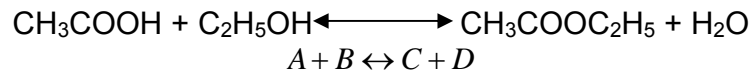


En presencia de agua y ácido clorhídrico (como catalizador), la velocidad de esterificación (gramos mol por litro por minuto) de ácido acético y alcohol etílico a 100°C, está dada por las siguientes ecuaciones:  $-r_A = kC_A C_B$  con  $k = 4,76 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{min})(\text{g mol})$ .

La velocidad inversa, o sea, la hidrólisis del éster con la misma concentración de catalizador, es:  $-r'_A = k' C_C C_D$  con  $k' = 1,63 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{min})(\text{g mol})$ .



(a) Un reactor se carga con 100 gal de una solución acuosa que contiene 200 lb de ácido Acético, 400 lb de alcohol Etílico, y la misma concentración de HCl que se usa para obtener las constantes de velocidad de reacción ¿cuál será la conversión del Ácido Acético a éster después de 120 min de tiempo de reacción? La densidad puede suponerse constante e igual a 8,7 lb/gal. Desprecie el agua vaporizada en el reactor.

(b) ¿Cuál es la conversión en el equilibrio?

### SOLUCION:

El primer paso que se debe realizar es conseguir las concentraciones iniciales de Ácido Acético, agua y alcohol, ya que poseemos la densidad de la solución y las masas de Ácido y Alcohol que contiene la misma. La densidad es 8,7 lb/gal y equivalen a 1042,4899 g/L y el volumen de la solución es decir los 100 gal a 378,54 L.

La solución contiene 200 lb de Ácido Acético, esto equivale a 90718,474 gramos de Ácido, necesitamos el peso molecular de ácido que es 60 g/mol), entonces la concentración inicial se halla dividiendo la masa de ácido entre la densidad de la solución multiplicada por el peso molecular.

$$C_{A_0} = \frac{90718,474 \text{ g}}{378,54 \text{ L} * (60 \text{ g/mol})} \rightarrow 3,99 \cong 4 \text{ mol/L}$$

Hay 400 lb de alcohol en la solución y en gramos son 181436,948 g, el etanol tiene un peso molecular igual a 46 g/mol, la concentración inicial del alcohol se consigue igual a la del ácido.

$$C_{B_0} = \frac{181440 \text{ g}}{378,54 \text{ L} * (46 \text{ g/mol})} \rightarrow 10,419 \cong 10,42 \text{ mol/L}$$

Para el agua debemos restarle a la masa de la solución (que se calcula usando la fórmula de  $m = \rho V$  en las unidades correspondientes) las masas de

ácido y alcohol y dividirla entre la densidad multiplicada por el peso molecular del agua que es 18g/mol.

$$C_{D_0} = \frac{(1042,4899 \text{ g/L} * 378,54 \text{ L}) - 90718,474 \text{ g} - 181440 \text{ g}}{378,54 \text{ L} * (18 \text{ g/mol})} \rightarrow 17,98 \cong 18 \text{ gmol/L}$$

Una vez obtenidos estos resultados se puede decir que el ácido acético es el reactivo limitante, por que su concentración es mucho menor a la del alcohol, además la reacción procede en proporción una a uno.

Las expresiones de las concentraciones iniciales son:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A_0}(1-x_A) \Rightarrow C_A = 4 \text{ gmol/L}(1-x_A) \\ C_B &= C_{B_0} - C_{A_0} * x_A = 10,42 \text{ mol/L} - 4 \text{ mol/L} * x_A \\ C_C &= C_{C_0} - C_{A_0} * x_A = 4 \text{ gmol/L} * (x_A) \\ C_{D_0} &= C_{D_0} - C_{A_0} * x_A = 18 \text{ gmol/L} + 4 \text{ gmol/L} * (x_A) \end{aligned}$$

Como las velocidades de reacciones son:

$$\begin{aligned} r_2 &= k C_H C_{OH} \text{ con } k = 4,76 \times 10^{-4} \text{ L/(min)(g mol)}. \text{ Para la reacción directa.} \\ r'_2 &= k' C_E C_{Agua} \text{ con } k' = 1,63 \times 10^{-4} \text{ L/(min)(g mol)}. \text{ Para la reacción inversa.} \end{aligned}$$

Sustituimos las concentraciones en la ecuación de la velocidad de reacción del componente limitante al que denominaremos como A, y la colocaremos en función de las conversiones.

$$\begin{aligned} -r_A &= k C_A C_B - k' C_C C_D \\ -r_A &= k(4 \text{ gmol/L} * (1-x_A)) * (10,42 \text{ gmol/L} - 4 \text{ gmol/L} * x_A) - k'(4 \text{ gmol/L} * x_A * (18 \text{ gmol/L} + 4 \text{ gmol/L} * x_A)) \end{aligned}$$

Introduciendo los valores de k y resolviendo internamente la multiplicación de los términos la ecuación se transforma en:

$$-r_A = (0,01983968 - 0,03919168 * x_A + 0,005008 * x_A^2)$$

Sacando factor común 0,08 la ecuación queda:

$$r_A = 5,01 \times 10^{-3} x_A^2 - 39,2 \times 10^{-3} x_A + 19,8 \times 10^{-3}$$

Como se trata de un reactor Discontinuo o Batch es necesario usar la ecuación de diseño para dicho reactor, además contamos con el valor del tiempo de reacción que es 120 minutos, sabemos que:

$$t = N_{A_0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{-r_A V} = C_{A_0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{-r_A} \quad V = C t t e$$

$$t = C_{A_0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{\left(5,01 \times 10^{-3} x_A^2 - 39,2 \times 10^{-3} x_A + 19,8 \times 10^{-3}\right)}$$

$$\frac{t}{C_{A_0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{\left(5,01 \times 10^{-3} x_A^2 - 39,2 \times 10^{-3} x_A + 19,8 \times 10^{-3}\right)}$$

La integral planteada en la ecuación de diseño del reactor Batch se resuelve por medio del método de integración numérica de Simpson. Donde se hace necesario hallar el valor el límite superior de integral al cual el valor de  $\tau$  es igual a 120. La conversión de A solamente puede tomar valores entre 0 y 1.

$$\int_a^b f(x) dx \Rightarrow \left(\frac{h}{3}\right) * (F(x)_0 + F(x)_n + 2 * F(x)_1 + 4 * F(x)_2 + 2 * F(x)_3 + \dots \\ \dots + 4F(x)_{n-3} + 2F(x)_{n-2} + 4F(x)_{n-1})$$

$$h = \frac{(b-a)}{n}$$

Aplicando la definición anterior, decimos que a es el valor del limite inferior el cual es fijo, constante y conocido y es igual a 0 por que en un instante inicial la conversión inicial es igual a 0, b es el valor del limite superior de la integral representa la conversión para un instante de tiempo t ( $x_{Af}$ ), h seria el tamaño de paso y n el numero de veces en que se divide el intervalo de integración.

Procedimiento:

- 1.- Suponemos  $x_{Af}$
- 2.-Fijamos un Valor de n o de h
- 3.-Definimos f(x)

$$f(x) = \frac{1}{\left(5,01 \times 10^{-3} x_A^2 - 39,2 \times 10^{-3} x_A + 19,8 \times 10^{-3}\right)}$$

- 4.-Evaluamos los datos,  $x_{An} = x_{Af}$ , <=Asumido

$x_A$	$f(x_A)$
$x_{A0}$	$f(x)_0$
$x_{A1}$	$f(x)_1$
...	...
$x_{An}$	$f(x)_n$

5.- Calculamos

$$\int_0^{x_{Af}} f(x_A) dx_A \Rightarrow \left(\frac{h}{3}\right) * (F(x)_0 + F(x)_n + 2 * F(x)_1 + 4 * F(x)_2 + 2 * F(x)_3 + \dots \\ \dots + 4F(x)_{n-3} + 2F(x)_{n-2} + 4F(x)_{n-1})$$

Tomando en cuenta que:

$$\frac{t}{C_{A_0}} = \int_0^{x_{Af}} f(x_A) dx_A = \frac{120 \text{ min}}{4 \text{ mol/L}} = 30 \frac{L * \text{min}}{\text{mol}}$$

6.- Comprobamos que si con  $x_{Af}$  asumida:

$$\int_0^{x_{Af}} f(x_A) dx_A \approx 30 \frac{L * \text{min}}{\text{mol}} \pm \text{Tolerancia}$$

7.-Verificar

7.1.- Si la condición anterior se cumple la  $x_{Af}$  Asumida es la conversión final del sistema a un tiempo  $t=120$  min

7.2.- Si la condición anterior **no se cumple** debemos asumir una nueva  $x_{Af}$  y volver al paso 4

Luego del procedimiento de iteración, con límites de iteración de  $x_{Af}$  entre 0 y 1, el valor de  $X_{Af} \approx 0.36$

**Parte b:**

Las velocidades de una reacción reversible a medida que se aproxima al equilibrio tienden a igualarse, por eso para calcular la conversión en el equilibrio es decir la conversión máxima que puede alcanzar la reacción, debemos considerar la velocidad de la reacción directa igual a 0.

Como la velocidad de reacción directa en función del componente A es igual a cero entonces la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$r_A = 0 \Rightarrow kC_A C_B - k' C_C C_E = 0$$

$$\left(5,01 \times 10^{-3} x_A^2 - 39,2 \times 10^{-3} x_A + 19,8 \times 10^{-3}\right) = 0$$

Resolviendo este polinomio, determinando sus raíces, se obtendrá una raíz positiva y una negativa se consigue que  $x_A$  sea igual a 0,5435