



ESTUDIO DE LA HIDRÓLISIS DE ACETATO DE ETILO EN UN REACTOR TANQUE DISCONTINUO AGITADO

Alegre, Agustina¹

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral
Director/a: Rodríguez, Virginia

Área: Ingeniería

Palabras claves: Reactor Tanque Discontinuo Agitado, Acetato de Etilo, Trabajo Práctico

INTRODUCCIÓN

El reactor tanque discontinuo agitado (RDT) es un modelo ideal de reactor químico, en el que no hay entrada ni salida de reactivos o productos, mientras tienen lugar las reacciones químicas que en él se desarrollan. Si las reacciones tienen lugar en fase líquida homogénea, normalmente el sistema puede considerarse que opera a V y P constantes (Castro y col., 2011, Levenspiel, 2004). En este trabajo se estudiará la reacción de acetato de etilo con hidróxido de sodio. Como sucede en todas las reacciones entre ésteres y álcalis, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, y la velocidad a la que tiene lugar la reacción es adecuada para poderla seguir en el laboratorio sin necesidad de emplear técnicas sofisticadas. Por esta razón suele ser una de las más utilizadas en el estudio del comportamiento de los reactores químicos.

El mecanismo de la hidrólisis se explica por una acción nucleofílica del grupo oxhidrilo sobre el éster, es decir, una cinética compleja con formación de productos intermedios que transcurre mediante cinco etapas elementales. No obstante, a concentraciones pequeñas de reactivos, puede suponerse que la concentración del complejo de adición es muy baja, y las velocidades de las reacciones inversas son despreciables frente a las de las reacciones directas.

Por esta razón, puede admitirse, en primera aproximación, que la reacción es irreversible y de segundo orden global.

Como hipótesis principales se postula que la temperatura permanece constante a lo largo de la reacción, y que todo el acetato de etilo se consume al tiempo final de la experiencia.

OBJETIVOS

- Determinar experimentalmente las evoluciones temporales de las concentraciones de los reactivos y comparar dichas evoluciones con las predichas por el modelo matemático.
- Verificar las hipótesis planteadas.

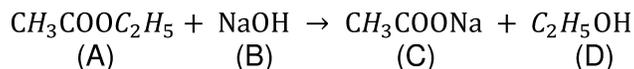
Título del proyecto: Pasantía extracurricular en docencia en la cátedra de Ingeniería de Reacciones I de la Facultad de Ingeniería Química

Instrumento:

Año convocatoria: 2018

METODOLOGÍA

La reacción utilizada para el estudio es la hidrólisis alcalina del acetato de etilo en solución acuosa diluída:



La velocidad de reacción responde a la ley cinética:

$$\Gamma_A = \kappa_{(T)} C_A C_B \quad \text{Ec. 1}$$

donde: $\kappa_{(T)} = 3,38 \cdot 10^7 e^{-5817/T} \frac{L}{gmol \cdot s}$ Ec. 2

La expresión general del balance de masa para un RTD de volumen constante es:

$$\frac{dc_j}{d\theta} = -\Gamma_j \quad \text{Ec. 3}$$

La aplicación de esta expresión al caso particular de la reacción en estudio, y teniendo en cuenta la estequiometría de la misma, se obtiene para el NaOH:

$$\frac{dc_B}{d\theta} = -\kappa_{(T)} [C_{A0} - (C_{B0} - C_B)] C_B \quad \text{Ec. 4}$$

Resolviendo matemáticamente se arriba a la siguiente expresión:

$$C_B(\theta) = \frac{(C_{A0} - C_{B0}) \frac{C_{B0}}{C_{A0}} e^{-k(T)(C_{A0} - C_{B0})\theta}}{1 - \frac{C_{B0}}{C_{A0}} e^{-k(T)(C_{A0} - C_{B0})\theta}} \quad \text{Ec. 5}$$

Conforme transcurre la reacción se produce una variación de la conductividad de la disolución debido al cambio de los iones presentes en la mezcla reactante. La conductividad de una disolución de acetato de etilo es casi mil veces inferior a la de una disolución de NaOH de la misma concentración y a la misma temperatura. De esta forma, se puede determinar la concentración de NaOH en cada momento a partir de la medida de la conductividad y de la ecuación de calibrado del conductímetro a la temperatura de operación.

La concentración inicial de acetato de etilo se determinará mediante un balance de masa, suponiendo que a tiempo final se ha consumido totalmente.

Para el modelo matemático se realizan las siguientes suposiciones:

- el volumen de la mezcla reaccionante se mantiene constante,
- la temperatura no varía significativamente durante la experiencia, y queda establecida por temperatura media,
- la velocidad de la reacción es de segundo orden y la constante cinética sigue la ley de Arrhenius,
- a tiempo final se consume todo el acetato de etilo (reactivo limitante),
- la curva de calibrado es válida para la determinación de las concentraciones experimentales de NaOH.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron soluciones nominales 0,06M de NaOH (Cicarelli) y acetato de etilo (Cicarelli). Se midieron 125 ml de solución de NaOH y 74 ml de solución de acetato de etilo. Como reactor se empleó un vaso de precipitado y se aseguró el estado de mezcla perfecta empleando agitación magnética.

Se ubicó el conductímetro dentro del reactor, a una altura tal que el electrodo quedó sumergido cuando se agregaron los reactivos. Se vertió en el reactor la solución de NaOH, se tomó el valor de la conductividad y se puso en marcha el agitador.

Posteriormente, se incorporó la solución de acetato de etilo lo más rápidamente posible, comenzando simultáneamente el seguimiento del tiempo con el cronómetro. Se registraron las medidas de conductividad a intervalos de 2 minutos durante 150 min.

Una vez concluida la experiencia se obtuvo la concentración de NaOH correspondiente utilizando la siguiente curva de calibrado:

$$\Omega = 0,3 + 218,7 C_B \quad \text{Ec. 6}$$

Se midió la temperatura al comienzo y al final de la reacción, y se obtuvo un valor promedio de 24,5 °C.

Para el modelado del sistema se empleó el software matemático MatLab. Se realizaron dos simulaciones: para la primera experiencia se tomaron los datos hasta 20 min. (tiempo acorde a la realización del TP en planta piloto) y en la segunda experiencia se consideró la cantidad de puntos totales medidos (150 min.).

Con cada simulación se procedió de la siguiente manera: en una primera instancia se simuló el sistema empleando la constante cinética teórica a la temperatura promedio y se hallaron los perfiles de concentraciones. Luego se fitearon los datos experimentales para obtener un nuevo valor de constante cinética (κ_{fit}). Finalmente, se utilizó la constante cinética obtenida del fiteo para volver a simular y obtener los perfiles de concentraciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 y la Tabla 1 se presentan los resultados de simulación. Se observa un ajuste aceptable del modelo matemático a los datos experimentales. Debe notarse que las evoluciones de las concentraciones de acetato de sodio y etanol son iguales debido a la estequiometría de la reacción.

La representación de los datos experimentales en la Figura 1a, donde se comparan con el modelo descrito en la introducción y evaluado con una constante cinética teórica permite deducir que el modelo aproxima mejor a mayor conversión. Al realizar el fiteo, la desviación calculada referida a la κ es del 31%.

Cuando se toma la totalidad de puntos experimentales (150 min) se obtiene una mejor aproximación del modelo a los datos experimentales (Fig. 1b). Al realizar el fiteo, se logra un mejor ajuste (Fig. 1d), con una desviación calculada referida a la κ del 27%.

Tabla 1. Valores teóricos y de fiteo de la constante cinética a 24,5 °C.

Constantes cinéticas	κ [L/mol seg]
Teórica	0,0896
Simulación 1	0,1178
Simulación 2	0,0660

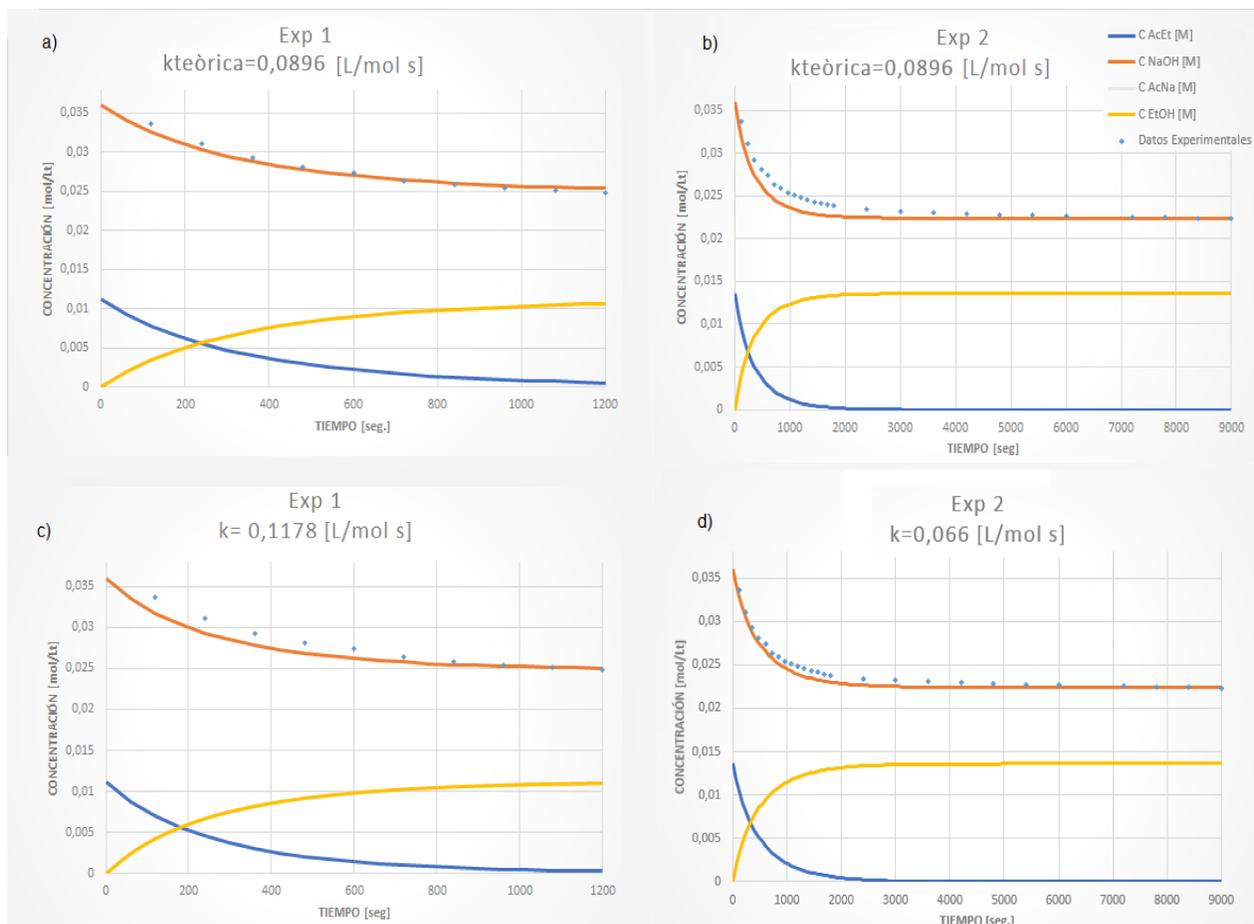


Figura 1. Evoluciones de las concentraciones de reactivos y productos (línea llena) empleando el valor teórico de la constante cinética (a y b) y el valor resultante del fito (c y d) y de los valores experimentales (símbolo) para ambas simulaciones matemáticas.

CONCLUSIONES

Se observa un buen ajuste del modelo matemático a los datos experimentales.

Si bien la temperatura varía en el tiempo en que ocurre la experiencia, el gradiente es muy pequeño, por lo tanto, es correcto tratarlo como un sistema isotérmico.

Si bien se obtienen mejores resultados de ajuste con mayor tiempo de reacción, a los fines del trabajo práctico resulta adecuado medir la conductividad hasta los 20 minutos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Castro, A.; de Miguel, S.; Garetto, T.; Sad, M., 2011. Reactores Químicos: Curso Introductorio. Ed. UNL.

Levenspiel, O., 2004. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Editorial Limusa Wiley. México, DF.