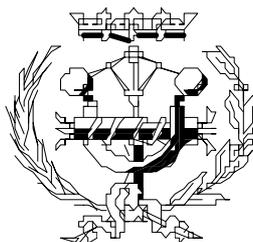


ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

DPTO. QUÍMICA INDUSTRIAL Y POLÍMEROS



ASIGNATURA: INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

**PRÁCTICA 2: ESTUDIO CINÉTICO EN UN REACTOR CONTINUO
TUBULAR**

**Fernando Gutiérrez Martín
Evangelina Atanes Sánchez
Alberto Cambra Pereira**

PRÁCTICA 2. ESTUDIO CINÉTICO EN UN REACTOR TUBULAR

1. OBJETIVO

Se emplea como reacción de estudio la hidrólisis alcalina de un éster, en concreto la saponificación del acetato de etilo con NaOH diluido en fase acuosa. La reacción se lleva a cabo en un reactor tubular en régimen continuo.

Los objetivos de la práctica son los siguientes:

- realizar el seguimiento experimental de la conversión de la reacción en distintos puntos del reactor tubular.
- utilizar la ecuación de diseño de un reactor de flujo pistón para determinar la constante cinética de la reacción, a una temperatura dada.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

La ecuación de diseño de un reactor tubular es la siguiente:

$$V = C_{A0} \cdot V_0 \int_0^x \frac{dx}{(-v_A)} \quad (1)$$

V: volumen del reactor (l)

C_{A0} : concentración inicial de reactivo A en la alimentación (mol/l)

V_0 : flujo volumétrico alimentado al reactor (l/min)

$(-v_A)$: velocidad de desaparición reactivo A (mol/(l·min))

x: conversión de reactivo A

$$x = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (2)$$

En la práctica se emplean condiciones isotérmicas en la alimentación al reactor, y se supone densidad constante de la mezcla y flujo de pistón ideal.

En la reacción de saponificación de acetato de etilo con NaOH diluido en fase acuosa se obtienen como productos acetato sódico y alcohol etílico:



O bien, de forma esquemática



La reacción puede considerarse irreversible, y sigue una cinética global de orden dos (ver Práctica 1). Por tanto, la velocidad de reacción para la reacción de saponificación de acetato de etilo, empleando concentraciones estequiométricas de los reactivos ($C_{A0} = C_{B0} = C_0$), y teniendo en cuenta que $C_A = C_B = C$, puede escribirse como sigue:

$$(-v_A) = k \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot C^2 = k \cdot C_0^2 \cdot (1-x)^2 \quad (3)$$

k: constante cinética

Integrando la ecuación (1) particularizada para la ecuación cinética (3) se obtiene la ecuación integrada de diseño del reactor tubular para cinética de 2º orden:

$$\frac{V}{V_0} = \tau = \frac{1}{k \cdot C_0} \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (4)$$

Siendo τ el tiempo de residencia de los elementos del fluido en el interior del reactor.

Expresando la ecuación (4) en función de la concentración obtenemos

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot \tau \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones (4) y (5) se infiere que estudiando la variación de la conversión del acetato de etilo con el tiempo de residencia en el reactor puede determinarse la constante cinética de la reacción a la temperatura de trabajo.

El muestreo y medida de la conversión pueden realizarse mediante dos procedimientos experimentales diferentes:

- a la salida del reactor, cambiando sucesivamente los flujos de entrada V_0 y por tanto los tiempos de residencia
- en distintos puntos intermedios del reactor, y por tanto a distintos tiempos de residencia

Este segundo procedimiento es el seguido en esta práctica. La evolución de la reacción se sigue "volumétricamente" con indicadores (fenolftaleína), tras detener la reacción neutralizando las muestras con exceso de HCl, y valorando por retroceso con NaOH (con rapidez para evitar la hidrólisis ácida del acetato).

Modificando la temperatura del reactor podrían realizarse diversas medidas (con flujo constante), para obtener la constante cinética a distintas temperaturas.

3. MATERIALES

3.1. Materiales

La instalación experimental cuenta con los siguientes elementos:

- Reactor tubular de vidrio de capacidad 11 litros (graduado de litro en litro), con rebosadero y descarga inferior. Diámetro y longitud aproximada de 8,97 cm y 1,60 m respectivamente. Dispone de tres puntos de toma de muestras situados a lo largo del volumen del reactor, de la siguiente forma:

Punto de toma de muestras	Volumen Reactor (l)
Primer punto	5,3
Segundo punto	6,2
Tercer punto	11

- Bomba peristáltica de dos cabezales independientes, con regulación manual de la velocidad de giro de los cabezales
- Dos depósitos de plástico aforados hasta 20 litros, equipados con boca de salida de reactivos y boca de recirculación
- 1 sonda de temperatura equipada con registro de la lectura
- Conexiones de silicona para llevar los reactivos al reactor y para la descarga del reactor por la parte inferior del mismo
- Pinzas Hoffman
- Cronómetro

Para la preparación de las disoluciones y el análisis de las muestras se dispone del

siguiente material:

- Balanza analítica
- Espátula
- Probetas, vasos de precipitado, matraces Erlenmeyer
- Varillas de vidrio
- Pipetas 1-10 ml
- Buretas
- Embudos

3.2. Reactivos

- Acetato de etilo
- Lentejas NaOH
- HCl
- Alcohol (80%)
- Fenolftaleína
- Agua destilada

4. METODOLOGÍA

Calcular y pesar los reactivos necesarios para preparar 20 litros de disoluciones de hidróxido sódico y acetato de etilo, cada una de ellas de concentración 0,02 M. La disolución del acetato de etilo se facilita disolviendo el reactivo pesado en una disolución acuosa con aproximadamente un 10% de alcohol.

Preparar 20 litros de dichas disoluciones utilizando para ello los depósitos de alimentación al reactor tubular. Las disoluciones se mezclan recirculando en los propios depósitos mediante la bomba peristáltica.

Tomar 5 ml de la disolución de hidróxido sódico preparada y neutralizar con 10 ml de HCl 0,01M. Valorar por retroceso con NaOH 0,01M usando fenolftaleína como indicador. El volumen de disolución de NaOH consumido (ml) es el factor de corrección f .

Regular manualmente la bomba para proporcionar flujos iguales de ambos reactivos ($V_{A0} = V_{B0}$) que no superen los 30 l/h (aproximadamente 0,5 l/min). Anotar durante toda la experimentación los volúmenes en cada uno de los depósitos en función del tiempo para comprobar experimentalmente V_{A0} y V_{B0} .

Alimentar el reactor con el caudal fijado de cada uno de los reactivos y anotar el tiempo que tarda en llenarse cada unidad de volumen del reactor para determinar experimentalmente V_0 (tiempo cero cuando se inicia la entrada de ambas corrientes al reactor).

Una vez que el reactor se ha llenado, esperar aproximadamente un tiempo de unos dos volúmenes de reactor para alcanzar el estado estacionario.

Transcurrido este tiempo, extraer muestras de la mezcla reaccionante en el primer punto de toma de muestra. Tomar 10 ml de la muestra, neutralizar rápidamente adicionando 10 ml de HCl 0,01 M, y valorar a continuación por retroceso con NaOH 0,01 M usando fenolftaleína como indicador. Anotar el volumen de NaOH 0,01 M gastado en cada valoración (V_{NaOH} , ml)

Repetir el paso anterior en el segundo punto de toma de muestra.

Repetir el paso anterior en el tercer punto de toma de muestra. Se habrá completado así el experimento 1.

Repetir la toma y análisis de muestras en los tres puntos dos veces más (Experimentos 2 y 3), a volúmenes de los tanques de alimentación de aproximadamente 10 y 5 litros respectivamente. De esta forma se analizan por triplicado las muestras tomadas en cada uno de los puntos del reactor.

Anotar la temperatura del reactor.

Vaciar el reactor y desconectar la bomba.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos experimentales obtenidos pueden tabularse de la siguiente forma:

Temperatura de reacción:								
Caudal alimentación (l/min):								
			Valoración NaOH 0.01 M factor f (ml) =					
Punto de toma de muestras	Volumen reactor V (l)	Tiempo residencia τ (min)	Exp. 1 V_{NaOH} (ml)	Exp. 2 V_{NaOH} (ml)	Exp. 3 V_{NaOH} (ml)	Media V_{NaOH} (ml)	x_{exp}	$x_{teórica}$
1	5,3							
2	6,2							
3	11							

$$\text{Conversión experimental: } x_{exp} = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{V_{NaOH} - f}{10} \quad (6)$$

$$C_{A0} = 0,01 \text{ mol/l}$$

En primer lugar se comprueba que se está realizando correctamente la experimentación:

a) Representar gráficamente el vaciado de cada uno de los depósitos de reactivos en función del tiempo (Volumen de A frente al tiempo, Volumen de B frente al tiempo). Comprobar así que los flujos volumétricos de ambos reactivos V_{A0} y V_{B0} son iguales y su magnitud.

b) Representar gráficamente el llenado del reactor tubular en función del tiempo (V frente a tiempo) para obtener experimentalmente V_0 . Los datos obtenidos deben coincidir con los obtenidos a partir del caudal de alimentación de ambos reactivos.

c) Explicar el método de análisis utilizado para determinar las concentraciones y discutir los resultados obtenidos en las valoraciones. ¿Cómo debe evolucionar el volumen de NaOH consumido a medida que aumenta el tiempo de residencia en el reactor? Para cada punto de toma de muestras, ¿cómo se espera que varíen los volúmenes de NaOH consumidos en los experimentos 1, 2 y 3?

d) Deducir la ecuación (6) que relaciona el volumen de NaOH gastado en la valoración con la conversión de la reacción.

A continuación se realizará el análisis de los datos experimentales obtenidos:

e) Representar el perfil de concentraciones y de conversión a lo largo del reactor. Discutir los resultados

f) Calcular la constante cinética experimental de la reacción, a la temperatura ensayada, a partir de la ecuación (5). Para ello, representar gráficamente $1/C$ frente al tiempo de residencia τ , para obtener una recta de pendiente k y ordenada en el origen $1/C_0$. Determinar las unidades de la constante cinética.

g) Comparar la constante cinética experimental con la teórica predicha por la ecuación de Arrhenius (parámetros de Arrhenius obtenidos en la práctica 1) a la temperatura de reacción.

h) Comparar la conversión experimental con la conversión teórica (ecuación 7) obtenida a partir del modelo Reactor Flujo Pistón utilizando la constante cinética teórica obtenida a partir de la ecuación de Arrhenius.

$$X_{\text{teórica}} = \frac{k \cdot C_0 \cdot \tau}{1 + k \cdot C_0 \cdot \tau} \quad (7)$$