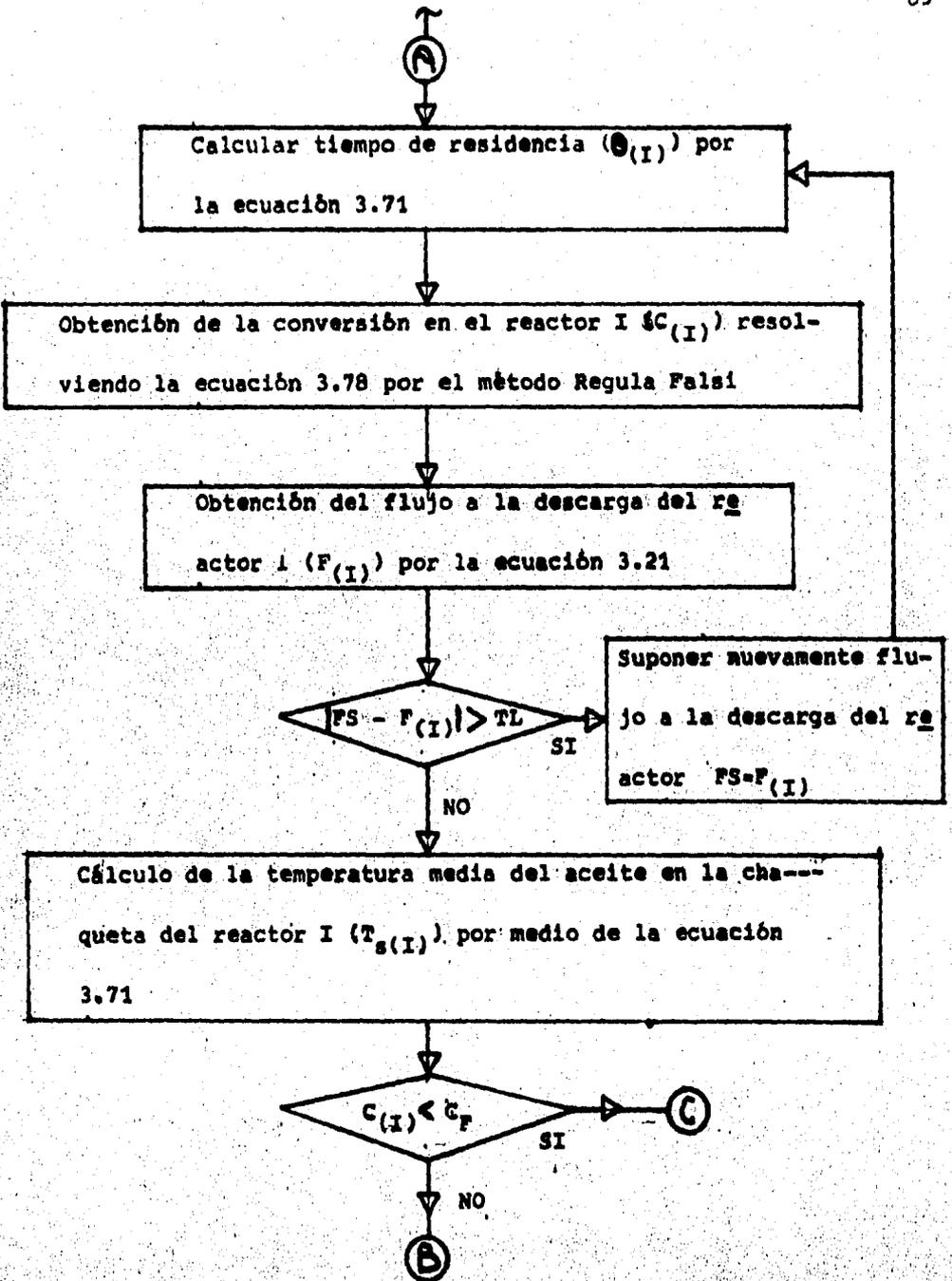
ALTERNATIVA ITiempo de Residencia Constante



```

0 DEF FN T1(X) = INT (X * 10 ^ 4 + 0.5) / 10000; DEF FN T2(X)
  = INT (X * 10 + 0.5) / 10
10 DATA 0.00204,413,.500,20,.99,404.42
15 DATA 1E-10,4000
20 READ MO,T,CK,E,CF,F,EP,TR
30 DIM C(100),F(100),V(100),AD(100),TS(100)
35 DEF FN R(X) = MO * CK * (4653.5 - 3.0585 * E) * (1 + 1.145 *
  X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 - X)) * 1 / (1 + 1.145
  * X)) * EXP (- 6643.18 / T)
40 DEF FN F(X) = (X - C(I - 1)) * MO * RD / (TR * (RD - (1 - C(
  I - 1)) * MO * 18)) - MO * CK * (4653.5 - 3.0585 * E) * (1 + 1.14
  5 * X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 - X)) * 1 / (1 + 1.1
  45 * X)) * EXP (- 6643.18 / T)
50 C(I) = 0;F(I) = F
60 RD = 1.1769 - 0.0007 * T
65 PRINT TAB( 21);"TIEMPO"; TAB( 30);"VOLUMEN "
66 PRINT "REACTOR #"; TAB( 12);"CONV."; TAB( 19);"RESIDENCIA"; T
  AB( 30);"REACTOR"
67 PRINT TAB( 21);"(SEG)"; TAB( 30);"(CM 3)"
70 I = I + 1
80 REM METODO REGULA FALSI
90 X0 = C(I - 1)
100 X1 = .999999
110 IF FN F(X0) * FN F(X1) > 0 GOTO 190;
120 IF ABS ( FN F(X0) ) < = EP GOTO 200
130 IF ABS ( FN F(X1) ) < = EP GOTO 210
140 X2 = (X0 + X1) / 2
150 IF ABS ( FN F(X2) ) < = EP GOTO 220
160 IF FN F(X0) * FN F(X2) < 0 GOTO 180
170 X0 = X2; GOTO 140
180 X1 = X2; GOTO 140
190 PRINT "NO HAY SOLUCION POSIBLE": END
200 C(I) = X0; GOTO 230
210 C(I) = X1; GOTO 230
220 C(I) = X2; GOTO 230
230 F(I) = F(I - 1) * RD / (TR * 18 * MO * CK * (4653.5 - 3.0585
  * E) * (1 + 1.145 * X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 - X)
  ) * 1 / (1 + 1.145 * X)) * EXP (- 6643.18 / T) + RD)
240 V(I) = F(I) * TR
241 X = C(I)
242 VR = V(I) / .8;DI = (VR / 1.50452) ^ (1 / 3);AL = 1.7 * DI;AD
  (I) = 2.513 * DI * AL + .7854 * (DI + 2.54 + (DI + 2.54) / 24 + 1
  7.78 + .04 * DI) ^ 2
243 TS(I) = 453205.7 * FN R(X) * V(I) / AD(I) + T
250 PRINT TAB( 4);I; TAB( 12); FN T1(C(I)); TAB( 19);TR; TAB( 3
  0); FN T2(VR)
270 IF C(I) < CF GOTO 70
290 FOR N = 1 TO I
300 VT = V1 + V(N)
310 NEXT N
320 PRINT ; PRINT "VOLUMEN TOTAL DEL SISTEMA (CM 3)="; FN T2(VT
  / .8); PRINT
331 PRINT "REACTOR # "; TAB( 13);"TEMP CHAQUETA"; TAB( 29);"AREA
  DIS"
332 PRINT TAB( 18);"K"; TAB( 30);"(CM 2)"
333 FOR N = 1 TO I
334 PRINT TAB( 4);N; TAB( 18); FN T2(TS(N)); TAB( 29); FN T2(AD
  (N))
335 NEXT N
340 PRINT ; PRINT "NUMERO TOTAL DE REACTORES="; I
  
```

ALTERNATIVA IIVolumen Constante





Determinación del volumen total del sistema, multiplicando el volumen de cada reactor (V) por el número de reactores (I)

Fin

```

0 DEF FN T1(X) = INT (X * 10 ^ 4 + 0.5) / 10000: DEF FN T2(X)
= INT (X * 10 + 0.5) / 10
10 DATA 0.00204,413,.500,20,.98,404.42
15 DATA 1E-10,.1,855500
20 READ MO,T,CK,E,CF,F,EP,TL,V
30 DIM C(100),F(100),TR(100),AD(100),TS(100)
35 DEF FN R(X) = MO * CK * (4653.5 - 3.0585 * E) * (1 + 1.145 *
X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 - X))) * 1 / (1 + 1.145
* X) * EXP (- 6643.18 / T)
40 DEF FN F(X) = (X - C(I - 1)) * MO * RD / (TR(I) * (RD - (1 -
C(I - 1)) * MO * 18)) - MO * CK * (4653.5 - 3.0585 * E) * (1 + 1
.145 * X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 - X))) * 1 / (1 +
1.145 * X) * EXP (- 6643.18 / T)
50 C(I) = 0: F(I) = F
60 RD = 1.1769 - 0.0007 * T
65 PRINT TAB( 21);"TIEMPO"; TAB( 30);"VOLUMEN "
66 PRINT "REACTOR #"; TAB( 12);"CONV."; TAB( 19);"RESIDENCIA"; T
AB( 30);"REACTOR"
67 PRINT TAB( 21);"(SEG)"; TAB( 30);"(CM 3)"
70 I = I + 1
71 FS = F(I - 1)
72 TR(I) = V / FS
80 REM METODO REGULA FALSI
90 X0 = C(I - 1)
100 X1 = .999999
110 IF FN F(X0) * FN F(X1) > 0 GOTO 190:
120 IF ABS ( FN F(X0)) < = EP GOTO 200
130 IF ABS ( FN F(X1)) < = EP GOTO 210
140 X2 = (X0 + X1) / 2
150 IF ABS ( FN F(X2)) < = EP GOTO 220
160 IF FN F(X0) * FN F(X2) < 0 GOTO 180
170 X0 = X2: GOTO 140
180 X1 = X2: GOTO 140
190 PRINT "NO HAY SOLUCION POSIBLE": END
200 C(I) = X0: GOTO 230
210 C(I) = X1: GOTO 230
220 C(I) = X2: GOTO 230
230 F(I) = F(I - 1) * RD / (TR(I) * 18 * MO * CK * (4653.5 - 3.05
85 * E) * (1 + 1.145 * X) / (1 / (1 - X) - 1.145 * LOG (1 / (1 -
X))) * 1 / (1 + 1.145 * X)) * EXP (- 6643.18 / T) + RD
231 X = C(I)
232 VR = V / .8: DI = (VR / 1.50452) ^ (1 / 3): AL = 1.7 * DI: AD(I)
= 2.513 * DI * AL + .7854 * (DI + 2.54 + (DI + 2.54) / 24 + 17.7
8 + .04 * DI) ^ 2
233 TS(I) = 453235.7 * FN R(X) * V / AD(I) + T
240 IF ABS (FS - F(I)) > TL GOTO 340
250 PRINT TAB( 4);I; TAB( 12); FN T1(C(I)); TAB( 19); FN T2(TR(
I)); TAB( 30); FN T2(VR)
270 IF C(I) < CF GOTO 70
280 VT = I * V
290 PRINT ; PRINT "VOLUMEN TOTAL DEL SISTEMA (CM 3)="; FN T2(VT
/ .8); PRINT
31 PRINT "REACTOR # "; TAB( 13);"TEMP CHAQUETA"; TAB( 29);"AREA
DIS"
32 PRINT TAB( 18);"K"; TAB( 30);"(CM 2)"
33 FOR N = 1 TO I
35 PRINT TAB( 4);N; TAB( 18); FN T2(TS(N)); TAB( 29); FN T2(AD
N))
37 NEXT N
38 PRINT ; PRINT "NUMERO TOTAL DE REACTORES=";I: END
40 FS = F(I): GOTO 72

```

### 3.6.3 Selección del Sistema Continuo de Reactores.-

A continuación se presentan los resultados obtenidos al simular en el microprocesador cada una de las alternativas descritas anteriormente; a fin de comparar y seleccionar la más adecuada.

a) Alternativa 1, "igual tiempo de residencia para todos los reactores"

Como primer paso se realizaron distintas simulaciones variando el tiempo de residencia desde 100 hasta 25000 segundos, a fin de obtener el número de reactores en serie y el volumen total del sistema, necesarios para lograr una conversión final de -- 0.99.

Los resultados obtenidos se graficaron en las figuras --- 3.6 y 3.7 , donde se observa claramente las tendencias del sig tema.

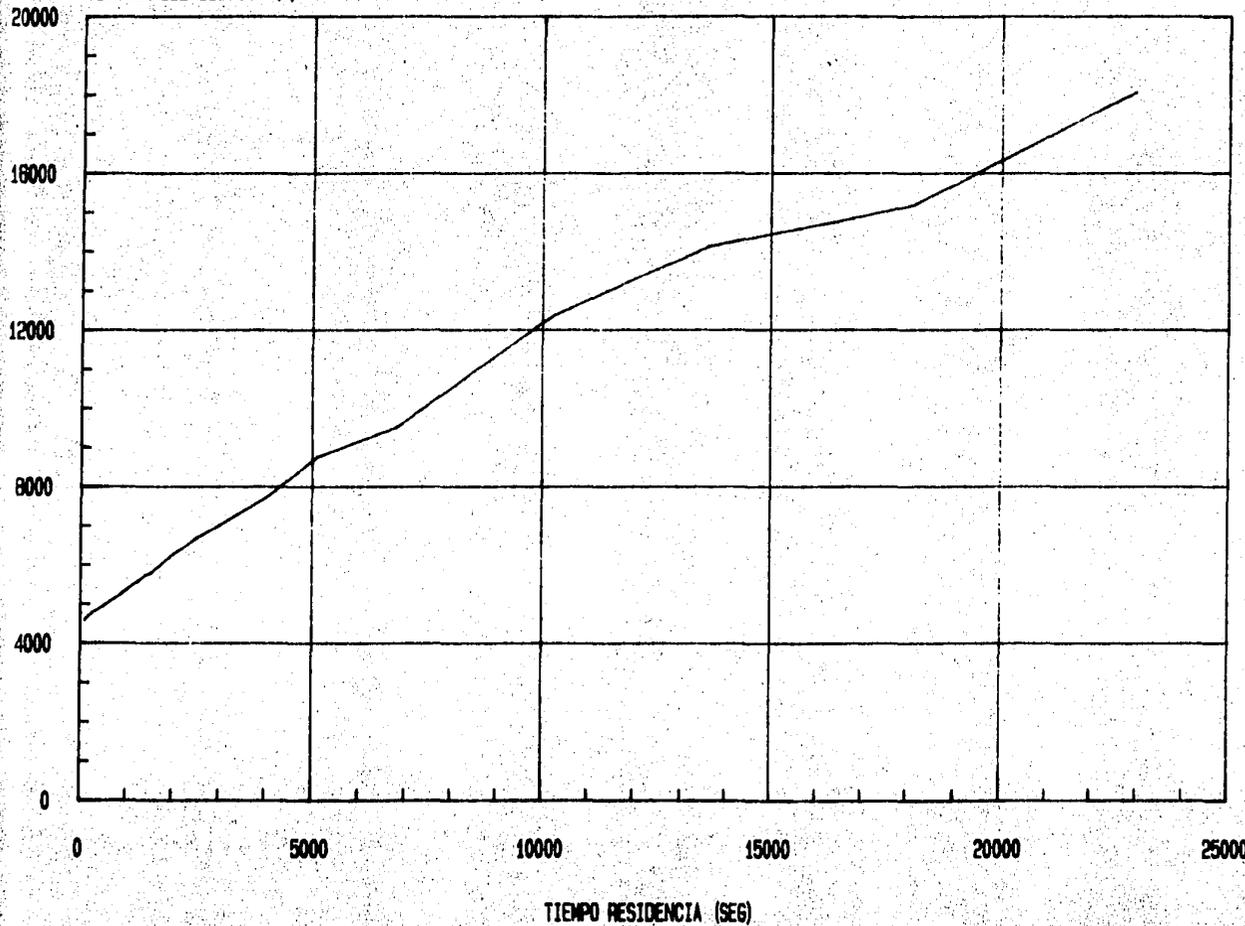
En la figura 3.6 se muestra cómo el volumen del sistema aumenta al aumentar el tiempo de residencia en cada reactor.

Por otro lado la figura 3.7 denota la tendencia a disminuir el número de reactores a consecuencia de un incremento en el tiem po de residencia.

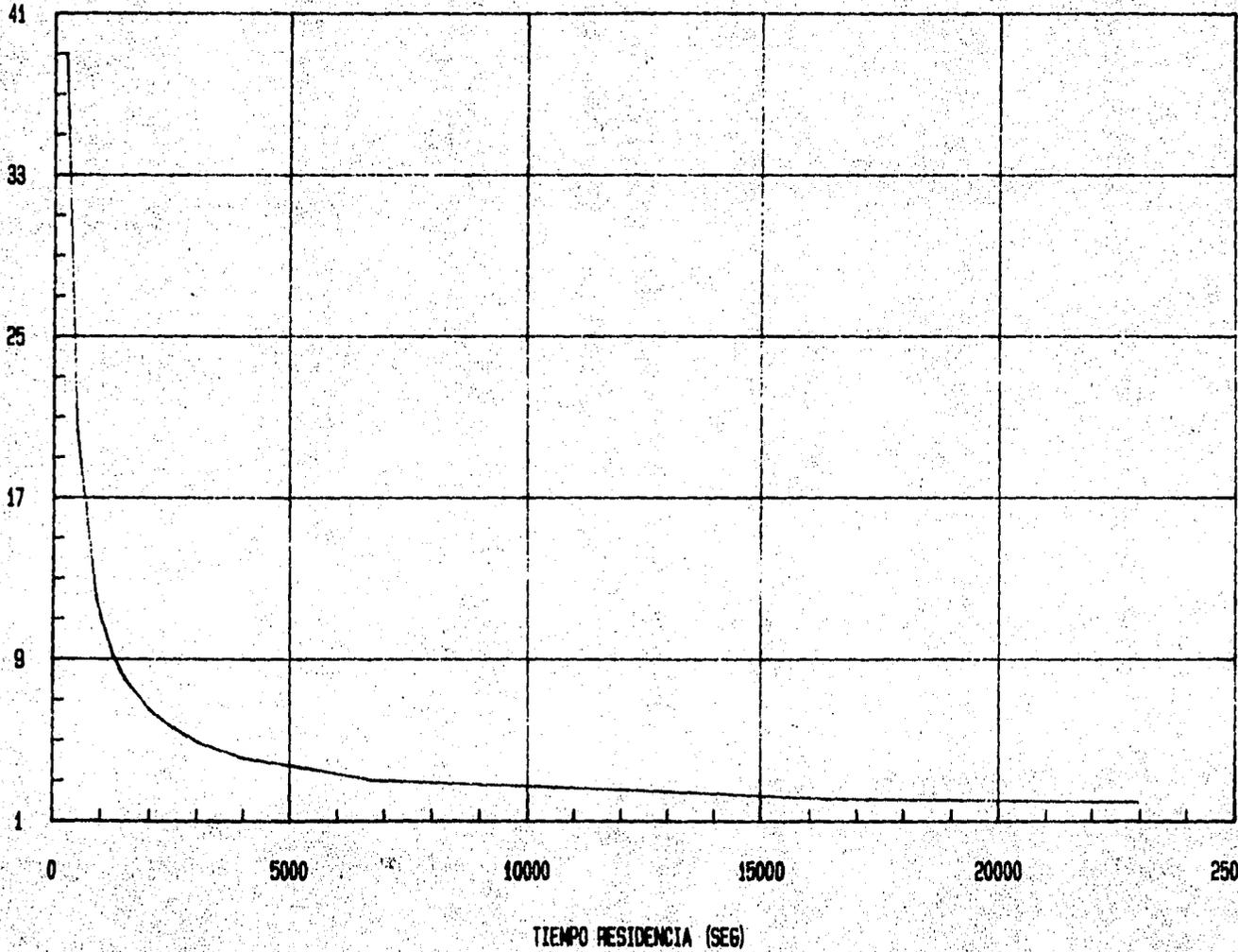
Al continuar la línea de la figura 3.6 hasta intersectar el + eje de las ordenadas, se obtiene el volumen del sistema a tiem po de residencia cero. Este es un valor ficticio, el cual

**FIGURA 3.6**

**VOLUMEN DEL SISTEMA (L)    Alternativa I    Tiempo de Residencia en Cada Reactor vs Volumen Total.**



# DE REACTORES Alternativa I Tiempo de Residencia en Cada Reactor vs # de Reactores.



representa el "volumen mínimo" que pudiera alcanzar el sistema al utilizar un número infinito de reactores en serie, con --- tiempo de residencia muy cercano a cero.

Con objeto de detectar claramente el efecto del incremento de reactores en el sistema, se construyó una gráfica (figura - 3.8) de número de reactores contra variación del volumen en el sistema referida al volumen mínimo.

$$\Delta V\% = \frac{V - V \text{ mínimo}}{V \text{ mínimo}} \cdot 100 \quad \dots 3.80$$

Esta gráfica muestra dos zonas bien definidas. La primera a número bajo de reactores, muestra una fuerte disminución en la variación del volumen del sistema al aumentar el número de reacto--res. En la segunda zona en cambio, se observa muy poca disminu---ción en el volumen del sistema, aún al aumentar notoriamente el - número de reactores conectados en serie.

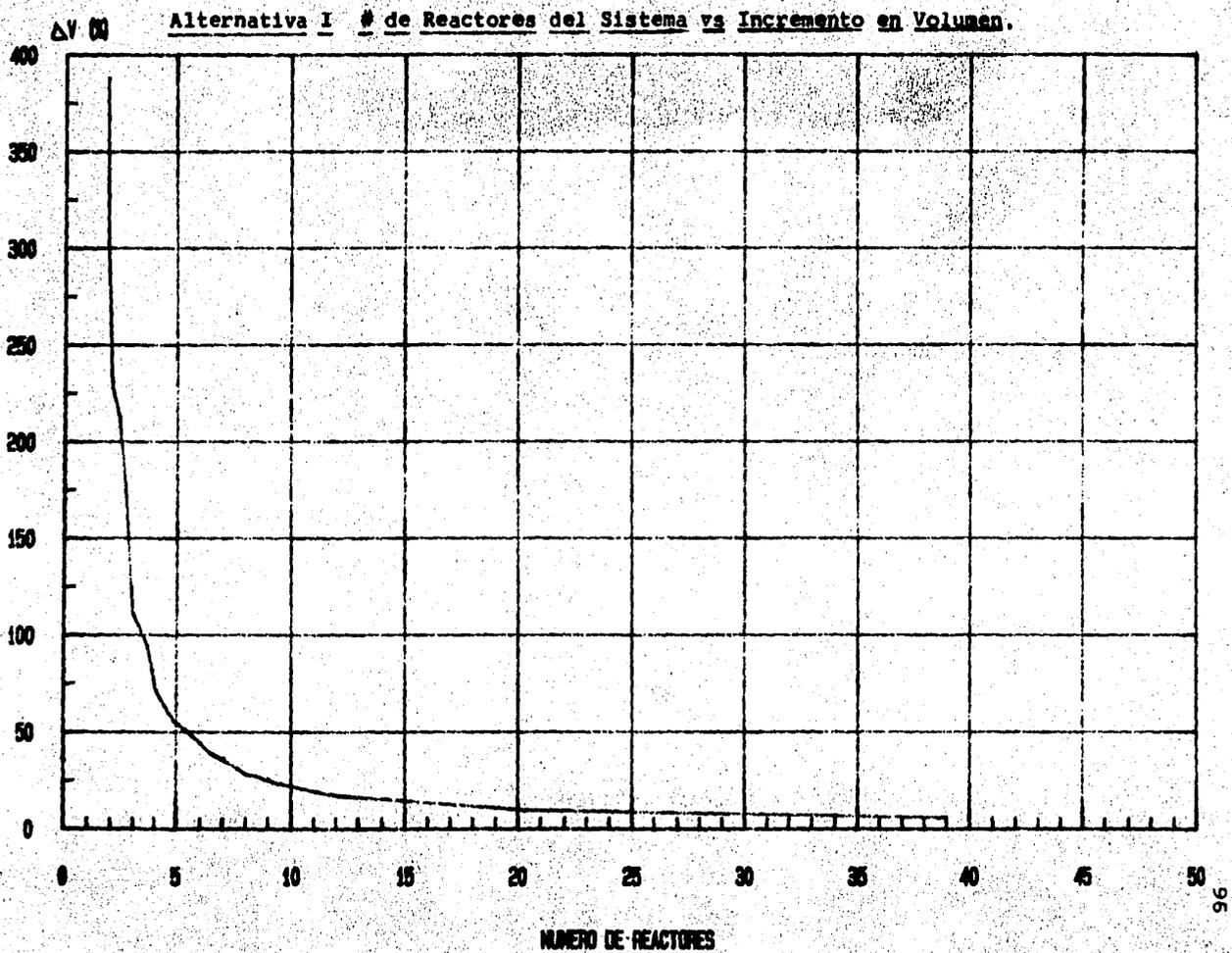
Existe una tercera zona, la cual es la transición entre las dos anteriores, y por tanto no está claramente delimitada, pero - se observa que ésta es la zona de mayor interés ya que presenta - el mejor balance entre el número de reactores y volumen total del sistema.

b) Alternativa II, "igual volumen para todos los reactores"

El análisis realizado para ésta alternativa fue muy seme--jante al ejecutado en la primera opción.

La figura 3.9 muestra cómo el volumen total del sistema aumen--

FIGURA 3.8



**FIGURA 3.9**

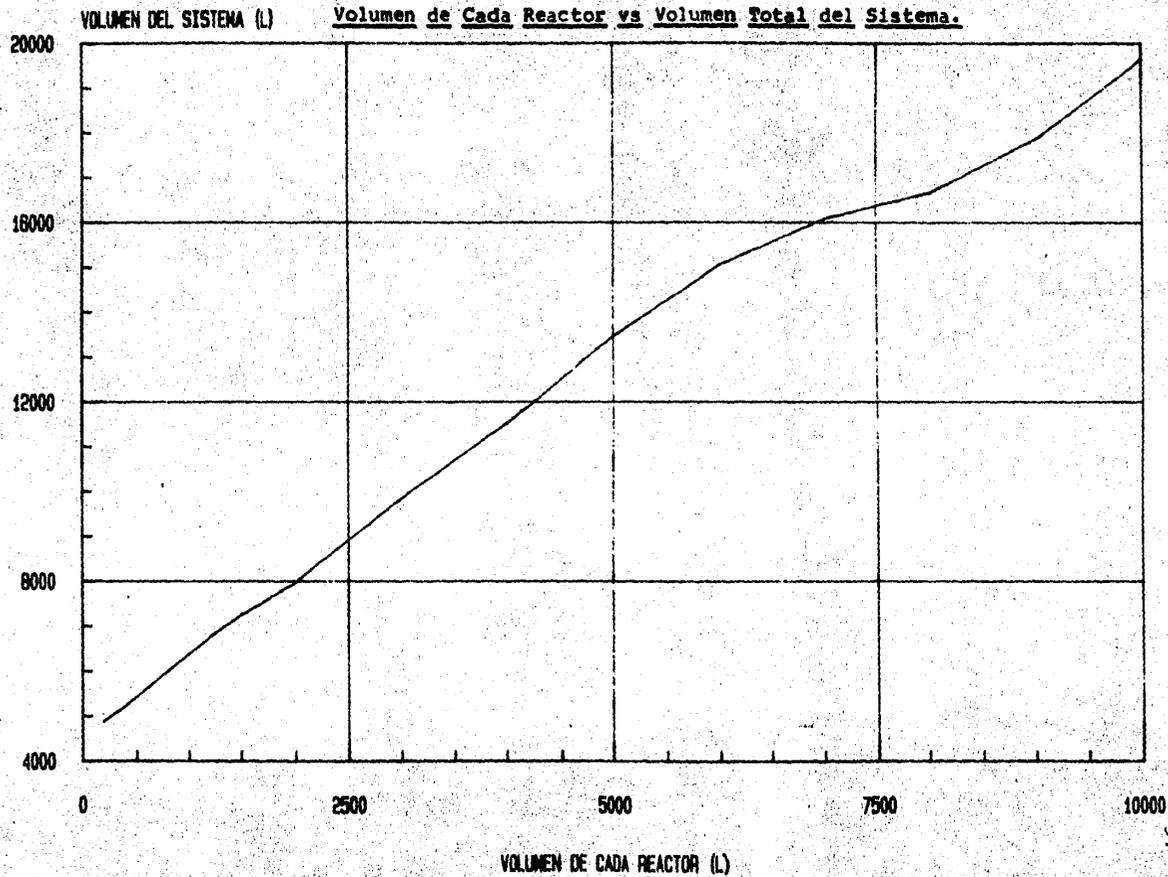
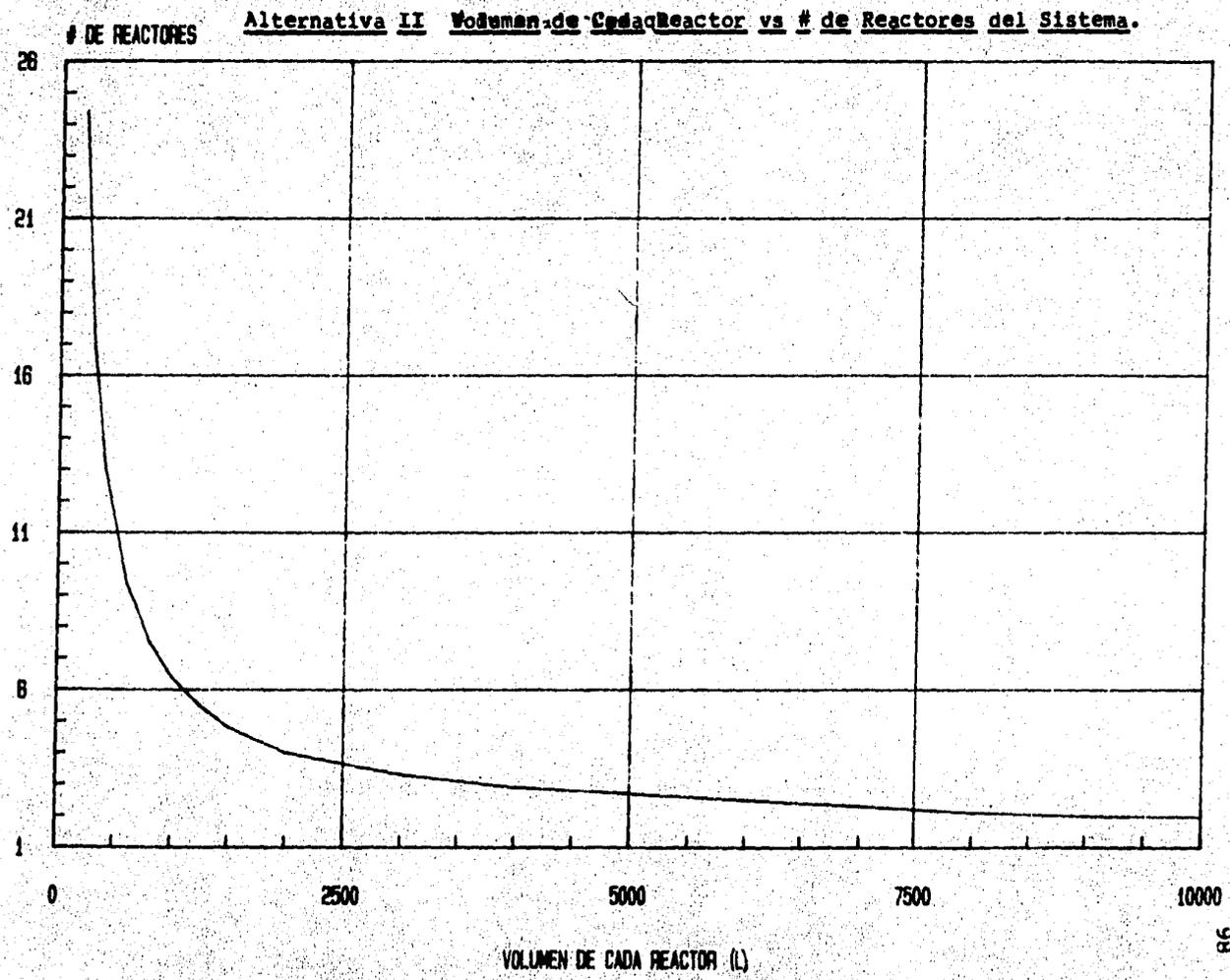


Figura 3.10



- ta al incrementarse el volumen de cada reactor, en tanto que la figura 3.10 indica la disminución del número de reactores necesarios al incrementarse el volumen de cada uno de ellos.

De igual manera, se realizó una gráfica de número de reactores en el sistema contra variación del volumen mínimo (figura 3.11), obteniéndose resultados muy similares a los de la curva mostrada en la figura 3.7, ya realizados anteriormente.

c) Al comparar las dos alternativas, se obtiene la tabla 3.2, -- donde se observa que no existe diferencia significativa entre los dos métodos de operación, en cuanto a número de reactores o volumen total del sistema. Debido a esto, se selecciona la segunda alternativa, ya que ésta proporciona mayor facilidad de construcción y mantenimiento, pues todos los reactores del sistema resultan idénticos.

Una vez seleccionado el método de operación, es necesario -- definir el número de reactores que componen el sistema. Analizando la figura 3.11 se observa:

a) Al interconectar pocos reactores en serie en el sistema (zona 1), el volumen total se incrementa notablemente, lo cual representa los siguientes inconvenientes:

1.- Desde el punto de vista operativo, se observa que disminuye la eficiencia dentro de cada reactor, pues es muy difícil mantener la condición de un tanque agitado (concentra-

FIGURA 3.11

Alternativa II # de Reactores del Sistema vs Incremento en Volumen.

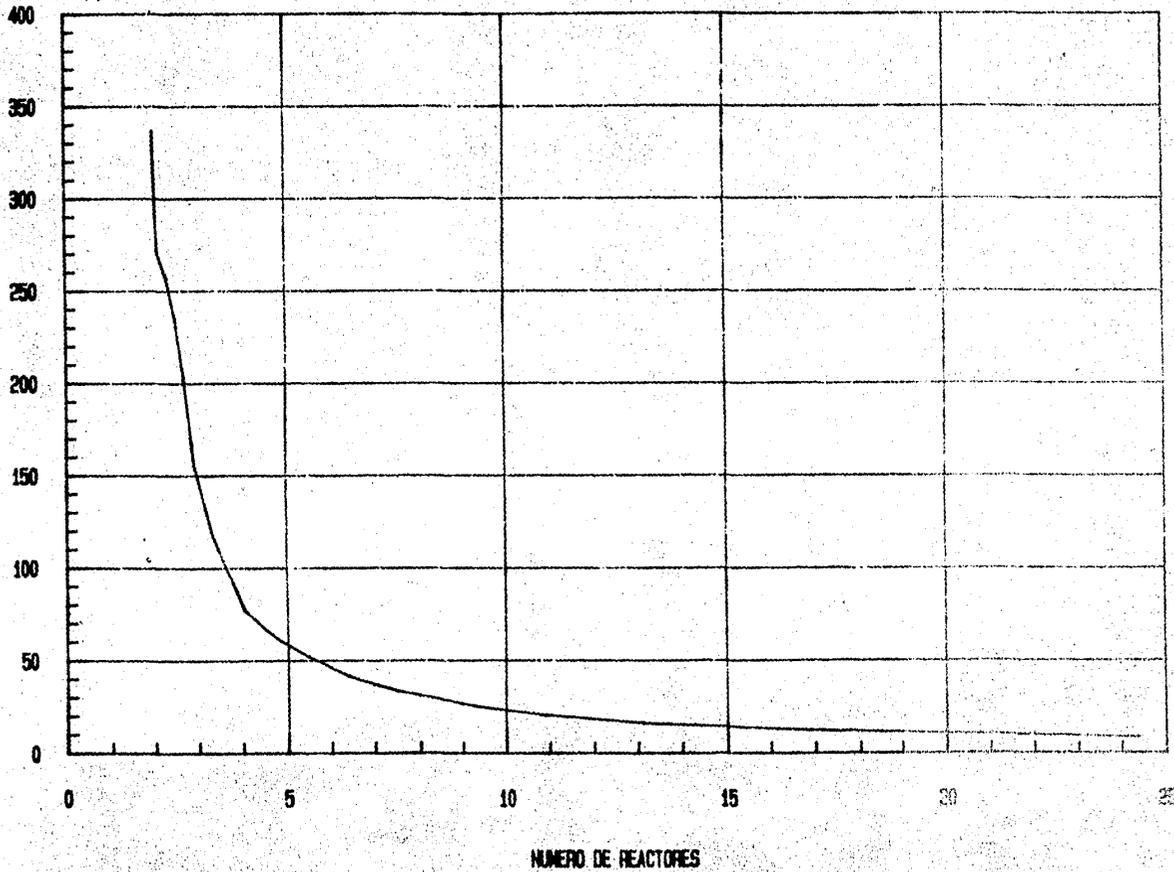


FIGURA 3.2Comparación de Volúmenes para las Dos Alternativas.

# de Reactores	Volumen Total del Sistema ( $\text{cm}^3 \times 10^5$ )	
	Alternativa I $Q = \text{Cte.}$	Alternativa II $V = \text{Cte.}$
1	100.0	100.0
2	15.2	17.9
3	9.5	11.2
4	8.0	8.1
5	7.0	7.0
6	6.4	6.4
7	6.2	6.2
8	5.8	5.8
10	5.5	5.5
15	5.2	5.2
20	5.0	5.0

- ción homogénea) dentro de un recipiente tan grande.

2.- Desde el punto de vista económico, se aprecia que la inversión aumenta como consecuencia directa de un fuerte incremento en el volumen del sistema, lo que lleva a un mayor consumo de material para la construcción de los equipos.

b) Por otra parte, el utilizar demasiados reactores (zona 2), no representa una reducción considerable en el volumen total. En ésta zona tampoco resulta atractivo operar ya que:

1.- El control del sistema se complica.

2.- La inversión aumenta como consecuencia de un notable incremento en los dispositivos de control y accesorios periféricos, necesarios en cada reactor.

Las consideraciones anteriores indican que la mejor solución deberá estar entre los tres y ocho reactores, acoplados en serie (zona 3), ya que en ésta parte se deberá alcanzar un equilibrio entre número de reactores y volumen total del sistema.

El número exacto de reactores acoplados en serie al sistema depende también de otros factores como disponibilidad de espacio; existencia en el mercado de los equipos propuestos, etc. Es por esto, que en éste trabajo no se indica un número determinado de reactores, sino que se proporciona una gama de alternativas dentro de un rango en donde seguramente se encontrará la solución --

adecuada para un proyecto con un alcance bien definido.

3.7 NOMENCLATURA

$A$  = Area de transferencia de calor ( $\text{cm}^2$ ).

$A_1$  = Altura entre tangentes del envolvente (cm).

$A_1/D$  = Relación altura diámetro del envolvente.

$C$  = conversión.

$C_K$  = Concentración del catalizador (% en peso con respecto al monoester).

$c_p$  = Capacidad calorífica de la mezcla reaccionante ( $\text{cal/g}^\circ\text{K}$ ).

$c_{p_w}$  = Capacidad calorífica del agua ( $\text{cal/gmol}^\circ\text{K}$ ).

$c_{p_{on}}$  = Capacidad calorífica del alcohol ( $\text{cal/gmol}^\circ\text{K}$ ).

$D_1$  = Diámetro interno del recipiente (cm).

$e$  = % de exceso de alcohol con respecto al estequiométrico.

$E$  = Energía de activación ( $\text{cal/gmol}$ ).

$EP$  = Tolerancia para convergencia del método Regula-Falsi.

$F$  = Flujo volumétrico ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ ).

$FS$  = Flujo volumétrico supuesto ( $\text{cm}^3/\text{seg}$ ).

$h$  = Tamaño de paso del método numérico Runge-Kutta (seg).

$h_1$  = Coeficiente de transferencia de calor interno ( $\text{cal/seg cm}^2 \cdot \text{K}$ ).

$h_o$  = Coeficiente de transferencia de calor externo ( $\text{cal/seg cm}^2 \cdot \text{K}$ ).

$J$  = Separación entre reactor y chaqueta (cm).

$\kappa$  = Conductividad térmica (cal/seg cm<sup>2</sup>K).

$K_1, K_2, K_3, K_4$  = Constantes del método Runge-Kutta.

$K_c$  = Coeficiente de efectividad del catalizador.

$K_e$  = Coeficiente por exceso de alcohol.

$K_s$  = Constante de velocidad (seg<sup>-1</sup>).

$l_{BP}$  = Separación entre baffles de la chaqueta (cm).

$L$  = Longitud de la paleta del agitador (cm).

$M$  = Concentración del monoéster (gmol/cm<sup>3</sup>).

$M_0$  = Masa de reacción al tiempo cero (g).

$M_t$  = Masa de reacción al tiempo "t" (g).

$N$  = Velocidad de rotación del agitador (revoluciones por segundo).

$N_A$  = Moles de monoéster (gmol)

$N_{A0}$  = Moles de monoéster al tiempo cero (gmol).

$P_{H_2O}^o$  = Presión de vapor del agua (mmHg).

$P_{OH}^o$  = Presión de vapor del alcohol (mmHg).

$r_A$  = Tasa de reacción (gmol/cm<sup>3</sup>seg).

$R$  = Constante universal de los gases (cal/gmol °K).

$t$  = Tiempo (seg).

$t_f$  = Tiempo final de integración (seg).

$T$  = Temperatura (°K).

$T_{alim}$  = Temperatura de alimentación al reactor (°K).

$T_R = T_{\text{recir}}$  = Temperatura de recirculación al reactor ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$T_{\text{ref}}$  = Temperatura de referencia ( $^{\circ}\text{K}$ ).

$T_s$  = Temperatura media del aceite en la chaqueta ( $^{\circ}\text{K}$ ).

TL = Tolerancia de convergencia.

U = Coeficiente global de transferencia de calor ( $\text{cal}/\text{seg cm}^2 \text{ } ^{\circ}\text{K}$ ).

V = Volumen de mezcla reaccionante ( $\text{cm}^3$ ).

$V_0$  = Volumen de mezcla reaccionante al tiempo cero ( $\text{cm}^3$ ).

VR = Volumen del reactor ( $\text{cm}^3$ ).

w = Flujo másico ( $\text{g}/\text{seg}$ ).

$\alpha$  = Relación molar de mezcla evaporada.

$\rho$  = Coeficiente de aceleración.

$\Delta H_r$  = Calor de reacción ( $\text{cal}/\text{gmol}$ ).

$\Delta H_{V_{H_2O}}$  = Calor latente de vaporización del agua ( $\text{cal}/\text{gmol}$ ).

$\Delta H_{V_{\text{al}}}$  = Calor latente de vaporización del alcohol ( $\text{cal}/\text{gmol}$ ).

$\mu$  = Viscosidad (Poise).

$\mu_w$  = Viscosidad en la pared del recipiente (Poise).

$\rho$  = Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

#### IV.- SISTEMA DE REACTORES CONTINUOS

##### 4.1 Introducción.-

Como resultado de los análisis efectuados en el capítulo anterior, se obtuvo el rango de reactores que deben de ser conectados en serie para llevar a cabo la producción continua del dioc--til ftalato (D.O.P.), de una manera práctica y económica.

En éste capítulo se toma como ejemplo el sistema de seis --- reactores para mostrar como ha de llevarse a cabo la especifica--ción del sistema.

Existen básicamente dos tipos de arreglos por medio de los - cuales se puede llevar a cabo la integración del sistema. El pri--mero consiste en interconectar propiamente seis recipientes dife--rentes (sistema de reactores en serie). El segundo integra a todo el sistema dentro de una columna, la cual se subdivide en tantas secciones como se requieran (reactor integrado en una columna).

A continuación se desarrollan cada una de éstas alternativas.

##### 4.2 Sistema de reactores en serie.-

Hasta éste punto, se han analizado y determinado las condi--ciones de operación de cada reactor del sistema (tabla 4.1), sin embargo, es necesario efectuar un análisis global para lograr es--

T A B L A 4 . 1

Sistema de reactores, conectados en serie ope

rando a 140°C y presión atmosférica.

Capacidad de cada reactor = 1070 l.

REACTOR (#)	VOLUMEN DE MEZCLA REACCIONANTE (l)	TIEMPO DE RESIDENCIA (seg)	$(-r_A)$ (gml/cm <sup>3</sup> seg)	CONVERSION	TEMPERATURA MEDIA EN LA CHAQUETA (K)
1	855.5	2162.3	$5.039 \times 10^{-7}$	0.5105	417.4
2	855.5	2186.8	$2.572 \times 10^{-7}$	0.7780	415.2
3	855.5	2197.4	$1.136 \times 10^{-7}$	0.8994	414.0
4	855.5	2202.3	$0.734 \times 10^{-7}$	0.9538	413.4
5	855.5	2204.5	$0.230 \times 10^{-7}$	0.9786	413.2
6	855.5	2205.6	$0.104 \times 10^{-7}$	0.9900	413.1

- pecificar totalmente el sistema.

#### 4.2.1 Diagrama de Flujo y balance de materia.

El diagrama de flujo del sistema reaccionante, se observa en la figura 4.1 . En éste diagrama se muestran las principales corrientes del proceso, y los equipos que éste compone.

De acuerdo a lo expuesto en el capítulo 3, se alimentan continuamente al sistema 359.04 g/seg de mezcla reaccionante, la cual está compuesta por:

MONOESTER .....	229.28 g/seg
ALCOHOL .....	128.61 g/seg
CATALIZADOR .....	1.15 g/seg

A partir de estos datos y los expuestos en la tabla 4.1 , se desarrolla el balance de materia del cual se muestra la memoria de cálculo para el primer reactor del sistema.

#### CORRIENTE 1.

Base de cálculo                      359.04 g/seg.

#### CORRIENTE 2.

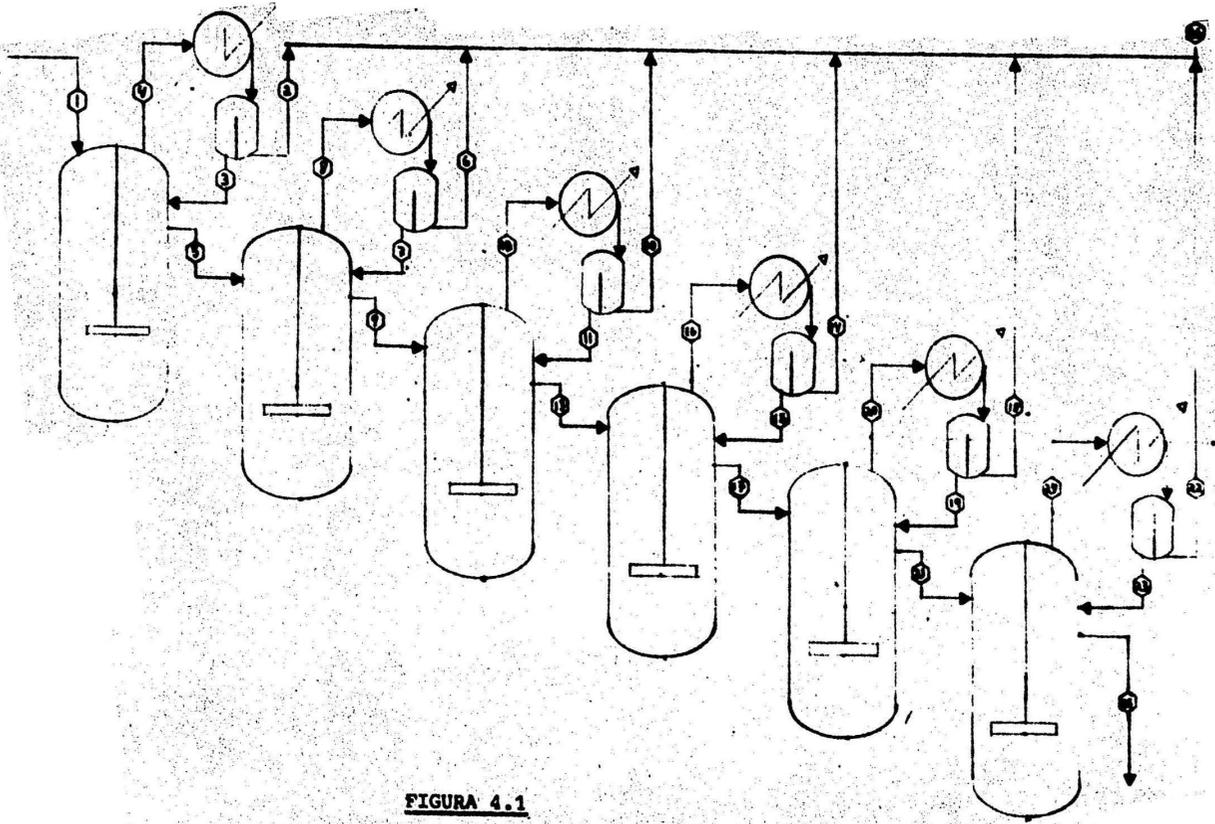
De acuerdo con la ecuación 3.14

$$\text{Masa de agua} = (5.039 \times 10^{-7}) \cdot 855500 \cdot 18 = 7.77 \text{ g/seg.}$$

#### CORRIENTE 3.

De acuerdo con la ecuación 3.16

$$\begin{aligned} \text{Masa de alcohol recirculada} &= (5.039 \times 10^{-7}) \cdot 855500 \cdot 0.0629 \cdot 130 \\ &= 3.52 \text{ g/seg.} \end{aligned}$$



**FIGURA 4.1**

**Diagrama de Flujo del Sistema Reaccionante**

## CORRIENTE 4.

Esta corriente está compuesta por las corrientes 2 y 3, por lo que:

$$\text{Masa total en corriente 4} = 7.77 + 3.52 = 11.29 \text{ g/seg.}$$

En donde:

7.77 g/seg son de agua y 3.52 son de alcohol.

## CORRIENTE 5.

Este valor se obtiene a partir de la diferencia entre las corrientes 1 y 2,

$$\text{Masa reaccionante a la descarga del primer reactor} = 359.04 -$$

$$7.7 = 351.27 \text{ g/seg}$$

la cual está compuesto por:

## MASA DE MONOESTER :

Combinando las ecuaciones 3.19 , 3.74 y multiplicando por el peso molecular del monoéster:

## FLUJO MASICO DE

## MONOESTER QUE

## SALE DEL PRIMER

$$= (1 - C_1) [M] \circ F_1 \times 278 \quad \dots 4.1$$

## REACTOR

El valor de  $F_1$  se encuentra a partir de la ecuación 3.72

$$F_1 = \frac{855500}{2162.3} = 395.64 \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Sustituyendo:

FLUJO MASICO DE

MONOESTER QUE

$$= (1 - 0.5105) \cdot 0.00204 \cdot 395.64 \cdot 278 = 109.83 \text{ g/seg}$$

SALE DEL PRIMER

REACTOR

MASA DE ALCOHOL :

Esta se obtiene al restarle al flujo de entrada la cantidad de alcohol transformada en el reactor la cual es proporcional a la masa transformada de monoéster.

FLUJO MASICO DE

ALCOHOL QUE SALE

$$128.61 - (229.28 - 109.83) \times \frac{130}{278} = 72.75$$

DEL PRIMER REACTOR

MASA DE D.O.P. :

Esta se obtiene al convertir las moles consumidas de monoéster a masa de plastificante.

MASA DE D.O.P. QUE

SALE DEL PRIMER

$$= (229.28 - 109.83) \frac{390}{278} = 167.57$$

REACTOR

MASA DE CATALIZADOR :

Esta permanece constante a lo largo de todo el sistema.

MASA DE CATALIZADOR QUE

$$= 1.15 \text{ g/seg}$$

SALE DEL PRIMER REACTOR

De manera similar se realizó el resto del balance de materia del sistema, el cual se reporta en la tabla 4.2 .

T A B L A . 4 . 2

Balance de Materia para Sistema de 6 Reactores Conectados en Serie.

CORRIENTE COMPUESTO	UNIDAD	1	2	3	4	5	6
MONESTER	g/seg	229.28	--	--	--	109.83	--
ALCOHOL	g/seg	128.61	--	3.52	3.52	72.75	--
D.O.P.	g/seg	--	--	--	--	167.57	--
AGUA	g/seg	--	7.77	--	7.77	--	3.96
CATALIZADOR	g/seg	1.15	--	--	--	1.15	--
TOTAL	g/seg	359.04	7.77	3.52	11.29	351.3	3.96
FLUJO VOLUMETRICO	cm <sup>3</sup> /seg	404.5	8.00	4.46	28084	395.7	4.07
DENSIDAD	g./cm <sup>3</sup>	0.8878	0.9717	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>	0.8878	0.9718
TEMPERATURA	°C	140	75	75	140	140	75
ESTADO FISICO		líquido	líquido	líquido	vapor	líquido	líquido

Balance de Materia para Sistema de 6 Reactores Conectados en Serie.

CORRIENTE COMPUESTO	UNIDAD	7	8	9	10	11	12
MONOESTER	g/seg	--	--	49.25	--	--	--
ALCOHOL	g/seg	1.80	1.80	44.44	--	0.79	0.79
D.O.P.	g/seg	--	--	252.50	--	--	--
AGUA	g/seg	--	3.96	--	1.75	--	1.75
CATALIZADOR	g/seg	--	--	1.15	--	--	--
TOTAL	g/seg	1.80	5.76	347.34	1.75	0.79	2.54
FLUJO VOLUMETRICO	cm <sup>3</sup> /seg	2.28	14328	391.24	1.80	1.00	6318
DENSIDAD	g/cm <sup>3</sup>	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>	0.8878	0.9718	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>
TEMPERATURA	°C	75	140	140	75	75	140
ESTADO FISICO		líquido	vapor	líquido	líquido	líquido	vapor

T A B L A 4 . 2 (continuación)

Balance de Materia para Sistema de 6 Reactores Conectados en Serie.

CORRIENTE COMPUESTO	UNIDAD	13	14	15	16	17	18
MONESTER	g/seg	22.21	--	--	--	10.18	--
ALCOHOL	g/seg	31.80	--	0.35	0.35	26.17	--
D.O.P.	g/seg	290.43	--	--	--	307.31	--
AGUA	g/seg	--	0.78	--	0.78	--	0.36
CATALIZADOR	g/seg	1.15	--	--	--	1.15	--
TOTAL	g/seg	345.59	0.78	0.35	1.13	344.81	0.36
FLUJO VOLUMETRICO	cm <sup>3</sup> /seg	389.27	0.80	0.44	2811	388.39	0.37
DENSIDAD	g./cm <sup>3</sup>	0.8878	0.9718	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>	0.8878	0.9718
TEMPERATURA	°C	140	75	75	140	140	75
ESTADO FISICO		líquido	líquido	líquido	vapor	líquido	líquido

T A B L A 4 . 2 (continuación)

Balance de Materia para Sistema de 6 Reactores Conectados en Serie.

CORRIENTE COMPUESTO	UNIDAD	19	20	21	22	23	24
MONOESTER	g/seg	--	--	4.71	--	--	--
ALCOHOL	g/seg	0.16	0.16	23.61	--	0.07	0.07
D.O.P.	g/seg	--	--	314.98	--	--	--
AGUA	g/seg	--	0.36	--	0.16	--	0.16
CATALIZADOR	g/seg	--	--	1.15	--	--	--
TOTAL	g/seg	0.16	0.52	344.29	0.16	0.07	0.23
FLUJO VOLUMETRICO	cm <sup>3</sup> /seg	0.20	1294	387.80	0.16	0.09	572
DENSIDAD	g / cm <sup>3</sup>	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>	0.8878	0.9718	0.7900	4.02X10 <sup>-4</sup>
TEMPERATURA	°C	75	140	140	75	75	140
ESTADO FISICO		líquido	vapor	líquido	líquido	líquido	vapor

T A B L A 4 . 2 (continuación)

Balance de Materia para Sistema de 6 Reactores Conectados en Serie.

CORRIENTE COMPUESTO	UNIDAD	25	26				
MONOESTER	g/seg	2.20	--				
ALCOHOL	g/seg	22.44	--				
D.O.P.	g/seg	318.50	--				
AGUA	g/seg	--	14.78				
CATALIZADOR	g/seg	1.15	--				
TOTAL	g/seg	344.29	14.78				
FLUJO VOLUMETRICO	cm <sup>3</sup> /seg	387.80	15.21				
DENSIDAD	g./cm <sup>3</sup>	0.8878	0.9718				
TEMPERATURA	°C	140	75				
ESTADO FISICO		líquido	líquido				

#### 4.2.2 Especificación de Reactores.-

Los seis reactores del sistema deberán ser iguales, y cons--  
truidos bajo las siguientes premisas.

#### Material de Construcción.-

Debido a que la reacción se lleva a cabo en un medio ácido,  
es necesario que todas las partes en contacto con el medio reac--  
cionante sean de acero inoxidable tipo 316, en tanto que la cha--  
queta deberá ser de acero al carbón SA 285.

#### Dimensiones.-

La capacidad de trabajo es de 855.5 l , mientras que la de -  
diseño es de 1070 l. La relación altura diámetro del reactor es -  
de 1.7 en base a ésto, y utilizando la ecuación 3.59 se obtiene:

$$\text{DIAMETRO INTERNO} = \sqrt[3]{\frac{1070000}{\frac{\pi \cdot 1.7}{4} + 0.169344}} = 89.26 \text{ cm}$$

Aplicando la ecuación 3.60

$$\text{ALTURA DEL RECIPIENTE} = 1.7 \cdot X \ 89.26 = 151.7 \text{ cm}$$

El área de transferencia de calor se obtiene al aplicar la e  
cuación 3.61

$$\begin{aligned} \text{AREA DE TRANSFERENCIA} &= 0.8 \cdot \pi \cdot X \ 89.26 \cdot X \ 151.7 + \frac{\pi}{4} (89.26 + 2.54 \\ &+ \frac{89.26 + 2.54}{24} + 17.78 + 0.04 \cdot X \ 89.26)^2 = \\ &44778 \text{ cm}^2. \end{aligned}$$

Espesores.- (1)

Para calcular el espesor de las paredes se consideran los siguientes datos:

Diámetro interno = 35.14" (89.26 cm).

Altura entre tangente de tapas = 59.72" (151.7 cm)

Tipo de tapas : Toriesférica estandar.

Separación entre cuerpo y chaqueta = 1.18" (3 cm).

Eficiencia de soldadura = 0.85 (soldadura de "V" radiografiada -- por puntos).

Máxima temperatura de operación = 160 °C.

Máxima presión de operación = 53 PSIA (presión de vapor del agua a 140 °C ).

Presión barométrica = 11.3 PSIA (Valle de México).

Presión de operación de la chaqueta = 47 PSI.

Esfuerzo permisible de trabajo del material del cuerpo = 18400 PSI (acero inoxidable 316 a 200 °C)

Esfuerzo permisible de trabajo del material de la chaqueta = 13800 (acero al carbón SA 285 a 200 °C ).

Tolerancia por corrosión en cuerpo 1/16" .

Tolerancia por corrosión en chaqueta 1/32" .

(1) Se usa el sistema inglés para tener fácil acceso a las fórmulas y gráficas utilizadas para evaluar los espesores.

De acuerdo a éstos datos, es necesario diseñar el cuerpo del recipiente, por presión interna y presión externa; seleccionándose el espesor que resulte mayor. La chaqueta se diseña únicamente por presión interna.

a) Diseño del cuerpo por presión interna.

Presión de diseño. - Es recomendable diseñar un recipiente y sus partes para una presión mayor que la máxima presión de operación, de aquí que se considere a la presión de diseño como la máxima presión de operación más 30 PSI o más el 10%, lo que resulte mayor. Para éste caso:

Presión monométrica de operación =  $53 - 11.3 = 41.7$  PSI .

Presión de diseño =  $41.7 + 30 = 71.7$  PSI .

Espesor de la pared del cuerpo. - La fórmula para calcular el espesor de la pared en función del diámetro interno del recipiente es:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6 P} = \frac{71.7 \cdot 17.57}{18400 \cdot .85 - 0.6 \cdot 71.7} = 0.081''$$

Espesor =  $0.081'' + 1/16'' = .143'' \Rightarrow 3/16''$ .

Espesor de tapas. - La fórmula para calcular el espesor de una tapa toriesférica estandar es:

$$t = \frac{1.54 \cdot P \cdot D}{2S E - 0.2 \cdot P} = \frac{1.54 \cdot 71.7 \cdot 35.14}{2 \cdot 18400 \cdot 0.85 - 0.2 \cdot 71.7} = 0.124''$$

Considerando el margen por corrosión, se obtiene:

Espesor =  $0.124'' + 1/16'' = 0.187'' \Rightarrow 3/16''$ .

b) Diseño del cuerpo por presión externa.

Para el cálculo por presión externa se consideran los siguientes datos adicionales:

Altura del envolvente sujeta a presión externa = 47.78" (altura de la chaqueta).

Profundidad de la tapa toriesférica = 5.94".

Presión de diseño: Esta es igual a la máxima presión de operación más un 25%.  $P_{\text{diseño}} = 1.25 \times 47 = 59 \text{ PSI}$ .

Espesor de la pared del cuerpo.- Asumiendo que el espesor de la pared se mantenga en  $1/8$ " (al espesor de la pared obtenido por análisis de presión externa, se le resta  $1/16$ " de margen por corrosión). La longitud sujeta a la presión externa, es igual a la suma de la altura del envolvente sujeta a presión externa, más un tercio de la profundidad de la tapa.

$$L = 47.78 + 5.94/3 = 49.76"$$

$$L/D = \frac{49.76}{35.14} = 1.42$$

$$D/t = \frac{35.14}{0.125} = 281.1$$

Observando la figura UGO-28.0 del código ASME sección VIII, se obtiene:

$$A = 0.0002$$

Observando la figura UHA-28.2 del código mencionado, se obtiene:

$$B = 2550$$

La máxima presión permisible de trabajo es:

$$P_a = \frac{4 \times B}{3 \times (D/t)} = \frac{4 \times 2550}{3 \times 281.1} = 12.09$$

Debido a que la máxima presión permisible de trabajo es menor que la de diseño, es necesario aumentar el espesor de la pared y/o instalar anillos de refuerzo.

Suponiendo un espesor de  $3/16''$  y que se instalan dos anillos - de refuerzo igualmente espaciados cada  $16.6''$ .

Se tiene:

$$L/D = \frac{16.6}{35.14} = 0.47$$

$$D/t = \frac{35.14}{0.1875} = 187.4$$

$$\text{Factor A} = 0.0014$$

$$\text{Factor B} = 9700$$

$$P_a = \frac{4 \times 9700}{3 \times 187.4} = 69 \text{ PSI.}$$

En éste caso la máxima presión permisible de trabajo es mayor que la de diseño, por lo tanto, se acepta el espesor de  $3/8''$ . Es necesario adicionar a éste valor, el margen por corrosión, por lo que el espesor de la placa es  $t = 3/8'' + 1/16'' =$

$$1/4''$$

Anillos de refuerzo.- Los anillos de refuerzo deberán tener un momento de inercia igual o mayor al que se obtiene por la fórmula:

$$I_s = \frac{D_o^2 L_a (t + A_s/L_a) A}{14}$$

Para utilizar ésta fórmula, es necesario suponer el tipo de -- anillo de refuerzo, comprobándose al final si cumple con el momento de inercia requerido.

Se propone una solera de acero inoxidable tipo 316 de 3/8" por 2" con las siguientes características:

$$A_s = 0.375 \times 2 = 0.75 \text{ pul}^2.$$

$$I = \frac{0.375 \times (2)^3}{12} = 0.25 \text{ pul}^4.$$

El diámetro exterior es igual al diámetro interior, más dos veces el espesor de la pared del cuerpo.

$$D_o = 35.14 + 2 \times 0.1875 = 35.515''.$$

El factor "A" se obtiene a través de la gráfica UHA-28.2 y del valor de "B", el cual se calcula como:

$$B = 3/4 \left[ \frac{P \cdot D_o}{t + A_s/L_s} \right] = 3/4 \left[ \frac{59 \times 35.515}{0.1875 + \frac{0.75}{16.6}} \right] = 6754$$

De gráfica UHA-28.2  $A = 0.00053$

Sustituyendo en la fórmula, el momento requerido de inercia es:

$$I_s = \frac{(35.515)^2 \cdot 16.6 \cdot (0.1875 + \frac{0.75}{16.6}) \cdot 0.00053}{14} = 0.1844 \text{ pul}^4$$

Se observa que el momento de inercia requerido es menor que el proporcionado por la solera propuesta, por lo tanto ésta se acepta.

Espeor de las tapas.-

Unicamente la tapa inferior estará sujeta a presión externa, puesto que la superior no estará encaquetada.

El espesor requerido deberá de ser mayor del que se obtiene a

$$t = 1/4'' + 1/16'' = 5/16'' .$$

Al comparar los resultados del diseño de presión interna con--  
tra el diseño por presión externa, se observa que éstos últi--  
mos son mayores, y por tanto son los que aplican para la cons--  
trucción del recipiente. En resumen, los espesores requeridos  
para el reactor son:

<u>SECCION</u>	<u>ESPESOR (PULGADAS)</u>
Cuerpo	1/4 = 0.250
Tapa superior	3/16 = 0.1875
Tapa inferior	5/16 = 0.3125

c) Diseño de la chaqueta por presión interna.

Se consideran los siguientes datos:

$$\text{Presión de diseño} = 47 + 30 = 77 \text{ PSI}$$

El diámetro interno es la suma del diámetro externo del cuerpo  
del reactor, más dos veces la separación entre el cuerpo y la  
chaqueta, que es igual a 1.8 pulgadas.

$$D = 35.51 + 2 \cdot 1.18 = 37.87 \text{ pulgadas.}$$

En base a ésto, el espesor de la envolvente de la chaqueta es:

$$t = \frac{77 \cdot 18.93}{13800 \cdot 0.85 - 0.6 \cdot 77} = 0.12475''$$

$$t = 0.12475'' + 0.03125'' = 0.156'' \Rightarrow 3/16''$$

y el espesor de la tapa de la chaqueta es:

$$t = \frac{1.54 \cdot 77 \cdot 37.87}{2 \cdot 13800 \cdot 0.85 - 0.2 \cdot 77} = 0.1915''$$

$$t = 0.2915'' + 0.03125'' = 0.222'' \Rightarrow 1/4''$$

partir de los siguientes procedimientos:

1.- Utilizando la fórmula para presión interna:

$$t = \frac{1.54 \cdot P \cdot D}{2 \cdot SE - 0.2 \cdot P}$$

Empleando como presión de diseño 1.67 veces la presión externa y asumiendo una eficiencia de soldadura "E" igual a 1.

$$t = \frac{1.54 \cdot (47 \cdot 1.67) \cdot 35.14}{2 \cdot 18400 - 0.2 \cdot (47 \cdot 1.67)} = 0.115''$$

2.- El espesor requerido para lograr que la máxima presión permisible sea mayor a la presión de diseño. La fórmula para calcular la máxima presión permisible es:

$$P_a = \frac{B}{D_o/t}$$

Asumiendo un espesor de 1/4", y determinando el valor de "B" a través de la figura UHA-28.2 y del cálculo del factor "A"

$$A = \frac{0.125}{D_o/t} = \frac{0.125}{35.51/0.25} = 0.00088$$

Utilizando la figura:

$$B = 8600$$

Aplicando la fórmula de máxima presión permisible:

$$P_a = \frac{8600}{35.51 / 0.25} = 60.54 \text{ Psi.}$$

Se acepta el espesor de 1/4" puesto que la presión admisible es mayor que la de diseño.

Comparando los resultados de los dos procedimientos, se selecciona el obtenido por el segundo método, por ser mayor.

El espesor final de la tapa inferior se obtiene al sumarle al espesor calculado el margen por corrosión.

$$t = 1/4'' + 1/16'' = 5/16'' .$$

Al comparar los resultados del diseño de presión interna contra el diseño por presión externa, se observa que éstos últimos son mayores, y por tanto son los que aplican para la construcción del recipiente. En resumen, los espesores requeridos para el reactor son:

<u>SECCION</u>	<u>ESPESOR (PULGADAS)</u>
Cuerpo	1/4 = 0.250
Tapa superior	3/16 = 0.1875
Tapa inferior	5/16 = 0.3125

c) Diseño de la chaqueta por presión interna.

Se consideran los siguientes datos:

$$\text{Presión de diseño} = 47 + 30 = 77 \text{ PSI}$$

El diámetro interno es la suma del diámetro externo del cuerpo del reactor, más dos veces la separación entre el cuerpo y la chaqueta, que es igual a 1.8 pulgadas.

$$D = 35.51 + 2 \cdot 1.18 = 37.87 \text{ pulgadas.}$$

En base a esto, el espesor de la envolvente de la chaqueta es:

$$t = \frac{77 \cdot 18.93}{13800 \cdot 0.85 - 0.6 \cdot 77} = 0.12475''$$

$$t = 0.12475'' + 0.03125'' = 0.156'' \Rightarrow 3/16''$$

y el espesor de la tapa de la chaqueta es:

$$t = \frac{1.54 \cdot 77 \cdot 37.87}{2 \cdot 13800 \cdot 0.85 - 0.2 \cdot 77} = 0.1915''$$

$$t = 0.2915'' + 0.03125'' = 0.222'' \Rightarrow 1/4''$$

Agitador.-

Como se estableció en la sección 3.5.1 , el agitador es de - tipo paletas rectas de 15 cm de alto y con una longitud equivalente al 70% del diámetro interno del recipiente.

$$\text{Longitud de paleta} = 89.26 \times 0.7 = 62.5 \text{ cm .}$$

Las revoluciones por minuto del agitador se establecen de acuerdo a lo determinado para el reactor intermitente, que es igual a 180 rpm .

Una estimación de la potencia requerida por el agitador, se puede obtener a partir de la siguiente ecuación: (3)

$$\text{HP} = 1.29 \times 10^{-4} D_i^{1.1} L^{2.72} N^{2.86} y^{0.3} z^{0.6} \mu^{0.14} \rho^{0.86}$$

donde:

$D_i$  = Diámetro interior del recipiente = 2.93 pies.

L = Longitud de paleta del agitador = 2.05 pies.

N = Velocidad de agitación = 3.00 rps.

y = Ancho de la paleta del agitador = 0.49 pies.

z = Altura del líquido en el recipiente = 3.98 pies.

$\mu$  = Viscosidad de la mezcla reaccionante =  $7.24 \times 10^{-4}$  lb/pie<sup>seg</sup>

$\rho$  = Densidad de la mezcla reaccionante = 55.4 lb/pie<sup>3</sup> (a 140°C)

Sustituyendo se obtiene:

Potencia requerida por el agitador 1.45 HP

#### 4.2.3 Características de Condensadores y Tanques de Decantación.-

Estos equipos deberán ser construídos en acero inoxidable -- 316 en todas las partes que estén en contacto con los fluidos de proceso, ya que éstos pueden ser corrosivos como consecuencia de un ligero arrastre del ácido empleado como catalizador.

Los condensadores y decantadores de cada reactor, deberán de ser diferentes puesto que la carga térmica de cada uno de ellos - va disminuyendo a medida que aumenta la conversión en cada reactor.

Debido a que la mezcla a condensar está formada por dos líquidos inmiscibles, existe únicamente un sólo grado de libertad en cada condensador, por lo que al fijarse la presión de operación - (atmosférica), queda determinada la temperatura de condensación, la cual es de 92°C . Además de la condensación, se requiere un ligero subenfriamiento hasta 80°C para lograr una buena separación de las fases.

A continuación se muestra la memoria de cálculo tanto del -- condensador como del decantador correspondientes al primer reactor. De manera similar, se obtuvieron el resto de los datos mostrados en las tablas 4.3 y 4.4 .

Condensador: Se calcularon la carga térmica, agua de enfriamiento requerida y área de transferencia de calor.

T A B L A 4 . 3

Capacidades requeridas para los condensadores del sistema.

CONDENSADOR DEL REACTOR (#)	CARGA TERMICA (cal/seg)	AREA DE TRANSPERENCIA (cm <sup>2</sup> )	FLUJO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO (cm <sup>3</sup> /seg)
1	5047	2660	1009.4
2	2573	1356	514.6
3	1136	599	227.4
4	506	267	101.2
5	233	123	46.6
6	104	55	20.8

T A B L A 4 . . 4

Capacidades requeridas para los tanques de-  
cantadores del sistema.

TANQUE DECANTADOR DEL REACTOR (#)	CAPACIDAD (cm <sup>3</sup> )
1	1870
2	955
3	420
4	185
5	85
6	40

## a) Carga térmica.

La cantidad de calor transferida en el condensador, es la suma del calor necesario para enfriar al vapor hasta el punto de rocío, más el calor latente de condensación, más el calor necesario para enfriar hasta la temperatura de subenfriamiento:

$$Q = \text{masa de agua } (C_{p_{\text{vapor}}} (140 - 92) + \Delta H_{\text{vap}} + C_{p_{\text{liq}}} (92 - 80)) \\ + \text{masa de alcohol } (C_{p_{\text{vapor}}} (140 - 92) + \Delta H_{\text{vap}} + C_{p_{\text{liq}}} (92 - 80))$$

Sustituyendo:

$$Q = 7.77 \cdot (0.46 (140 - 92) + 545 + 1(92 - 80)) + 3.52 \cdot (0.8 (140 - 92) + 109 + 0.67 (92 - 80)) = 5047$$

$$Q = 5047 \text{ cal / seg .}$$

## b) Flujo de agua requerido.

El agua de enfriamiento de los condensadores tendrá un incremento de 5 °C (de 20 a 25 °C), por lo tanto:

$$\text{agua requerida} = \frac{5047}{1.5} = 1009.4 \text{ g / seg .}$$

## c) Area de transferencia de calor.

Para calcular el área de transferencia de calor, es necesario conocer el coeficiente de transferencia de calor y la diferencia media logarítmica de temperaturas entre los dos fluidos.

El valor del coeficiente de transferencia de calor recomendado para diseño de condensadores de vapor enfriados por agua, oscila entre 200 y 700  $\frac{\text{BTU}}{\text{hr } ^\circ\text{F}^2}$ . Para el diseño de éstos condensadores se

consideró un coeficiente igual a  $200 \frac{\text{BTU}}{\text{hr } ^\circ\text{C}^2}$  equivalente a ---  
 $0.0271 \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$ .

La diferencia de temperatura media logarítmica para éste equipo, es una ponderación entre las diferencias medias logarítmicas de las tres secciones (subenfriamiento vapor, condensación, - subenfriamiento del líquido).

$$\frac{1}{\Delta T_{\text{pon}}} = \frac{1}{\text{LMTD}_{\text{sub-v}}} \left( \frac{Q_{\text{sub v}}}{Q_T} \right) + \frac{1}{\text{LMTD}_{\text{cond}}} \left( \frac{Q_{\text{cond}}}{Q_T} \right) + \frac{1}{\text{LMTD}_{\text{sub L}}} \left( \frac{Q_{\text{sub L}}}{Q_T} \right)$$

$$Q_{\text{sub v}} = 7.77 \cdot 0.46 \cdot (140 - 92) + 3.52 \cdot 0.8 \cdot (140 - 92) = 307 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{\text{cond}} = 7.77 \cdot 545 + 3.52 \cdot 109 = 4618 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{\text{sub L}} = 7.77 \cdot 1 \cdot (92 - 80) + 3.52 \cdot 0.67 \cdot (92 - 80) = 122 \text{ cal/seg}$$

$$Q_T = 5047 \text{ cal/seg}$$

$$\text{LMTD}_{\text{sub v}} = \frac{(140 - 20) - (92 - 25)}{\ln \frac{(140 - 20)}{(92 - 25)}} = 90.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{LMTD}_{\text{cond}} = \frac{(92 - 20) - (92 - 25)}{\ln \frac{(92 - 20)}{(92 - 25)}} = 69.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{LMTD}_{\text{sub L}} = \frac{(92 - 20) - (80 - 25)}{\ln \frac{(92 - 20)}{(80 - 25)}} = 63.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sustituyendo:

$$\frac{1}{\Delta T_{\text{pon}}} = \frac{1}{90.9} \left( \frac{307}{5047} \right) + \frac{1}{69.5} \left( \frac{4618}{5047} \right) + \frac{1}{63.1} \left( \frac{122}{4618} \right) = 0.0142$$

$$\Delta T_{\text{pon}} = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Por lo tanto, el área requerida es:

$$A = \frac{Q_T}{U \cdot \Delta T_{\text{pond}}} = \frac{5047}{0.0271 \cdot 70} = 2660 \text{ cm}^2$$

Tanque decantador.

Este recipiente está dividido en dos secciones iguales, la parte de decantación y la sección de recirculación; éstas dos están separadas por una mampara divisoria por la cual rebosa el alcohol de la sección de decantación a la sección de recirculación.

El volumen de la sección de decantación, se obtiene a través de la cantidad de líquido que se le alimenta, y del tiempo de residencia necesario para obtener una buena separación entre la fase acuosa, y la fase orgánica.

El flujo volumétrico alimentado al tanque decantador, es igual a la suma de los flujos de las corrientes 2 y 3 de la tabla 4.2 .

$$\text{Flujo volumétrico} = 8 + 4.46 = 12.46 \text{ cm}^3 / \text{seg} .$$

El tiempo de residencia mínimo requerido para que se lleve a cabo una buena separación es de 60 segundos.

El volumen de ésta sección del recipiente es entonces:

$$V = 12.46 \cdot 60 = 747.6 \text{ cm}^3 .$$

Por lo tanto, el volumen del recipiente al tomar en cuenta la segunda sección, y un volumen de trabajo del 80% de la capacidad es:

$$v = \frac{747.6 \times 2}{0.8} = 1870 \text{ cm}^3 .$$

#### 4.2.4 Características Generales del Sistema.-

A continuación, se analizan algunos aspectos globales del sistema.

##### a) Interconexión entre los reactores.

En este punto se determina cómo transportar el producto de la descarga del reactor "N" al reactor "N + 1". La manera más simple de lograrlo, es colocando cada reactor a diferente altura, haciendo que el material fluya por gravedad de un reactor a otro. Para mantener siempre el volumen de operación en cada reactor. La descarga deberá hacerse por la parte superior, mediante un derrame insertado en el máximo nivel de operación de cada reactor.

##### b) Sistema de calentamiento.

Como se puede observar en la tabla 4.1, la temperatura media requerida en la chaqueta, va disminuyendo conforme aumenta la conversión en cada reactor. Esto sugiere que el aceite utilizado para calentar el primer reactor, pueda ser utilizado para calentar el segundo, y así sucesivamente, simplificándose así notablemente el sistema de calentamiento, ya que todo puede ser integrado en un sólo circuito acoplado en serie.

##### c) Control del sistema.

Existen tres parámetros básicos a controlar en el sistema:

##### 1.- Conversión.

La conversión final, o sea la de la corriente de salida del -- último reactor, es la variable que determina la capacidad del sistema, por lo que si ésta no es la requerida se deberá aumentar el tiempo de residencia del fluido en cada reactor, lo --- cual se logra disminuyendo el flujo de entrada al primer reactor. Esta disminución se puede hacer de manera manual o automática. En forma manual, se muestrea la corriente de salida a distintos intervalos de tiempo y se ajusta el flujo de entrada de acuerdo a resultados obtenidos a partir del análisis de la muestra. El control se puede llevar a cabo en forma automática mediante un sensor de conductividad (propiedad proporcional a la conversión de la mezcla) en la corriente de salida, el cual emite una señal a una válvula de control ubicada en la alimentación al sistema.

## 2.- Temperatura.

Es importante mantener un buen control de la temperatura del sistema, pues como se analizó, la velocidad de reacción depende fuertemente de ésta variable. Este control se puede llevar a cabo en forma automática, mediante un sensor de temperatura en el primer reactor, el cual emite una señal a la válvula de control de flujo de aceite hacia la chaqueta de calentamiento del sistema.

### 3.- Presión.

Debido a que el flujo de materia a través del sistema es por gravedad, para poder garantizar que exista flujo de un reactor a otro, es necesario que las presiones de todos ellos sean iguales, por lo tanto, deberá existir un control de presión para cada reactor, el cual regule la alimentación de agua de enfriamiento al condensador, evitándose así que el sistema se presione.

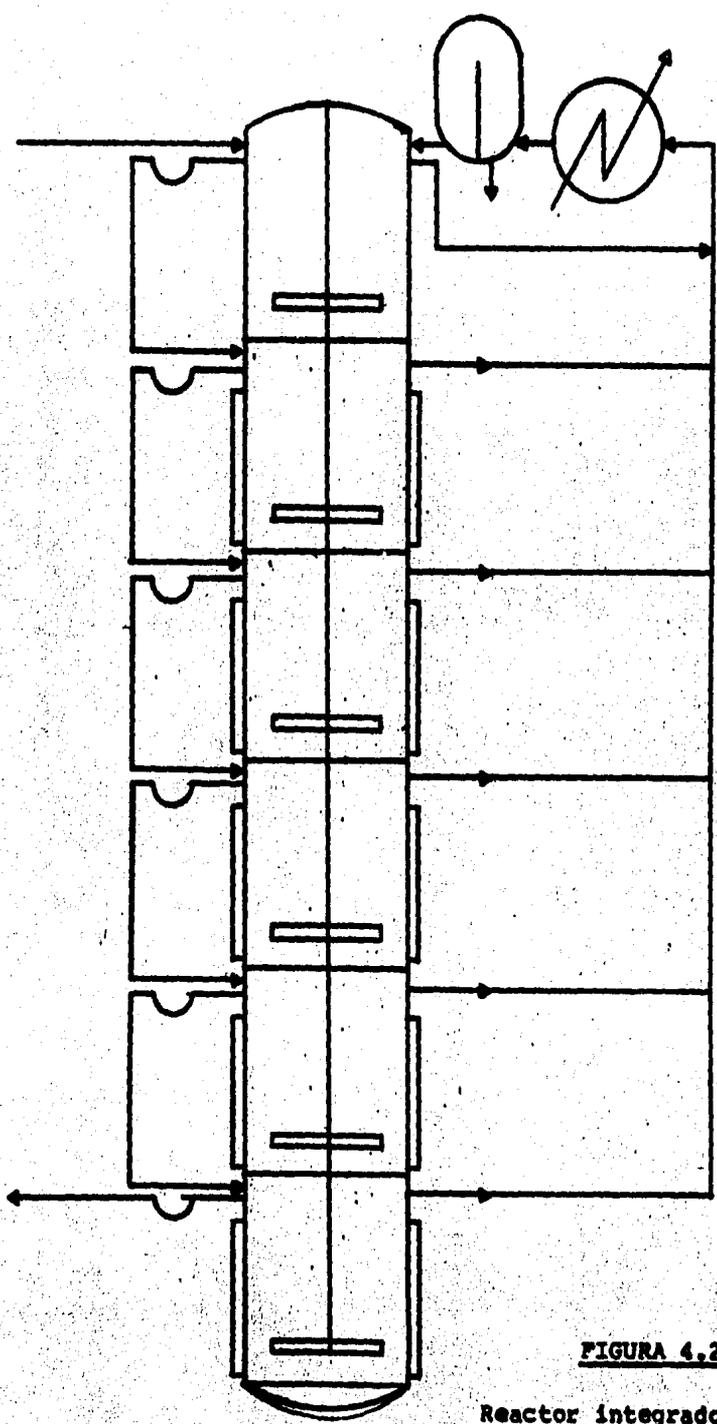
#### 4.3 Reactor Integrado en una Columna.-

El sistema descrito anteriormente, se puede simplificar notablemente mediante el uso de un único reactor subdividido en seis secciones, acoplado únicamente a un condensador y un tanque decantador.

##### 4.3.1 Descripción del reactor.-

El reactor (figura 4.2) está constituido por una columna dividida en seis secciones o etapas iguales. Cada una de éstas secciones funciona como un reactor independiente y es equivalente a un tanque agitado. Los vapores generados en cada etapa son extraídos por la parte superior lateral de cada etapa, evitándose así, que el agua formada en la etapa inferior tenga contacto con la etapa superior y provoque una disminución en la velocidad de reacción, como consecuencia de una mayor presencia de agua.

Los vapores formados son condensados en un condensador único



**FIGURA 4.2**

**Reactor integrado en una Columna**

para todo el sistema, el cuál descarga el condensado a un tanque decantador, de donde se recircula a la primera etapa del reactor.

En base a lo anterior, se observa que el balance de materia para éste reactor difiere ligeramente del balance desarrollado para el sistema de reactores acoplados en serie presentado en la tabla 4.2; ésto se debe a que el alcohol evaporado en cada etapa no se recircula directamente a ésta misma, sino que es recirculado al reactor a través de la primera etapa. Sin embargo, éste hecho no afecta apreciablemente los resultados obtenidos, razón por la cual, el balance anterior se considera válido para éste reactor.

#### 4.3.2 Especificación del reactor.-

Material de construcción.- Al igual que los reactores especificados en la sección 4.2.2 éste reactor deberá ser construido en acero inoxidable tipo 316 en todas las partes que se encuentren en contacto con la mezcla reaccionante. En tanto que las chaquetas serán de acero al carbón SA 285.

Dimensiones.- La capacidad de diseño de cada etapa es de 1070 l . La tapa inferior de cada etapa será plana a excepción de la última etapa, la cuál, deberá ser toriesférica. La relación altura diámetro de cada etapa, se mantiene igual a 1.7 , por lo tanto, el diámetro interno del reactor es:

$$D = \sqrt[3]{\frac{1070000 \cdot 4}{\pi \cdot 1.7}} = 92.9 \text{ cm}$$

Diagrama de flujo para el programa del reactor intermitente por lo que la altura de cada etapa es:

$$92.9 \times 1.7 = 157.9 \text{ cm}$$

Como son seis etapas en el reactor, la altura total del recipiente es de  $157.9 \times 6 = 947.4 \text{ cm}$ .

El reactor deberá tener seis chaquetas (una para cada etapa), las cuales tendrán la siguiente área de transferencia de calor:

$$\text{Area de transferencia} = 0.8 \times \pi \times 92.9 \times 157.9 = 36867 \text{ cm}^2.$$

Esta área de transferencia resulta ser 20% menor que la disponible para los recipientes del sistema de reactores en serie. Esto se debe a que en éste reactor, el área de las tapas no está disponible para transferencia de calor.

(1)

#### Espesores.-

Para calcular el espesor de las paredes del recipiente se consideran los siguientes datos:

$$\text{Diámetro interno} = 36.57'' = (92.9 \text{ cm})$$

$$\text{Altura de cada etapa (distancia entre platos)} = 5.2' = (157.9 \text{ cm})$$

$$\text{Altura del líquido en cada etapa} = 4.1' = (126.3 \text{ cm})$$

$$\text{Altura total del recipiente} = 35' = (1066.8 \text{ cm}). \text{ (Se incluyen 4' entre el piso y la tangente de la tapa inferior)}$$

(1) Se usa el sistema inglés para tener fácil acceso a las fórmulas y gráficas utilizadas para evaluar los espesores.

Tipo de tapas extremas = toriesférica estándar.

Separación entre cuerpo y chaqueta = 1.18" (3 cm).

Diámetro externo total = 3.5' (105.4 cm) (Incluye chaqueta y espacio para aislamiento).

Eficiencia de soldadura = 0.85 (soldadura en "V" radiografiada -- por puntos).

Temperatura de diseño = 200 'C .

Presión de diseño = 71.7 PSI.

Presión barométrica = 11.3 PSIA (Valle de México).

Presión de viento = 20 PSF.

Presión de diseño en las chaquetas = 77 PSI.

Esfuerzo permisible de trabajo del material del cuerpo = 18400 PSI.

Esfuerzo permisible de trabajo del material de la chaqueta =  
13800 PSI.

Módulo de elasticidad del acero inoxidable 316 = 28200000 PSI.

Tolerancia por corrosión en el cuerpo = 1/16".

Tolerancia por corrosión en la chaqueta = 1/32" .

De acuerdo a éstos datos, es necesario determinar el espesor del cuerpo del reactor. Analizando los siguientes parámetros: presión interna, presión externa, carga por viento y máxima deflexión permisible.

Para determinar el espesor de la chaqueta, únicamente se efectúa el análisis por presión interna.

a) Diseño del cuerpo por presión interna y externa.

Siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 4.2.2, se obtienen los siguientes resultados:

Espesor del cuerpo =  $1/4''$ .

Espesor de las tapas =  $3/16''$ .

A lo largo de todo el reactor, se colocarán 12 anillos de refuerzo (dos para cada etapa), los cuales estarán constituidos por soleras de acero inoxidable de  $3/8''$  y  $2''$ .

b) Diseño del reactor por carga de viento.

Momento ejercido por el viento:

$$Z = P_w \times D_1 \times H = 20 \times 3.5 \times 35 = 2450.$$

$$M = P_w \times D_1 \times H^2/2 = 20 \times 3.5 \times \frac{35^2}{2} = 42.875 \text{ pies} \cdot \text{lb}.$$

Momento en el fondo de la línea tangente de la tapa inferior:

$$M_T = M - h_T (Z - 0.5 \times P_w \times D_1 \times h_T)$$

$$M_T = 42875 - 4(2450 - 0.5 \times 20 \times 3.5 \times 4) = 33635 \text{ pieslb} =$$

$$403620 \text{ pul lb.}$$

$$t = \frac{M_T}{R^2 \cdot \pi \cdot SE} = \frac{403,620}{18.285^2 \cdot \pi \cdot 18400 \cdot 0.85} = 0.024'' \Rightarrow 1/32''.$$

Este espesor es mucho menor que el requerido por presión externa, por lo que no se prevee ningún problema por carga de viento en la columna.

c) Diseño por deflexión máxima de la columna.

El reactor debe ser diseñado para que la máxima flexión no sea mayor de 6 pulgadas por cada 100 pies de altura, lo que equivale a 2.1 pulgadas en lo alto del reactor.

La máxima deflexión que podría sufrir la columna construída con placa de 1/4" , se calcula como:

$$\Delta_M = \frac{P_w D_1 H (12 H)^3}{8 g R^2 W t} = \frac{20 \times 3.5 \times 35 \times (12 \times 35)^3}{8 \times 28200000 \times 18.285^3 \times \pi \times 0.25}$$

$$\Delta_M = 0.168 \text{ pulgadas.}$$

Esta deflexión es mucho menor a la permisible, por lo tanto, el espesor calculado mediante el análisis de presión externa es el adecuado para la construcción del recipiente.

d) Diseño de la chaqueta por presión interna.

Siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 4.2.2 , se obtuvo un espesor de 3/16" para el cuerpo de las chaquetas.

e) Diseño de los platos.

Los platos deberán estar diseñados para soportar la presión ejercida por la columna hidrostática de la mezcla reaccionante. Estos platos no deberán estar sujetos a ninguna otra presión --- puesto que todas las etapas del reactor operarán a la misma presión.

La presión ejercida por la mezcla reaccionante es:

$$p = \frac{4.1}{2.31} \times 0.8878 = 1.6 \text{ PSI .}$$

Utilizando un sobre diseño de 50% :

$$p = 1.6 \times 1.5 = 2.4 \text{ PSI}$$

El espesor del plato se calcula entonces como:

El espesor requerido para una tapa plana:

$$t = \frac{0.24 \times P \times A}{S}$$

$$t = \frac{0.24 \times 2.4 \times (\pi \times 36.57^2 / 4)}{18400} = 0.18''$$

$$\text{Espesor} = 0.18'' + 1/16'' = 0.24'' \Rightarrow 1/4''$$

#### Agitador.-

El agitador de éste reactor, estará compuesto por seis aspas, una para cada sección; la potencia consumida por cada aspa ya fue calculada en el inciso 4.2.2 y es igual a 1.45 HP; por lo tanto, - la potencia requerida para éste agitador es:

$$\text{HP} = 1.45 \times 6 = 8.7 \text{ HP}$$

#### 4.3.3 Características del condensador y tanque decantador.-

Al igual que los condensadores y decantadores del inciso ----  
4.2.3 éstos equipos deberán de estar contruidos en acero inoxidable tipo 316 en todas las partes que estén en contacto con el producto.

El condensador deberá ser capaz de condensar los vapores formados en las seis etapas, y debe operar en iguales condiciones de presión, temperatura y composición que cada uno de los condensadores previamente especificados; es por esto, que sus características se pueden obtener al sumar los resultados obtenidos para los - condensadores del sistema anterior; por lo tanto:

carga térmica = 9600 cal/seg.

área de transferencia = 5060 cm<sup>2</sup>.

flujo de agua de enfriamiento = 1920 cm<sup>3</sup>/seg.

De igual manera se obtiene la capacidad requerida para el tan  
que decantador.

Capacidad = 3555 cm<sup>3</sup>.

## V.- CONCLUSIONES

5.1 Las principales actividades que se llevaron a cabo durante el desarrollo de éste trabajo fueron:

a) Una investigación bibliográfica para obtener:

1.- Un panorama general de los plastificantes; sus propiedades y su importancia industrial, tanto en México como en el extranjero.

2.- Los modelos cinéticos que describen la reacción de formación del dioctil ftalato (D.O.P.).

b) Determinaciones experimentales en el laboratorio para obtener propiedades físicas de la mezcla reaccionante cuyos valores no se encontraron reportados en la literatura.

c) Regresiones lineales con los datos obtenidos en el laboratorio para obtener funcionalidad con respecto a la temperatura, de acuerdo a las propiedades determinadas en el laboratorio.

d) Diseño y ejecución de programas de computadora para simular el comportamiento del reactor intermitente y del sistema de reactores -- continuos.

e) Diseño del o los reactores requeridos para llevar a cabo la reacción de manera continua.

5.2 Es importante hacer hincapié en los siguientes aspectos tratados en esta tesis:

- a) El hecho de que se haya seleccionado al ácido toluen sulfónico como catalizador del proceso de esterificación para el desarrollo de este trabajo, no restringe la aplicación del presente estudio en caso de seleccionar otro compuesto para la activación de la reacción, ya que este trabajo sirve como guía y referencia de los pasos a seguir para el diseño de un sistema continuo de reactores.
- b) Actualmente la producción industrial del dioctil ftalato (D.O.P.), se lleva a cabo mediante procesos intermitentes, sin embargo, este estudio presenta la factibilidad de mejorar el proceso mediante la aplicación de un método continuo de producción.
- c) Tomando en cuenta el punto anterior, se obtiene un beneficio económico directamente relacionado con el proceso llevado a cabo. Al poner especial atención en el estudio de las diferentes variables del proceso que intervienen en la reacción de formación del plastificante, se obtuvieron rangos muy estrechos de condiciones de operación en los cuales se encontrará el resultado óptimo del proceso.
- d) Así mismo, es importante hacer notar que el enfoque de este trabajo se centra básicamente en el proceso en sí, sin realizar análisis económicos, los cuales se deducen al reducir costos eliminando ---

tiempos muertos y obteniendo un producto de calidad uniforme.

- e) En toda planta química, el principal equipo es en el que se lleva a cabo la transformación estructural de la materia, o sea, el reactor. En función de cómo éste opere, deberán diseñarse el resto de los equipos de proceso, razón por la cual, debe dedicársele un cuidado especial en su diseño. Al haber diseñado el reactor queda concluido el alcance de éste trabajo, estableciéndose las bases necesarias para efectuar el diseño del resto de los equipos, tanto de tratamiento y manejo de materias primas, como de purificación del producto terminado.

A N E X O 1PROPIEDADES FISICAS DE LA MEZCLA REACCIONANTE:

## 1.- Conductividad térmica.-

Esta propiedad se considera constante para todo el intervalo de temperaturas.

$$k = 0.000309 \frac{\text{cal}}{\text{seg cm}^{\circ}\text{C}} = 0.07474 \frac{\text{BTU}}{\text{hr ft}^{\circ}\text{F}}$$

## 2.- Capacidad calorífica.-

Esta propiedad también se considera constante para todo el intervalo de temperaturas.

$$c_p = 0.575 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} = 0.575 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}^{\circ}\text{F}}$$

## 3.- Densidad.-

En una medición de laboratorio se registraron los siguientes valores, los cuales se consideran constantes para cualquier conversión:

versión: /	T (°K)	(g / cm <sup>3</sup> )
	340	0.940
	368	0.930
	373	0.917

Con estos datos se estableció la siguiente correlación, en función de la temperatura (°K).

$$\rho = 1.1769 - 0.0007 T.$$

## 4.- Viscosidad.-

En una medición de laboratorio se registraron los siguientes datos:

T (°K)	$\mu$ (cp)
351	12.5
358	9.0
368	6.5
373	5.5
393	3.8

Con estos datos, se estableció la siguiente correlación en función de la temperatura (°K).

$$\mu = \text{EXP} (60.1502278 - 0.2840723 T + 0.0003415 T^2)$$

La viscosidad al igual que la densidad se considera independiente del grado de conversión de la reacción.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- BROWNELL LLOYD E.  
YOUNG EDWIN H.  
Process Equipment Design  
John Wiley and Sons Inc. New York  
1ª Edición, 1959. p.p. 86 - 88.
- 2.- DOOLITTLE ARTHUR K.  
The Technology of Solvents and Plasticizers.  
John Wiley and Sons Inc. New York  
1ª Edición, 1959. Capítulos 1 y 15.  
p.p. 1 - 35 y 862 - 943.  
Procesos de Transferencia de Calor.  
Compañía Editorial Continental, S.A.  
15ª Edición, México 1981. p.p. 815 - 816.
- 3.- KERN DONALD Q.  
KERN J. SEARS AND DARBY JOSEPH R. The Technology of Plasticizers.  
A Willey Interscience Publication  
1ª Edición, 1982.  
p.p. 847 - 1095 y Apéndices.
- 4.- MARKOVITZ R.  
Picking The Best Vessel Jacket.  
Chemical Engineering, November 15, 1971.  
p.p. 156 - 162.
- 5.- MEGYESY EUGENE F.  
Pressure Vessel Handbook.  
Pressure Vessel Handbook Inc.  
5ª Edición. Enero 1981 p.p. 13 - 65.

- 7.- NOSOVSKI , OSINTSEVA  
TUTSENKO. Kinetic Regularities of the Sterification  
of Phthalic Anhydride by 2 Ethyl Hexanol  
in Presence of Acid Catalysts.  
KHIM. PROM. Moscú, 1974 (2) p.p. 108 - 111.
- 8.- OBERG ERIK AND JONES F.D. Machinery's Handbook.  
The Industrial Press.  
17ª Edición, 1964 pag. 418
- 9.- SMITH J.M. Chemical Engineering Kinetics.  
Mc Graw Hill Book Company Inc.  
1ª Edición. p.p. 4 - 5 .
- 10.- TRIBUNESCU , SOLVENTUL  
MORATH Establishment of Kinetic Parameters for  
the Synthesis of Di 2-Ethyl Hexyl Phthalate.  
LUCR. TEH. STIINT (Chim Technol Chim Ses)  
1977, Timisoara Rumania.
- 11.- VAN DER ZEEUW A.J. Kinetics of the Sterification of Phthalic  
Anhydride with Model Alcohols.  
Chemistry and Industry.  
19 de julio de 1969.
- 12.- WEBER A.P. The design of Commercial Continuous Reactor  
Systems.  
Chemical Engineering Progress.  
Vol 49 Nº 1 p.p. 28 - 34.

3.- ASOCIACION NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUIMICA.

Comisión Editorial de la A.N.I.Q. México, D.F. , 1983.

pag. 265.

4.- CHEMICAL ABSTRACTS 80:59137e.

Kinetics of Sterification of Phthalic Anhydride with 2 Etil Exanol  
Catalized by Tetra Kis (2 ethylhexyl) Titanate.

5.- CHEMICAL ABSTRACTS 94:176041u.

Use of Microwave Energy in Production of Plasticizers Esters.

6.- MODERN PLASTICS INTERNATIONAL.

Chemicals and Additives Part II.

Nov 1983, Vol 13 (11) pag. 35

Mc Graw Hill.

7.- MODERN PLASTICS INTERNATIONAL.

Modern Plastics International Special Report.

Jan 1984, Vol. 14 (1) pag. 22

Mc Graw Hill.

8.- MOBIL TECHNICAL BULLETIN.

Heating with Mobiltherm.

Mobil Research and Development Corporation. New York.

9.- EZETA SANCHEZ ALEJANDRO. Tesis: Ingeniería Básica de una Planta  
de Producción de Esteres de Anhí-  
drido Ftálico.

U.N.A.M. 1975. pag. 67