

**UNIDAD DE REACCIÓN
CONTINUA COMPUTARIZADA**

mod. RECA-1/EV

manual PROFESOR/ALUMNO



ElettronicaVeneta & INEL ITALY

31045 MOTTA DI LIVENZA (Treviso) ITALY
Via Postumia, 16

INDICE

1: Introducción	1
------------------------	----------

2: Nociones teóricas	2
-----------------------------	----------

2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES	2
2.2 CINÉTICA QUÍMICA	6
2.3 REACTORES CONTINUOS HOMOGÉNEOS: CSTR y PF	12

3. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS	17
------------------------------------	-----------

3.1 Controlador Digitric 500	18
------------------------------	----

4. INSTALACIÓN, PUESTA EN MARCHA y MANEJO EN MODALIDAD “AUTOMÁTICO”	21
--	-----------

4.1 Instalación	21
4.2 Operaciones bajo presión atmosférica	21
4.3 Operaciones de vacío	22
4.4 Parada	24
4.4.1 Parada ordinaria	24
4.4.2 Parada de emergencia	24

5. PUESTA EN MARCHA Y MANEJO EN MODALIDAD “COMPUTERIZADA”	25
--	-----------

5.1 Generalidades	25
5.2. Utilización de la planta piloto en versión computerizada	25

6. EJERCICIOS DESARROLLADOS	30
------------------------------------	-----------

6.1 CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS DEL ACETATO DE ETILO	30
6.1.1 Introducción teórica	30
6.1.2 Descripción de las pruebas	39
6.2 REACCIÓN DE EQUILIBRIO (CONDENSACIÓN ALDÓLICA) DE LA ACETONA Y DISOCIACIÓN DEL DIACETONA ALCOHOL	42
6.2.1 Parte teórica	42
6.2.2 Parte práctica	46

7. EJERCICIOS PROPUESTOS	50
---------------------------------	-----------

7.1 PREPARACIÓN DEL ACETATO DE ETILO	50
7.2 TRANSFORMACIÓN DEL ANHÍDRIDO ACÉTICO EN ÁCIDO ACÉTICO	52
7.3 HIDROLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE ETILO EN UN REACTOR CSTR	54

8. NORMAS DE SEGURIDAD	55
-------------------------------	-----------

1. INTRODUCCIÓN

El reactor químico constituye el corazón de una instalación de química. Todos los procesos para la producción de derivados químicos se pueden subdividir en los dos estadios siguientes.

1º: Reacción

2º: Separación de la mezcla de reacción

En el segundo estadio se llevan a cabo las operaciones unitarias como la destilación, la extracción con disolventes, la filtración, la absorción, la desorción, etc., pero, como lo dice la palabra misma, resultan bastante circunscritas no obstante la variedad de recursos. El reactor químico, al contrario, presenta una gran variedad de situaciones, por lo que se tratarán sólo los aspectos más sencillos.

2. NOCIONES TEÓRICAS

2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES

Desde el punto de vista del **BALANCE DE MATERIA**, el sistema de reacción podrá ser **ABIERTO** o **CERRADO**. Bajo este aspecto pueden existir tres tipos fundamentales de reactores (véase fig. 1).

- Reactor **batch** o **discontinuo**: para $t = 0$ se tiene la mezcla instantánea de los dos reaccionantes A y B.
- Reactor **semicontinuo**: en el reactor se carga sólo el reaccionante A y el reaccionante B se añade de manera uniforme a partir de $t = 0$.
- Reactor **continuo**: A y B se alimentan simultáneamente y la mezcla de reacción se extrae en continuo.

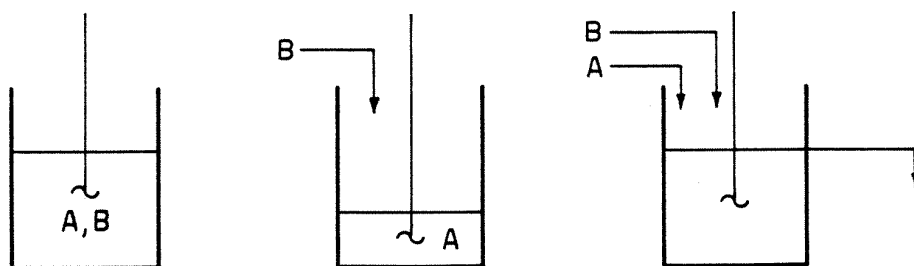


Fig. 1

Desde el punto de vista del **BALANCE DE ENERGÍA**, el sistema de reacción se podrá **AISLAR** o no; en otros términos, podrá verificarse una interacción con el ambiente en términos de intercambio de **TRABAJO** y **CALOR**.

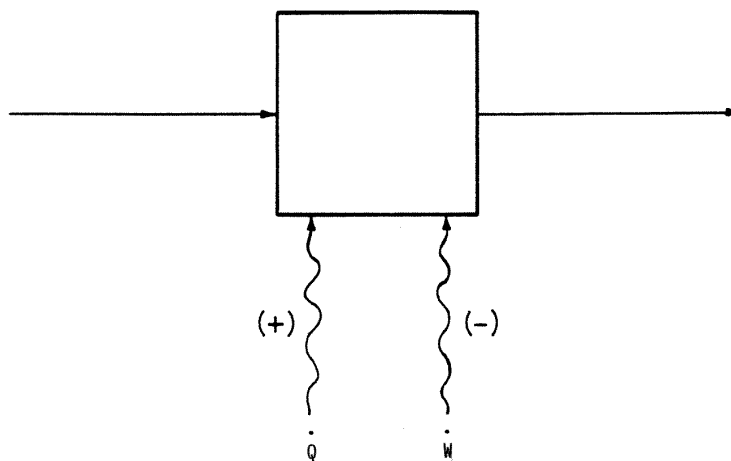


Fig. 2

La figura 2 muestra el balance térmico de un reactor de flujo abierto en régimen (T, P constantes y concentración en régimen estacionario).

Si un sistema es gobernado en CONTINUO, la entalpía transportada por los moles de la mezcla de reacción en la unidad de tiempo $(\sum F_i h_i)_p$ es igual a la entalpía transportada por los moles de los reaccionantes en la unidad de tiempo $(\sum F_i h_i)_R + \Delta F_A [-\Delta H_A (T)]$. El calor generado en la unidad de tiempo +Q, el flujo térmico tomado desde el exterior -W y el trabajo padecido por el ambiente en la unidad de tiempo: ΔF_A y ΔH_A , se refieren al componente estequiométricamente limitador.

BALANCE ENERGÉTICO

$$(\sum F_i h_i)_R + Q - W + \Delta F_A (-\Delta H_A (T)) = (\sum F_i h_i)_p$$

Obsérvese que tanto los “hi” como los $-\Delta H$ hacen referencia a una temperatura de referencia T_0 , por lo que arbitrariamente se pone $T_0 = 0$ °C.

Se tiene además por la Ley de Kirchoff que:

$$-\Delta H(T) = -\Delta H(T_0) + \Delta c_p (T - T_0)$$

donde:

$\Delta c_p = \sum v_i c_{pi}$, con v_i = coeficientes de reacción y c_{pi} = calores específicos medios en el intervalo de temperatura considerado.

En general, el término W es despreciable, por lo que generalmente se habla de reactores ADIABÁTICOS ($Q = 0$) o bien ISOTERMOS ($Q \neq 0$).

El sistema de reacción puede ser HOMOGÉNEO o HETEROGÉNEO; en otros términos, se tienen condiciones de temperatura, presión y composición con una sola fase o bien, viceversa, con varias fases (SISTEMA BIFÁSICO o POLIFÁSICO).

Los reactores industriales generalmente son polifásicos, por lo que además de la cinética química podrá asumir importancia también la cinética física (transferencias de materia de una fase a la otra). Para introducir este concepto hacemos referencia a la figura 3, donde está representada la composición en fase gaseosa del amoníaco catalizado por un filamento caliente de tungsteno (W).

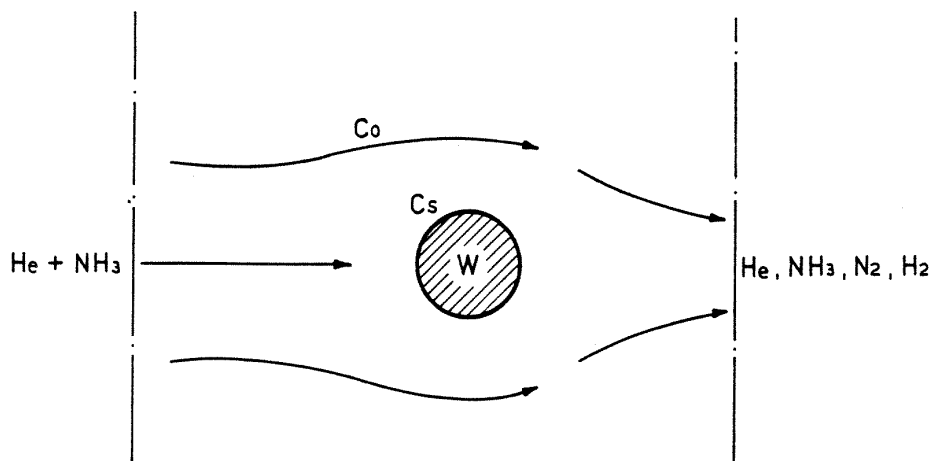


Fig. 3

La reacción química se verifica en la superficie del filamento de tungsteno W, por lo que el proceso se podrá esquematizar como dos pasos en serie:

1. Transferencia de NH_3 de la masa (bulk) a la superficie del filamento
2. Descomposición química del amoníaco en los productos de reacción.

El **primer** estadio tiene una cinética de tipo físico, cuya velocidad se puede expresar de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Veloc. de transf. de materia} &= \frac{\text{moles de } \text{NH}_3 \text{ transferidos}}{\text{unid. de volumen} \times \text{unid. de tiempo}} \\ &= K_g a (C_0 - C_S) \end{aligned}$$

donde:

$$a = \frac{\text{superficie de catálisis}}{\text{unidad de masa}} \left[\frac{L^2}{M} \right]$$

C_0 = concentración del bulk [moles/unidad de volumen]

C_S = concentración en la superficie del catalizador [moles/unidad]

$$K_g = \frac{\text{unidad de masa}}{\text{unidad de tiempo} \times \text{unidad de superficie}} \left[\frac{M}{t \cdot L^2} \right]$$

Para el **segundo** estadio se puede decir que:

Veloc. de descomposición del amoníaco =

$$\frac{\text{moles de } \text{NH}_3 \text{ descompuesto}}{\text{unidad de volumen} \times \text{unidad de tiempo}} = K_S C_S$$

donde:

$$K_S = \frac{l}{\text{unidad de tiempo}} = t^{-1}$$

En condiciones de régimen (estado estacionario), tenemos que la velocidad de transferencia de materia es igual a la velocidad de reacción.

$$K_g a (C_0 - C_S) = K_S C_S$$

de donde:
$$C_S = \frac{C_0}{1 + K_S / K_g a}$$

La concentración en la superficie C_S no resulta mensurable, por lo que la velocidad observada será:

$$\text{Velocidad observada} = K_0 C_0$$

Teniendo en cuenta que tiene que ser $K_0 C_0 = K_S C_S$, se obtiene:

$$K_0 C_0 = K_S \frac{C_0}{1 + K_S / K_g a}$$

de donde:

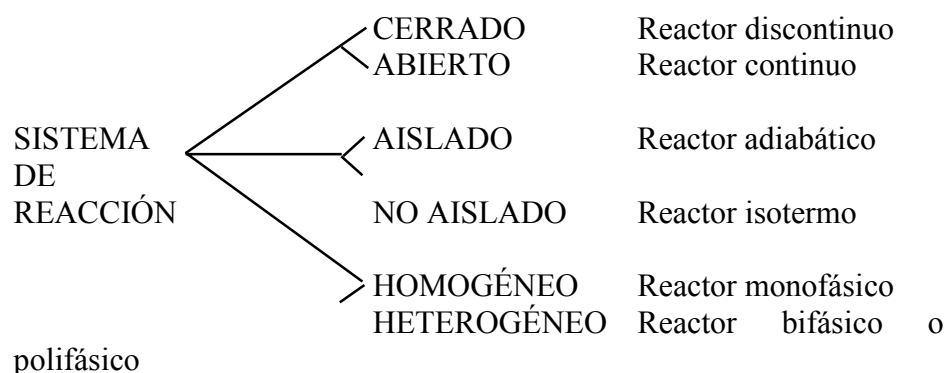
$$K_0 = \frac{1}{1 / K_S + 1 / K_g a}$$

Por lo tanto, en el caso general, K_0 tiene en cuenta la transferencia de materia y la cinética intrínseca. Obviamente los dos casos extremos son:

- Reacción cinética limitadora: $K_g a \gg K_S$, por lo que $K_0 \approx K_S$ y $C_0 \approx C_S$
- Transferencia de materia limitadora: $K_S \gg K_g a$, por lo que $K_0 \approx K_g a$ y $C_S \approx 0$.

Por lo anterior, para las reacciones homogéneas se tiene que $K_0 = K_S$, mientras que para las reacciones heterogéneas no se puede hacer esta suposición a priori y, en cualquier caso, se deberá estudiar de manera adecuada.

En síntesis, lo visto se puede sintetizar en el esquema siguiente:



2.2 CINÉTICA QUÍMICA

Por sencillez, en esta breve introducción se tratarán sólo los sistemas homogéneos. Las nociones fundamentales desarrolladas deberán considerarse válidas también para los sistemas heterofásicos; sin embargo, los mismos requieren un tratado más específico.

En general, el balance de materia para un sistema de reacción continuo no estacionario se puede escribir de la manera siguiente, haciendo referencia a la figura 4.

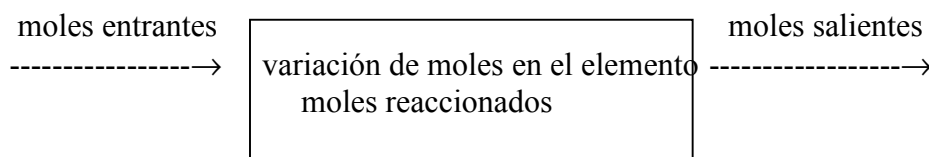


Fig. 4

$$\frac{\text{moles entrantes}}{\text{en la unidad de } t} = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{en la unidad de } t} + \frac{\text{variación de moles en el elemento}}{\text{en la unidad de } t} + \frac{\text{moles salientes}}{\text{en la unidad de } t}$$

(1) (2) (3) (4)

Esta operación tiene validez tanto para los reactores continuos como los discontinuos:

- para el reactor continuo, ya que generalmente resulta de interés el estado estacionario, el término (3) vale 0.
- en cambio, para el reactor discontinuo, los términos (1) y (4) valen 0.

Generalmente los químicos estudian las cinéticas de reacción en sistemas cerrados, por lo que la ecuación de balance de materia se escribe:

$$\frac{dn_A}{dt} = -r_A V$$

Donde:

$$-r_A = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{unidad de volumen} \times \text{unidad de tiempo}}$$

O bien:

$$\frac{dn_A}{V dt} = -r_A$$

si V se puede asumir constante $\frac{dc_A}{dt} = -r_A$

Esta es la clásica ecuación cinética utilizada por los químicos.

En todo caso, se puede observar que siendo $n_A = c_A V$, en general $dn_A = V dc_A + c_A dV$; por tanto, en presencia de variaciones de volumen del sistema de reacción:

$$\frac{dn_A}{dt} = V \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{dV}{dt}$$

Por lo que:

$$-r_A = \frac{dn_A}{V dt} = \frac{dc_A}{dt} + c_A \frac{d \ln V}{dt} \text{ término adicional.}$$

En la práctica, los sistemas de reacción con variaciones de volumen notables son sistemas gaseosos de presión constante donde se verifique un aumento o una disminución del número de moles de los productos respecto a los reaccionantes.

Considerando nuevamente la ecuación antes derivada para sistemas cerrados de volumen constante:

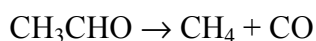
$$\frac{dc_A}{dt} = -r_A$$

Veamos que forma puede asumir $-r_A$.

A este propósito, trataremos de ilustrar con algunos ejemplos, los conceptos de:

- ESTEQUIOMETRÍA
- MOLECULARIDAD
- ORDEN DE REACCIÓN.

El acetaldehído se descompone a 450 °C en fase gaseosa, según la reacción siguiente:

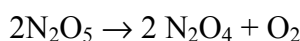


y con la ley cinética:

$$\frac{dc_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt} = -K c_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$$

El orden de reacción es el exponente 3/2; en este caso la estequiometría y el orden de reacción no coinciden.

Consideremos ahora la reacción:



que tiene una velocidad de reacción: $-\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = K c_{\text{N}_2\text{O}_5}$.

No es correcto decir que por ser de 1° orden consiste simplemente en una disociación unimolecular de N_2O_5 la que dará los productos finales $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$.

En realidad el mecanismo es:

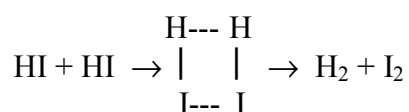
1° step	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	lento
2° step	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	rápido
3° step	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	rápido

El orden de reacción está correlacionado con el primer step que, siendo el más lento, determina la velocidad global. El orden de reacción está correlacionado con la MOLECULARIDAD del step lento del MECANISMO de reacción.

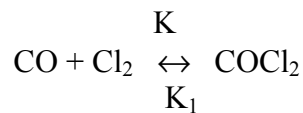
Por MOLECULARIDAD de una reacción elemental se entiende el número de moléculas afectadas en ese simple evento.

En el caso de la reacción: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$, $-\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = K c_{\text{HI}}^2$

el orden de reacción, la estequiometría y la molecularidad coinciden; en efecto, estudios detallados indican que la reacción elemental afecta a dos moléculas de HI según el esquema:



Como último ejemplo indicamos la síntesis del fosgeno desde CO y Cl₂:



De la termodinámica resulta:

$$K_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{COCl}_2}}$$

En este caso, ya que la reacción es de equilibrio, se tienen dos términos:

$$\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = Kc_{\text{CO}} \times c_{\text{Cl}_2}^{3/2} - K'c_{\text{COCl}_2}c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$$

Para $\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{dt} = 0$ se tiene el equilibrio termodinámico, por lo que:

$$\frac{K}{K'} = K_{\text{eq}} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{Cl}_2}^{3/2}}{c_{\text{COCl}_2}c_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{COCl}_2}}$$

En este caso la termodinámica impone vínculos a las potencias requeridas para la formulación de la velocidad de reacción.

Lo visto permite concluir que la ley cinética, en general, asume la forma:

$$-r_A = K(T) \times \prod c_i^{\alpha_i}$$

donde α_i son los órdenes de reacción, $\sum \alpha_i =$ orden de reacción total.

La dependencia de la velocidad de reacción de la temperatura se expresa según Arrhenius de la manera siguiente:

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

Donde:

$K_0 =$ factor preexponencial

$E =$ energía de activación [calorías/mol]

$R = 1,987$ [calorías/mol/°K]

A menudo la dependencia de la concentración es muy sencilla con órdenes de reacción enteras y equivalentes a 1 ó 2.

Veamos ahora cómo se puede determinar $-r_A$ en el caso de reacciones con leyes cinéticas simples. Existen dos técnicas fundamentales, una se

basa en las velocidades iniciales y la otra en la integración de la ecuación cinética supuesta válida.

Tener como ejemplo la reacción genérica:



Suponer la ley cinética del tipo:

$$-r_A = \frac{-dc_A}{dt} = K c_A^\alpha c_B^\beta$$

En el caso de las **velocidades iniciales** se opera antes con $c_B \gg c_A$, en dicho caso:

$$-r_A = K' c_A^\alpha \quad (\text{donde } K' = K c_B^\beta) \text{ o también } \ln(-r_A) = \ln K' + \alpha \ln c_A$$

y se determina la pendiente de la curva $c_A(t)$ para $t \rightarrow 0$ para varios valores iniciales $c_{A,0}$ de A, tal como se muestra en la figura 5.

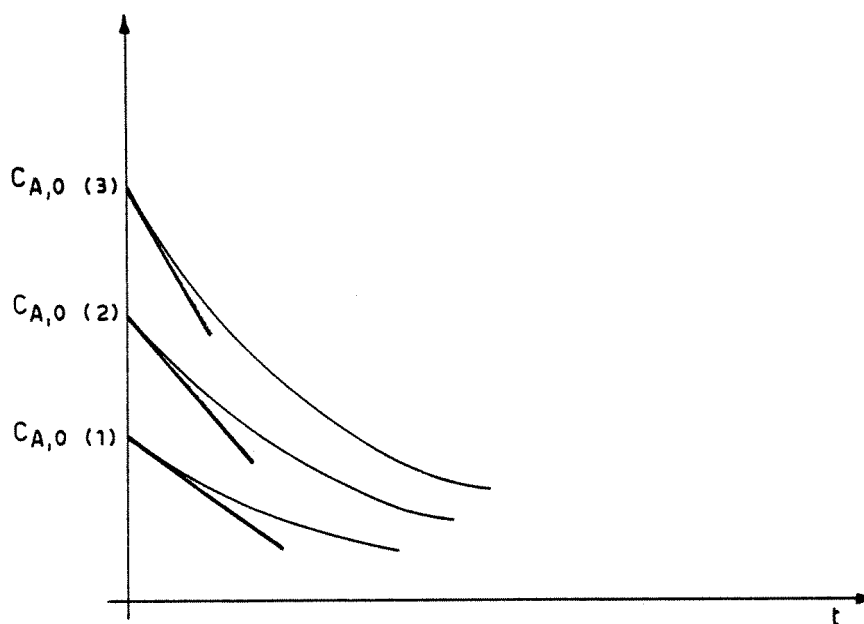


Fig. 5

Se pueden entonces extraer las velocidades iniciales:

$$-r_A \approx \left(\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \right)_{t \rightarrow 0}$$

y diagramando $\ln \left(\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \right)_{t \rightarrow 0}$ contra $\ln c_{A,0}$, se obtiene una recta cuya pendiente es α (o sea el orden de reacción), véase fig. 6.

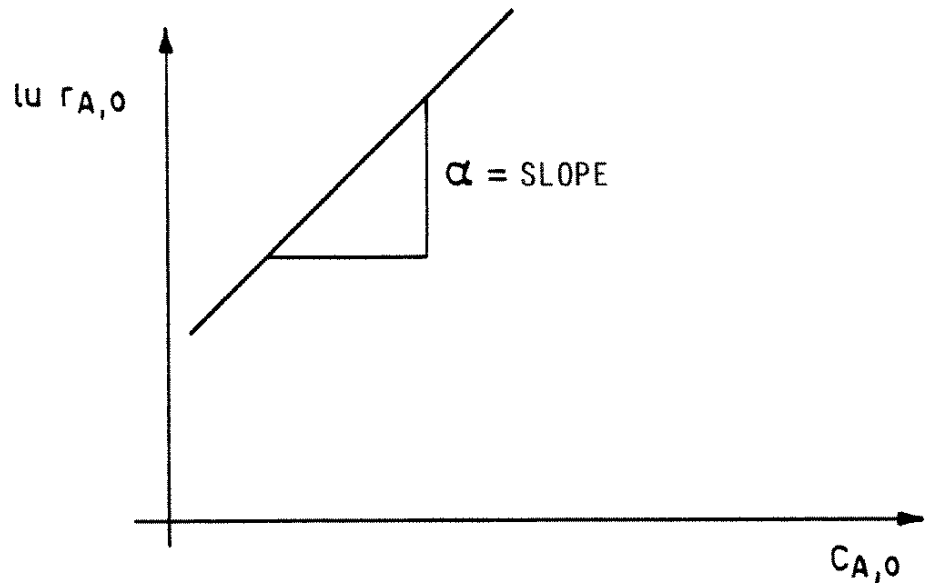


Fig. 6

Lo mismo se hace para β operando esta vez con un exceso de A ($c_A \gg c_B$).

El método de la **integración de la ecuación cinética** consiste en comparar la curva $c_A(t)$ con la ley cinética integrada; en este caso conviene operar con la misma concentración de A y de B ($c_A = c_B$), por lo que la ley cinética resulta:

$$-r_A = K c_A^\omega \quad (\omega \text{ en este caso da el orden TOTAL})$$

para $\alpha \neq 1$ la integración da:

$$\frac{1}{c_A^{\omega-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{\omega-1}} = (\omega-1)Kt$$

Un diagrama de $1/c_A^{\omega-1}$ contra t da como pendiente $(\omega-1)K$.

Operando en cambio con un exceso de B:

$$-r_A = K c_{B,0}^\beta c_A^\alpha = K' c_A^\alpha$$

Un diagrama de $1/c_A^{\alpha-1}$ contra t da como pendiente $(\alpha-1)K' = (\alpha-1)K c_{B,0}^\beta$.

Operando análogamente con un exceso de A se obtiene que la pendiente de la recta es igual a $(\beta-1)K c_{A,0}^\alpha$.

Las siguientes cuatro ecuaciones (de 4 incógnitas):

$$\omega = \alpha + \beta$$

$$\text{pendiente}' = (\omega - 1)K$$

$$\text{pendiente}'' = (\alpha - 1)K c_{B,0}^\beta$$

$$\text{pendiente}''' = (\beta - 1)K c_{A,0}^\alpha$$

permiten determinar K , α , β y ω .

2.3 REACTORES CONTINUOS HOMOGÉNEOS: CSTR y PF

Los dos tipos de reactores homogéneos continuos son:

1. Reactor de miscibilidad completa, brevemente se indicará como CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor).

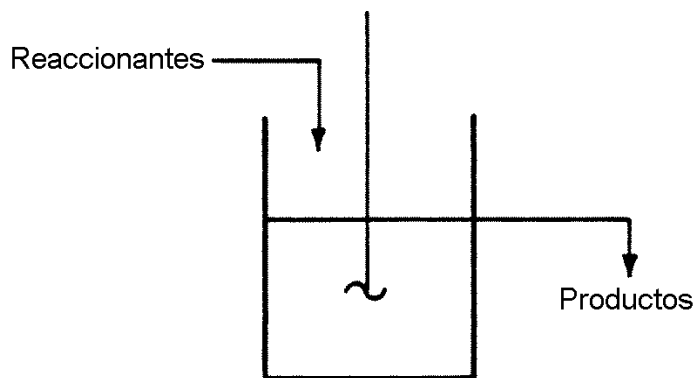


Fig. 7

2. Reactor tubular, se indicará brevemente como PF (Plug Flow).

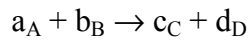


Fig. 8

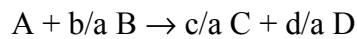
Para estos dos tipos de reactores se desarrollarán las fórmulas de balance de materia para el caso simple de reacción de 1° orden.

Conviene, a este punto, introducir el concepto de conversión respecto a un componente clave.

El componente clave se elige siempre entre los reaccionantes limitadores (es decir, estequiométricamente más escasos respecto a los demás). Supongamos se tenga que tratar la reacción:



Elegimos A como reaccionante limitador: resulta entonces conveniente escribir la ecuación estequiométrica de la manera siguiente:



(generalmente los coeficientes estequiométricos se indican con ν_i : tomados con signo + para los productos; tomados con signo - para los reaccionantes).

La conversión respecto a A se define de la manera siguiente:

$$X_A = \frac{c_A^0 - c_A}{c^0}$$

donde c_A^0 es la concentración (g-mol/litro) inicial de A y c_A es la concentración para el tiempo genérico t.

Es siempre conveniente, para evitar errores triviales, escribir la tabla estequiométrica antes de desarrollar las fórmulas de diseño.

Tratándose de reactores continuos se tienen flujos molares (F_i^0 , F_i). Supongamos además que los productos no estén presentes inicialmente y que la relación $F_B^0/F_A^0 = R$.

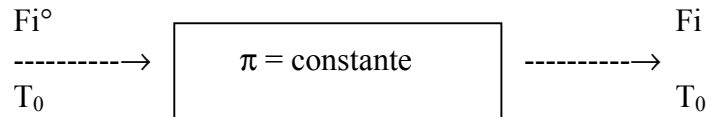
TABLA ESTEQUIOMÉTRICA

Especie	Iniciales	Reaccionados	Restantes
A	F_A^0	$-F_A^0 X_A$	$F_A = F_A^0(1-X_A)$
B	$F_B^0 = R F_A^0$	$-b/a F_A^0 X_A$	$F_B = F_A^0 (R - b/a X_A)$
C	0	$+c/a F_A^0 X_A$	$F_C = c/a F_A^0 X_A$
D	0	$+d/a F_A^0 X_A$	$F_D = d/a F_A^0 X_A$
<hr/> $F_T^0 = F_A^0(1+R)$		<hr/> $F_T = F_T^0 - F_A^0 X_A \sum \nu_i$	

La ventaja del uso de la conversión es evidente. Todos los flujos molares se expresan en término de una sola variable: X_A . Es interesante observar que durante la reacción, el flujo molar total puede cambiar; en

caso de reacciones en fase líquida, generalmente, conlleva variaciones despreciables de caudal (caudal de entrada \approx caudal de salida). Éste puede no resultar verdadero en el caso de reacción en fase gaseosa; en este caso es necesario expresar el volumen en función del caudal que indicamos con el símbolo v (litros/h).

Supongamos que la reacción antes descrita se verifique en fase gaseosa con presión total constante (π), temperatura constante (T_0) y que se pueda aplicar la ecuación de estado de los gases perfectos.



$$v_0 = F_T^\circ \frac{RT_0}{\pi}$$

$$v = F_T \frac{RT_0}{\pi}$$

$$v = (F_T^\circ + F_A^\circ X_A \sum v_i) \frac{RT_0}{\pi}$$

$$v = v_0 + \frac{F_A^\circ v_i RT_0}{\pi} X_A$$

Se observa entonces que v , en este caso con π y T_0 constantes, es función lineal de X_A ; en cualquier caso, resulta posible expresar v en función de X_A .

Para el reactor CSTR se puede escribir, en general:

$$F_A^\circ - F_A = (-r_A)V_{\text{CSTR}}$$

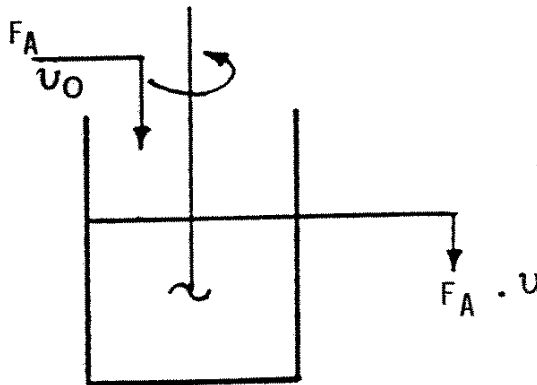


Fig. 9

Si $v_0 = v$ se puede escribir también:

$$c_A^0 - c_A = (-r_A) \tau$$

Donde:

$$\tau = \frac{V_{CSTR}}{v}, \text{ tiempo de contacto [h].}$$

Por lo tanto, en definitiva:

$$\tau_{CSTR} = \frac{c_A^0 - c_A}{(-r_A)}$$

Para el reactor PF, en cambio, consideramos un elemento diferencial dr del reactor:

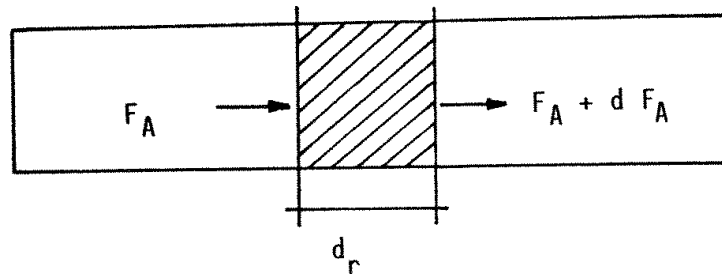


Fig. 10

$$-dF_A = (-r_A) dV$$

dividiendo por v supuesto constante e integrando

$$\tau_{PF} = \int \frac{-dc_A}{(-r_A)} = c_A^0 \int \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Veamos ahora cómo se utilizan las fórmulas de diseño que proporcionan los tiempos de contacto τ_{PF} y τ_{CSTR} en el caso de una reacción de 1° orden: $(-r_A) = Kc_A$.

1) $v = v_0$; reactor CSTR

$$c_A = \frac{F_A}{v_0} = F_A^0 \frac{(1 - X_A)}{v_0} = c_{A0}(1 - X_A) \quad c_A^0 = \frac{F_{A0}}{v_0}$$

$$\tau_{\text{CSTR}} = \frac{C_{A0} X_A}{K C_{A0} (1 - X_A)} = \frac{X_A}{K (1 - X_A)}$$

2) $v = v_0$; PF

$$\tau_{\text{PF}} = C_{A0} \frac{dX_A}{-r_A} = 1/K \int \frac{dX_A}{(1 - X_A)} = 1/K \ln(1 - X_A)$$

3) $v \neq v_0$; CSTR - reacción en fase gaseosa: $A \rightarrow 3B$, con π y T_0 constantes:

$$C_A^\circ = \frac{F_{A0}}{v_0}$$

$$v = v_0 + \frac{2F_{A0}RT_0}{\pi}$$

$$X_A = v_0 + \alpha X_A$$

$$C_A = \frac{F_{A0} (1 - X_A)}{v_0 + \alpha X_A} = \frac{C_A^\circ (1 - X_A)}{1 + \alpha X_A}$$

$$\tau_{\text{CSTR}} = \frac{1}{K} \left(\frac{1 + \alpha X_A / v_0}{1 - X_A} - 1 \right)$$

4) $v \neq v_0$; reactor PF - reacción en fase gaseosa: $A \rightarrow 3B$, con π y T_0 constantes:

$$\tau_{\text{PF}} = 1/K \int \frac{1 + dX_A / v_0}{(1 - X_A)} dX_A = 1/K \int \frac{1 + \alpha X_A}{(1 - X_A)} dX_A$$

puesto:

$$A = \alpha v_0.$$

3. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

- Estructura, sobre ruedas, de acero inoxidable AISI 304.
- 2 tanques de acero inoxidable AISI 316 para almacenar los reactivos, capacidad 10 l, sigla D1 y D2.
- Tanque de recogida del producto de reacción, ejecución de vidrio borosilicato, capacidad 5 l, sigla D3.
- 2 bombas dosificadoras de alimentación, cabeza de PTFE, caudal 0-8,4 l/h, siglas G1 y G2.
- Bomba dosificadora para neutralizar el producto, ejecución PVDF, caudal 6.6 l/h, sigla G3.
- Reactor encamisado, capacidad 3 l (útil 2.6 l), ejecución de vidrio borosilicato, sigla R1.
- Agitador para reactor, ejecución de acero inoxidable AISI 316.
- Motorreductor para agitador, completo de generador tacométrico, 0÷400 rpm, sigla M1.
- Columna de destilación, DN 25, ejecución de vidrio borosilicato, relleno de malla de acero inoxidable AISI 316, sigla C1.
- Condensador de cabeza, ejecución de acero inoxidable AISI 316, sigla E1.
- Intercambiador de calor tubo a tubo, ejecución de acero inoxidable AISI 316, sigla E2.
- 2 tanques de recogida del producto de destilación, capacidad 2 l, ejecución de vidrio borosilicato, sigla D4 y D5.
- Tanque auxiliar de vidrio borosilicato, capacidad 1 l, sigla D6.
- Tanque auxiliar de vidrio borosilicato, capacidad 2 l, sigla D7.
- 2 termorresistencias Pt 100, funda de acero inoxidable AISI 316, sigla TI1 y TI2.
- 2 indicadores electrónicos de temperatura, margen 0÷200 °C.
- Medidor electrónico de conductividad con variación automática del campo de medida y compensación de la temperatura, escala 0÷2000 mS/cm
- Célula para medir la conductividad, $K = 1 \text{ cm}^{-1}$, sigla CE1.
- Manómetro, escala -1÷0 bar, sigla PI1.
- Circuito para trabajar al vacío, completo de válvula antirretorno.
- Líneas de conexionado y válvulas de acero inoxidable AISI 316.
- Controlador digital de microprocesador, tipo PID.
- Cuadro eléctrico IP55, conforme a las normas CE, provisto del sinóptico de la planta piloto.
- Botón de emergencia.

3.1 Controlador Digitric 500

Esta planta piloto está provista de un controlador Digitric 500 de microprocesador, tipo PID, programado de la siguiente manera:

LOOP 1 (SIC1)

- Control de la velocidad del agitador, sigla SIC1, margen 0÷100 % proporcional a 0÷400 rpm.
- Visualización de la conductividad, sigla CE1, margen 0÷100 % proporcional a 0÷50 mS/cm.

CANAL 2 (G1)

- Out: salida de control de la bomba G1, margen 0-100 % proporcional a 0÷8.4 l/h.
- Visualización de la temperatura TI1, margen 0-150 °C.
- Visualización de la temperatura TI2, margen 0-150 °C.

CANAL 3 (G2)

- Out: Salida de control de la bomba G2, margen 0-100 % proporcional a 0÷8.4 l/h.

CANAL 4 (G3)

- Out: Salida de control del bomba G3, margen 0-100 % proporcional a 0÷6.6 l/h.

El controlador contiene una tarjeta RS-232 para la comunicación con el ordenador personal.

A continuación se indican algunas informaciones útiles para el uso del controlador (para mayores informaciones, consultar el manual del controlador incluido en la documentación técnica de la planta piloto).

Indicaciones en el display

- 1ª línea: línea de texto en la cual se visualizan las indicaciones del menú y de los sub-menús.
- 2ª línea: variable de proceso.
- 3ª línea: visualización del valor de set-point (SP), error, out, %, bares seleccionables con el botón **Ind**.
- 4ª línea: indicación del loop corriente.

Descripción del panel delantero

- Botón **Loop**: permite seleccionar el loop deseado.
- Botón **Ind**: permite variar el parámetro visualizado en la tercera línea del display o seleccionar los parámetros, según se explicará a continuación.
- Botón **Esc/Menú**: permite entrar en el menú o salir del menú y de los sub-menús sin memorizar las modificaciones que han sido realizadas.
- Botón **Enter**: permite entrar en el menú, en los sub-menús y confirmar las modificaciones realizadas.
- Botón **M/A/C**: permite pasar de la modalidad “automático” a la “manual”.
- Botones **▲ ▼**: permiten aumentar o reducir el valor del set-point, del parámetro seleccionado en la programación o el corrimiento del menú y de los sub-menús.
- Botón **SP-w**: permite visualizar el valor del set-point en la tercera línea.

Selección de los parámetros

La selección de los parámetros se realiza desde el sub-menú “Parameter” al cual se accede según el siguiente procedimiento:

- Entrar en el menú principal, pulsando el botón **Esc/Menú**; situarse en el sub-menú “Parameter” corriendo el sub-menú con los botones **▲ ▼**; entrar en el sub-menú pulsando el botón **Enter**.
- Seleccionar el parámetro por modificar, corriendo el listado con los botones **▲ ▼** y pulsar el botón **Enter** para seleccionarlo.
- Para modificar el valor del parámetro, pulsar el botón **Enter** y luego los botones **▲ ▼**; con el botón **Ind** es posible moverse en las cifras del número por modificar; pulsando el botón **Ind** por 3 segundos, se mueve el punto decimal.
- Para salir sin confirmar, pulsar el botón **Esc/Menú**.
- Para confirmar la modificación, pulsar el botón **Enter**.

Ejemplo: modificación del valor de GAIN (banda proporcional), acción integral y derivativa

- Pulsar el botón **Esc/Menú**.
- Correr el listado de los sub-menús con los botones **▲** **▼** hasta “Parameter” .
- Pulsar botón el botón **Enter**.
- Colocarse en el loop de interés con los botones **▲** **▼**.
- Pulsar el botón **Enter**, se visualiza en la 1ª línea GAIN.
- Pulsar el botón **Enter**.
- Colocarse en la cifra por variar, pulsando el botón **Ind**.
- Aumentar o reducir el valor con los botones **▲** **▼**.
- Confirmar la modificación, pulsando el botón el botón **Enter**.
- Para variar la acción integral (RESET TIME Tn), igual que para GAIN.
- Para variar la acción derivativa (RATE TIME Tv), igual que para GAIN.

4. INSTALACIÓN, PUESTA EN MARCHA y MANEJO EN MODALIDAD “AUTOMÁTICO”



4.1 Instalación

- Colocar la planta piloto preferiblemente debajo de una capa química de aspiración o en un ambiente bien ventilado.
- Conectar la planta piloto con la red eléctrica: monofásica + T.
- Conectar la planta piloto con la red hídrica a través de la válvula V17 y la salida del circuito a la descarga
- Conectar, de precisarse, la camisa del reactor con un baño termostático a través de la válvula V5.
- Conectar, de precisarse, la línea del vacío con una bomba de vacío y regular el grado de vacío utilizando la válvula V27.
- Insertar el interruptor automático diferencial.
- Situar el selector AUT/PC en posición AUT.
- Pulsar el botón “START”.

4.2 Operaciones bajo presión atmosférica

- Cerrar las válvulas V1, V3, V6, V9, V10, V15, V19 (para recoger el producto en D5) o V20 (para recoger el producto en D4), V25, V26 y V28.
- Abrir las válvulas V2, V4, V11, V12, V13, V14, V16, V18, V19 (para recoger el producto en D4) o V20 (para recoger el producto en D5), V21 y V24.
- Si se deseara trabajar con reflujo total, cerrar las válvulas V19, V20 y abrir la válvula V9.
- Llenar los tanques D1 y D2 con los reactivos.
- Poner en marcha las bombas G1 y G2, situar los selectores en posición 1 y regular el caudal de la misma, según se indica a continuación:

Bomba G1, G2 o G3

- Seleccionar el loop nº 2 (para la bomba G1), el loop nº 3 (para la bomba G2) o el loop nº 4 (para la bomba G3) con el botón **Loop**.
 - Seleccionar la indicación Out con el botón **Ind**.
 - Aumentar o reducir el caudal utilizando los botones   respectivamente (la salida 0-100% es proporcional a el caudal).
- Llenar el reactor R1
 - Encender el agitador M1, situar el selector en posición 1 y regular la velocidad del mismo, según se indica a continuación:

Regulación manual

- Seleccionar el loop n° 1 con el botón **Loop**.
- Situar el loop en manual (LED rojo encendido) con el botón **M/A/C**.
- Seleccionar Out con el botón **Ind**.
- Aumentar o reducir el caudal utilizando los botones **▲** **▼** respectivamente (la salida 0-100 % es proporcional a 0÷400 rpm).

Regulación automática

- Seleccionar el loop n° 1 con el botón **Loop**.
 - Seleccionar el set-point SP con el botón **SP-w**.
 - Seleccionar el valor del set-point con los botones **▲** **▼**.
 - Situar el loop en automático (LED verde encendido) con el botón **M/A/C**.
- Para neutralizar el producto de salida del reactor, llenar el tanque D7 con la disolución neutralizante, poner en marcha la bomba G3, situar el selector en posición 1 y proceder según se indica a continuación:
 - Situarse el selector 0/1 –puesto en la bomba G3– en posición 1; situar el otro selector –puesto en la bomba misma– en posición **A**. Regular el caudal utilizando el loop n° 4 del controlador (con el potenciómetro puesto en la bomba es posible variar el caudal máximo suministrado por la bomba).
 - Tras haber alcanzado las condiciones estacionarias, medir el valor de conductividad.

Si se deseara utilizar el reactor en modo discontinuo, cerrar las válvulas V2 y V4 y cargar los reactivos en sucesión a través del tanque D6 o la válvulas V28.

La mezcla de reacción puede ser efectuada a temperatura constante o destilada con un baño termostático.

4.3 Operaciones de vacío

Generalmente cuando se opera al vacío se utiliza el reactor en discontinuo

- Cerrar las válvulas V1, V2, V3, V4, V6, V7, V8, V9, V10, V13, V15, V19 (para recoger el producto en D5) o V20 (para recoger el producto en D4), V21, V24, V25, V26 y V28.
- Abrir las válvulas V2, V4, V11, V12, V14, V16, V18, V19 (para recoger el producto en D4) o V20 (para recoger el producto en D5), V22 y V23.
- Cargar los reactores utilizando el tanque D6 y/o la válvula V28

- Si se deseara trabajar con reflujo total, cerrar las válvulas V19, V20 y abrir la válvula V9.
- Regular el grado de vacío utilizando la válvula V27.

Para descargar los tanques D3, D4, D5 y D6, proceder de la siguiente manera:

Tanque D3: cerrar las válvulas V12 y V14; abrir la válvula V13 y luego la válvula V15 para descargar el tanque; cerrar la válvula V15, abrir lentamente la válvula V14 y luego abrir la válvula V12 cuando la presión se ha estabilizado.

Tanque D4: cerrar las válvulas V19 y V22; abrir la válvula V21 y luego la válvula V25 para descargar el tanque; cerrar la válvula V25, abrir lentamente la válvula V22 y luego abrir la válvula V19 cuando la presión se ha estabilizado.

Tanque D5: cerrar las válvulas V20 y V23; abrir la válvula V24 y luego la válvula V26 para descargar el tanque; cerrar la válvula V26, abrir lentamente la válvula V23 y luego abrir la válvula V20 cuando la presión se ha estabilizado.

Tanque D6: cerrar la válvulas V16; abrir la válvula V7 y luego la válvula V8; cargar el reactivo, cerrar las válvulas V7 y V8, luego abrir lentamente la válvula V16 y luego abrir la válvula V6 cuando la presión se ha estabilizado para introducir el reactivo en el reactor; cerrar la válvula V6.

4.4. Parada

4.4.1 Parada ordinaria

- Situar los selectores referentes a G1, G2, G3 y M1 en posición 0.
- Detener, de precisarse, la bomba de vacío y abrir la válvula V27.
- Descargar los tanques D1, D2, D3, D4, D5, D6 y el reactor R1.
- Realizar un ciclo operativo utilizando agua destilada o altro solvente apropiado como fluido de proceso, de manera de lavar los tanques, el reactor y las líneas.
- Descargar los tanques, el reactor y las líneas.

4.4.2 Parada de emergencia

- Pulsar el botón rojo tipo seta.

5. PUESTA EN MARCHA Y MANEJO EN MODALIDAD “COMPUTERIZADA”

5.1 Generalidades

El software para la supervisión de proceso permite gobernar la planta piloto desde el ordenador personal; éste presenta la estructura típica de los sistemas que se utilizan en ámbito industrial.

De hecho, es posible:

- Visualizar en la pantalla el sinóptico de la planta piloto que debe controlarse y supervisar el funcionamiento.
- Visualizar los parámetros de proceso de forma numérica o como trend en tiempo real o histórico.
- Modificar las condiciones de funcionamiento actuando sobre el set-point, los parámetros PID de control, elementos ON-OFF, etc..

La configuración del ordenador personal debe ser la siguiente:

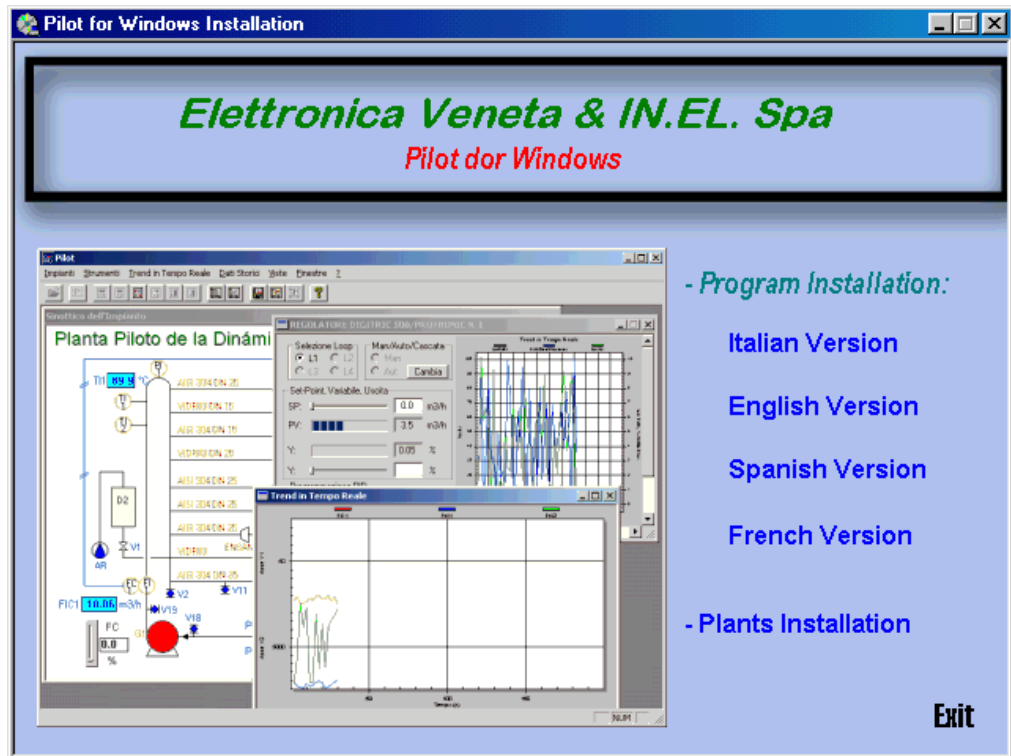
- tarjeta VGA
- disco duro
- ratón
- Windows

El software de supervisión puede utilizarse en cualquier PC IBM o IBM compatible y las operaciones posibles son las siguientes:

- Habilitación, inhabilitación de la planta piloto
- Visualización de todas las magnitudes en tiempo real (caudales, niveles, etc.)
- Modificación de los parámetros de los loops de regulación
- On-Off de bombas, resistencias, agitadores, electroválvulas, etc.
- Visualización de trends históricos y en tiempo real.

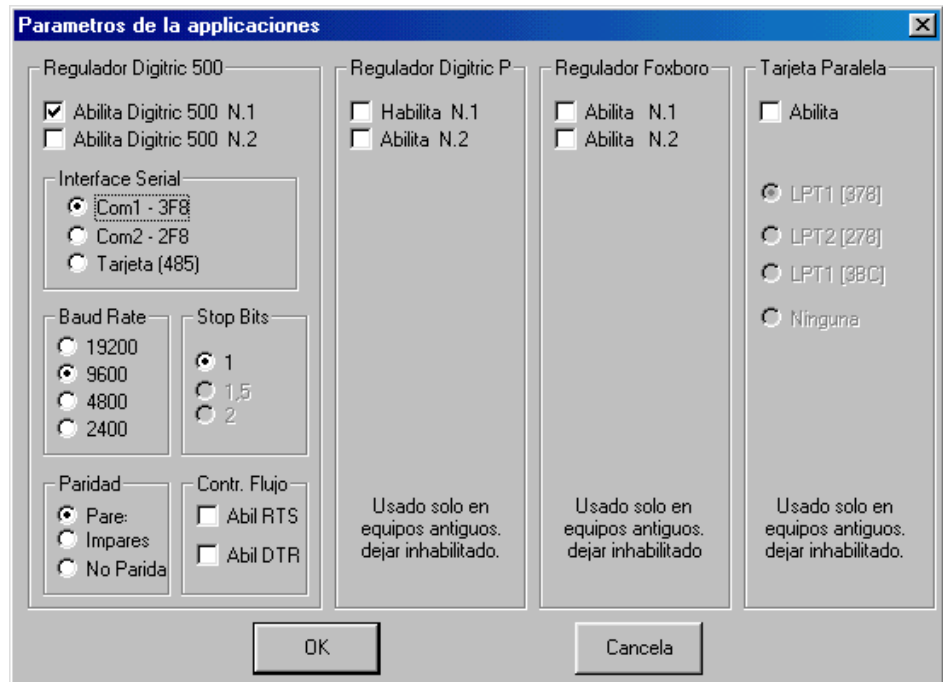
5.2. Utilización de la planta piloto en versión computerizada

- Instalar en el ordenador personal, desde Windows, el software de supervisión utilizando el autoplay del CD ROM (hacer clic sobre PROGRAMM INSTALLATION y posteriormente sobre PLANT INSTALLATION).



- Conectar la planta piloto con el ordenador personal mediante el cable serie, en el puerto COM1 (o COM2).
- Situar el selector AUT/PC en posición “PC”.
- Situar el selector 0/1 –puesto en la bomba G3– en posición 1; situar el otro selector –puesto en la bomba misma– en posición **A**. Regular el caudal máximo de bomba mediante el potenciómetro que controla la frecuencia y los impulsos.
- Abrir el software de supervisión Pilot for Windows.

Seleccionar el menú “Parámetros” de la siguiente manera:



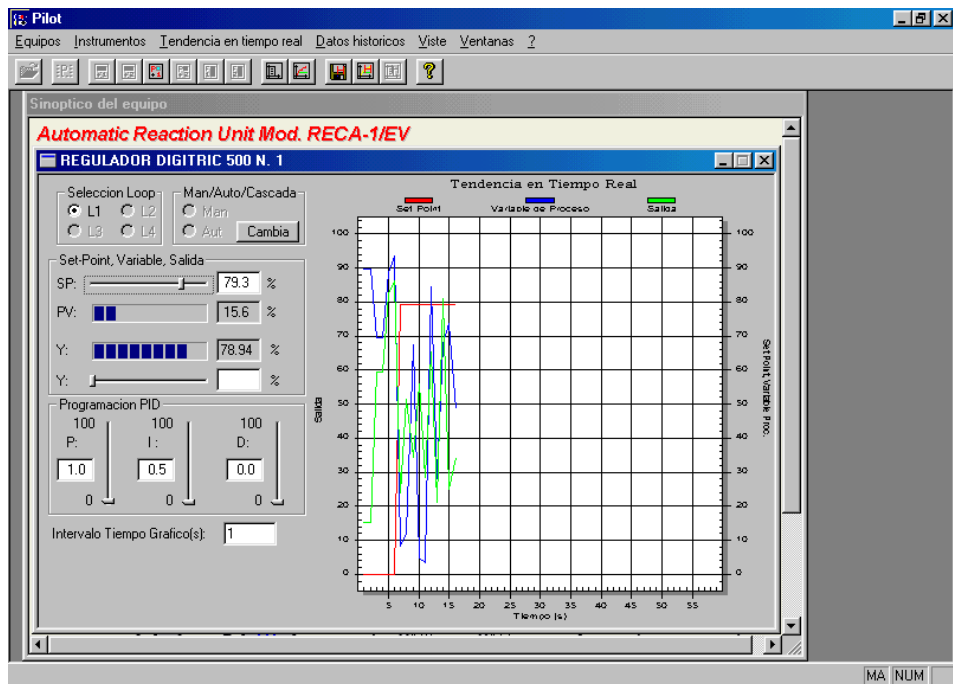
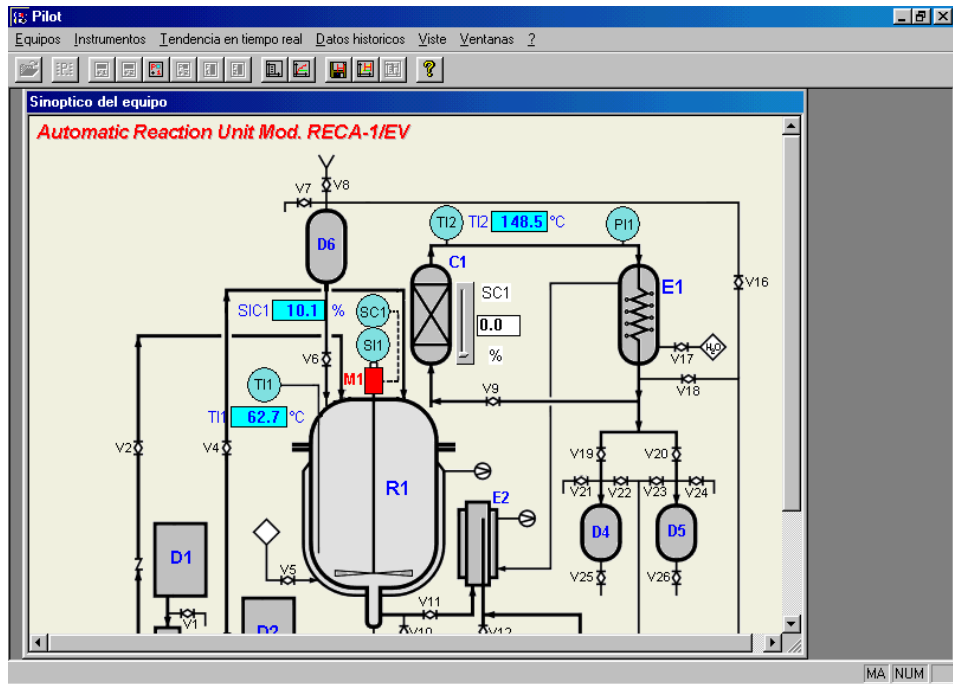
- Seleccionar COM2 si se utiliza el puerto serie COM2.
- Abrir el archivo RECA1 para realizar la supervisión de la planta piloto.

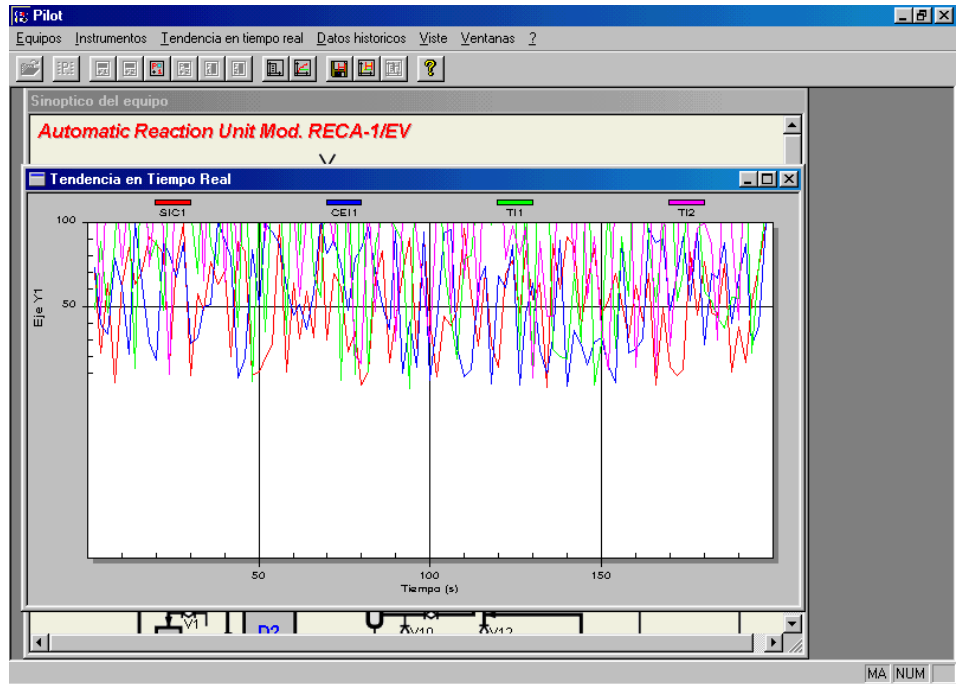
Las formalidades de operación son iguales a las que se utilizan en la modalidad “automático”.

Para mayores informaciones sobre la utilización del software, consultar “help on line”.

A continuación se indican algunos ejemplos posibles de pantallas.

5. PUESTA EN MARCHA Y MANEJO EN MODALIDAD “COMPUTERIZADA”





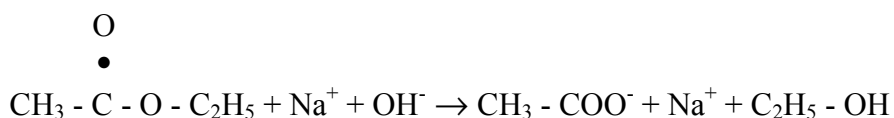
6. EJERCICIOS DESARROLLADOS

6.1 CINÉTICA DE LA HIDRÓLISIS DEL ACETATO DE ETILO

6.1.1 Introducción teórica

Se desea estudiar la cinética de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo. Ya que la reacción es bastante rápida, resulta cómodo seguirla a través de la medida de la conductividad iónica aprovechando el hecho de que la movilidad iónica del hidroxilo es aproximadamente cinco veces superior a la del ión acetato.

La reacción de hecho es irreversible y se puede escribir de la manera siguiente:



A este punto es preciso establecer una relación entre las concentraciones de las especies iónicas y las conductividades específicas, por lo que consideramos útil mencionar algunos conceptos referentes a la medida de la conductividad.

Para un conductor vale la ley muy bien conocida siguiente:

$$R = \rho h/A \quad (1)$$

$$\begin{aligned} [R] &= \Omega \\ [h] &= \text{cm} \\ [A] &= \text{cm}^2 \\ [\rho] &= \Omega \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

donde ρ es la resistencia específica, o sea la resistencia de un conductor de sección 1 cm^2 y 1 cm de largo; en el caso de disoluciones es la resistencia de 1 cc de disolución.

Cuando se opera con disoluciones se prefiere utilizar el recíproco de ρ , que por analogía se define conductividad específica (K).

$$K = 1/\rho \quad (2)$$

Utilizando la ecuación (1), la (2) se puede escribir de la manera siguiente:

$$K = 1/R \cdot h/A \quad (3)$$

$$[K] = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Resulta claro que la conductividad depende de los iones disueltos, por lo que es preciso definir la conductividad equivalente (Λ_e).

$$\Lambda_e = KV_e \quad (4)$$

$$[\Lambda_e] = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-equival.}^{-1}$$

donde V_e es el volumen en cc que contiene 1 gramo equivalente de electrolito, por lo que vale:

$$V_e = 1000/C_e \quad (5)$$

donde C_e está expresado en gramos equivalentes/litro.

Con dilución infinita Λ_e tiende a un valor límite Λ_∞ , por lo que vale la razón siguiente:

$$\Lambda_\infty = l_+ + l_- \quad (6)$$

l_+ y l_- se definen movibilidades iónicas y son características de las especies iónicas.

Para las disoluciones acuosas los valores de l_+ y l_- referidos a las especies de nuestro interés se muestran en la tabla siguiente:

IÓN [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-mol}$]	18°C	25°C
Na^+	43	50
OH^-	175	198
CH_3COO^-	35	41

Si Z_i expresa la carga del ión, resulta también:

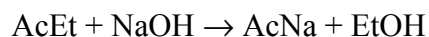
$$C_e = Z_i C \quad (7)$$

donde C ahora está expresado en g-mol/litro.

Utilizando las ecuaciones (4), (5), (6) y (7) se puede obtener la razón que enlaza K a las C_i .

$$K = 10^{-3} \sum c_i |Z_i| \quad (8)$$

Regresemos ahora al sistema en cuestión; por brevedad la reacción se escribirá de la manera siguiente:



Para un sistema cerrado vale:

$$\frac{-dn_A}{dt} = r_A \quad (9)$$

Si V resulta constante, la ecuación (9) se vuelve:

$$\frac{-dc_A}{dt} = r_A \quad (10)$$

$$\text{donde } r_A = K(T) \pi c_i^{\alpha_i} \quad (11)$$

Resulta conveniente escribir la velocidad de reacción (r_A) en términos de conversión. Para ello supongamos que el reaccionante limitador sea NaOH (o sea $[\text{NaOH}] \leq [\text{AcEt}]$) y que inicialmente no exista la presencia de productos ($[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0$, $[\text{EtOH}] = 0$).

Pongamos entonces:

$$X_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{OH}^-}^{\circ} - C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{OH}^-}^{\circ}} \quad (12)$$

$$\frac{C_{\text{OH}^-}^{\circ}}{C_{\text{AcEt}}^{\circ}} = S \quad (13)$$

y escribamos la tabla siguiente que permite la obtención de las concentraciones en términos de conversión del reaccionante limitador NaOH:

ESPECIE	INICIALES	REACCIONADAS	REMANENTES
AcEt	C_{AcEt}°	$-C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{AcEt}} = (C_{\text{OH}^-}^{\circ}/S)(1 - S X_{\text{OH}^-})$
Na ⁺	$C_{\text{Na}^+}^{\circ}$	0	$C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Na}^+}^{\circ} = C_{\text{OH}^-}^{\circ}$
OH ⁻	$C_{\text{OH}^-}^{\circ}$	$-C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-}^{\circ} (1 - X_{\text{OH}^-})$
Ac ⁻	0	$+C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{Ac}^-} = C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$
MeOH	0	$+C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$	$C_{\text{MeOH}} = C_{\text{OH}^-}^{\circ} X_{\text{OH}^-}$

A continuación para simplificar la simbología se escribirán X y C° en lugar de X_{OH-} y C°_{OH-}, omitiendo por tanto el símbolo del componente índice.

Resulta fácil ahora reescribir la (11) en términos de conversión:

$$-r = -dC/dt = K c_{AcEt}^{\alpha_1} c^{\alpha_2}$$

$$C^\circ dX/dt = K (C^\circ/S)^{\alpha_1} (1-SX)^{\alpha_1} (C^\circ)^{\alpha_2} (1-X)^{\alpha_2}$$

$$dX/dt = K/S^{\alpha_1} (C^\circ)^{(\alpha_2+\alpha_1-1)} (1-SX)^{\alpha_1} (1-X)^{\alpha_2} \quad (14)$$

Además, resulta inmediato poner en correlación la conductividad específica con la conversión:

$$\text{para } t = 0 \quad K^* = 10^{-3} C^\circ (l_{Na^+} + l_{OH^-}) = K^{o*} \quad (15)$$

$$\text{para } t = t \quad K^* = 10^{-3} C^\circ \{l_{Na^+} + l_{OH^-} (1-X) + l_{Ac^-} - X\} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \quad \quad \quad | \\ & \quad \quad \quad | \\ & \quad \quad \quad = K^{o*} + 10^{-3} C^\circ (l_{Ac^-} - l_{OH^-}) X \end{aligned} \quad (17)$$

por tanto:

$$X = \frac{K^* - K^{o*}}{10^{-3} C^\circ (l_{Ac^-} - l_{OH^-})} \quad (18)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{10^{-3} C^\circ (l_{Ac^-} - l_{OH^-})} \cdot \frac{dK^*}{dt} \quad (19)$$

El método más sencillo para la determinación de α_1 y α_2 es el de las velocidades iniciales; en efecto, para $t = 0$, $X = 0$ la ecuación (14) se simplifica notablemente:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{K}{S^{\alpha_1}} (C^\circ)^{(\alpha_1+\alpha_2-1)} \quad (20)$$

o también:

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{dK^*}{dt} = 10^{-3} C^\circ (l_{Ac^-} - l_{OH^-}) \frac{K}{S^{\alpha_1}} (C^\circ)^{(\alpha_1+\alpha_2-1)} \quad (21)$$

6. EJERCICIOS DESARROLLADOS

Tomando el logaritmo natural de ambos términos de la ecuación (21), resulta:

$$\ln \left| \frac{1}{\rho^2} \frac{\Delta\rho}{\Delta t} \right|_{t \rightarrow 0} = \ln \text{ constante} + (\alpha_1 + \alpha_2) \ln C - \alpha_1 \ln S \quad (22)$$

Los diagramas obtenidos experimentalmente e ilustrados en la figura 11 proporcionan precisamente $\rho(t)$ y permiten la determinación gráfica de $\rho'(t)$.

Por comodidad, para las pruebas de la figura 11, resulta útil calcular las cantidades anotadas en la ecuación (22) e indicadas en la tabla siguiente:

C°	C° _{AcEt}	S	ln C°	ln S	ρ	Δρ/Δt	Δρ/ρ ² /Δt	ln Δρ/ρ ² /Δt
0,075	0,1	0,75	-2,59	-0,287	57	20,5	0,0063	-5,067
0,075	0,2	0,375	-2,59	-0,98	57	40	0,0123	-4,398
0,1	0,1	0,1	-2,302	0	43	15,8	0,0085	-4,768
0,1	0,2	0,5	-2,302	-0,693	43	32	0,0173	-4,057

$$\text{PENDIENTE} = \frac{-5,3615 + 4,759}{-2,59 + 2,302} = \frac{-0,6025}{0,288} = 2,09 = \alpha_1 + \alpha_2$$

por lo que $\alpha_2 = 1,09 \approx 1$

Tras haber hallado las órdenes de reacción, tratar de determinar la energía de activación; para ello sirven por lo menos 3 pruebas con 3 temperaturas diferentes (en la figura 12 se muestra el gráfico correspondiente).

Para dichas pruebas $C^\circ=0,1$ g-moles/l; $S=1$ y las temperaturas son respectivamente $T_1 = 27$, $T_2 = 8,5$, $T_3 = 54^\circ\text{C}$.

La ecuación de la velocidad se puede ahora escribir siendo $S=1$ simplemente:

$$\frac{dX}{dt} = KC^\circ(1 - X)^2 \quad (23)$$

$$\text{Integrando: } \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)^2} = KC^\circ \int_0^t dt \left| \frac{1}{1 - X} \right|_0^X = KC^\circ t$$

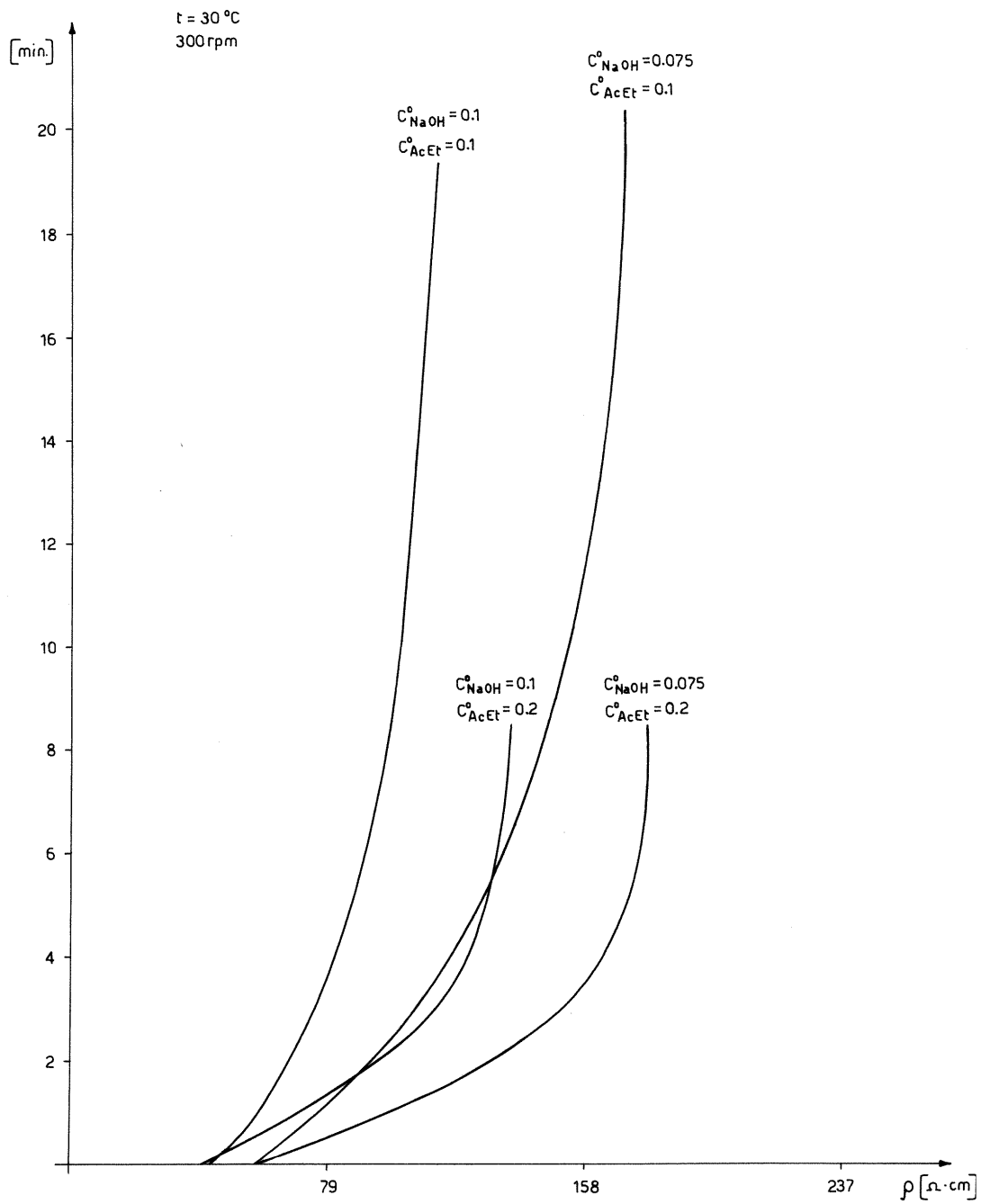


Fig. 11

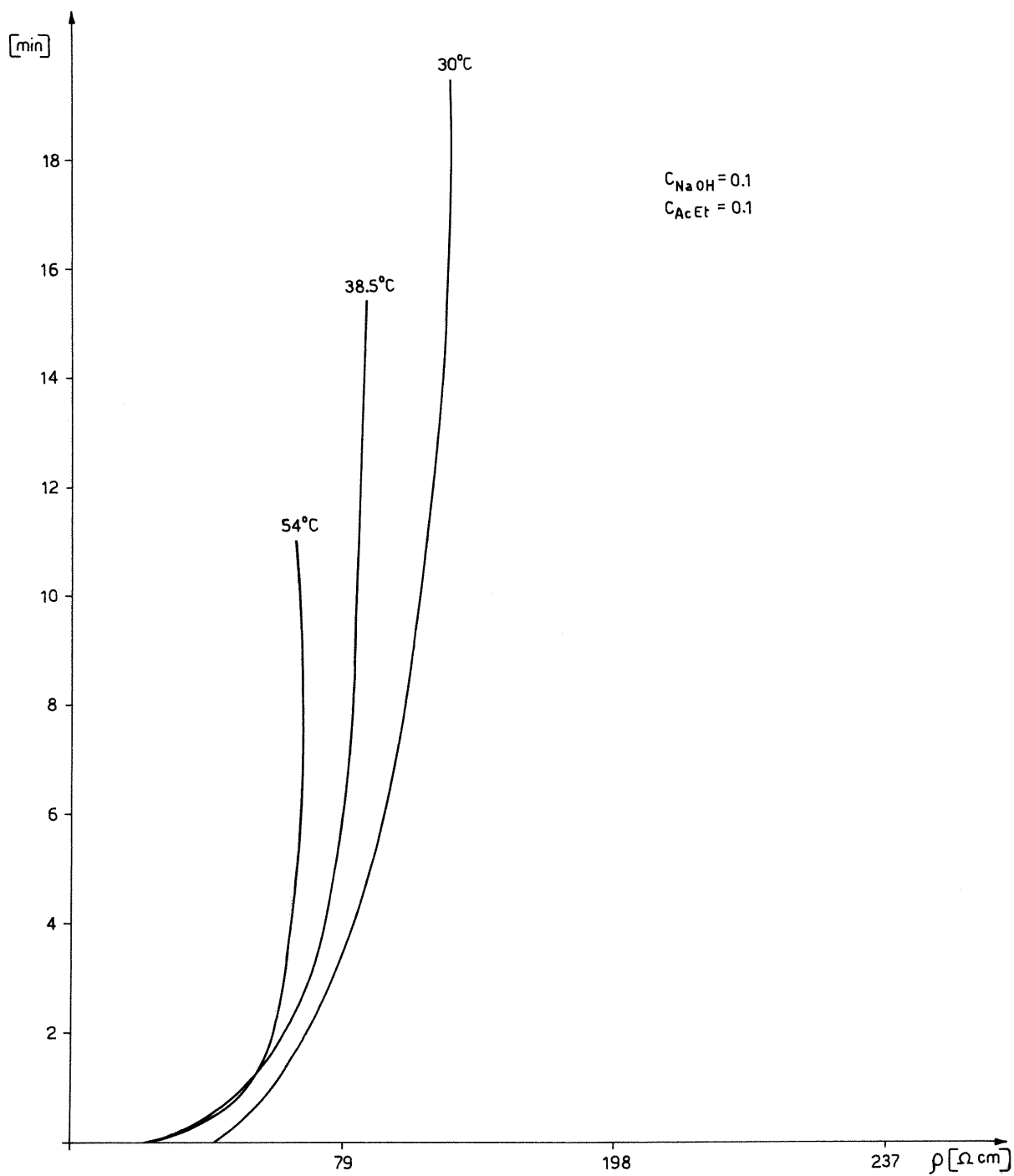


Fig. 12

De la (22) para $C^\circ = \text{constante}$

$$\alpha_1 = -\frac{\Delta \ln|\Delta\rho / \rho^2 / \Delta t|}{\Delta \ln S} \quad (24)$$

$$\text{Para } C^\circ = 0,75 \quad \alpha_1 = -\frac{-5,067 + 4,398}{-0,278 + 0,98} = \frac{-0,669}{0,693} = 0,965$$

$$\text{Para } C^\circ = 0,1 \quad \alpha_1 = -\frac{-4,768 + 4,057}{+0,693} = \frac{-0,711}{0,693} = 1,026$$

$$\overline{\alpha_1} = 0,955 \approx 1$$

Ahora conociendo $\alpha_1=1$ diagramando $\ln(|\Delta\rho / \rho^2 / \Delta t| \cdot S)$ contra $\ln C^\circ$ se obtiene una recta cuya pendiente equivale a $(\alpha_1+\alpha_2)$.

Haciendo referencia a la tabla anterior resulta:

$\ln C^\circ$	$\ln(\Delta\rho / \rho^2 / \Delta t \cdot S)$
-2,59	$\left\{ \begin{array}{l} -5,345 \\ -5,378 \end{array} \right. \quad \overline{-5,3615}$
-2,302	$\left\{ \begin{array}{l} -4,768 \\ -4,75 \end{array} \right. \quad \overline{-4,759}$

$$\frac{X}{1-X} = K C^\circ t \quad (25)$$

La ecuación (25) permite el cálculo de K para las 3 temperaturas consideradas.

La ecuación (17) suministra $K^*(X)$:

$$K^* = K^{\circ*} + 10^{-3} C^\circ (I_{Ac} - I_{OH}) X$$

o también:

$$\frac{K^*}{C^\circ} = \frac{K^{\circ*}}{C^\circ} + 10^{-3} C^\circ (I_{Ac} - I_{OH}) X \quad (26)$$

o bien:

$$\frac{K^*}{C^\circ} = a + bX$$

Los parámetros “a” y “b” se pueden hallar experimentalmente, en efecto:

$$a = \left(\frac{K^*}{C^\circ} \right)_{t=0} = \frac{K^{\circ*}}{C^\circ} \quad \text{para } t = 0$$

$$a + b = \left(\frac{K^*}{C^\circ} \right)_{t=\infty} \quad \text{para } t = \infty$$

Entonces los gráficos de las 3 curvas permiten construir la tabla siguiente:

t°C	a = (K*/C°) _{t=0}	a + b = (K*/C°) _{t=∞}	b
30	0,231	0,091	-0,140 → X = $-\frac{71}{\rho} + 1,65$
38,5	0,317	0,115	-0,202 → X = $-\frac{49,5}{\rho} + 1,57$
54	0,397	0,151	-0,246 → X = $-\frac{40,6}{\rho} + 1,61$

Para cada temperatura se obtuvo X (ρ) y resulta fácil diagramar X/1-X contra “t” según la ecuación (25).

La figura 13 muestra el resultado si ha sido extraído:

$$K = \frac{\text{Pendiente}}{C^\circ}$$

Como es sabido, la dependencia de K de la temperatura es del tipo:

$$K = K_0 1^{-E/RT} \quad (28)$$

$$\text{o también } \ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Por tanto, diagramando $\ln K$ contra $1/T$ (fig. 14) la pendiente suministra $-E/R$ ($R = 1,987$ calorías/g-mol/°K).

La energía de activación como muestra la figura es 11.350 calorías/g-mol.

El resultado final se puede escribir de la manera siguiente:

$$(-r_{\text{NaOH}}) = (-r_{\text{AcEt}}) = 1,8 \times 10^9 \exp(-5712/T) \text{ (litros} \times \text{g-mol}^{-1} \times \text{min}^{-1}\text{)}.$$

En las figuras de la 15 a la 20 se muestran las marchas de las curvas cinéticas.

6.1.2 Descripción de las pruebas

1. Se cargan en el reactor 2 litros de agua destilada.
2. Se pone en marcha el agitador a 300 r.p.m.
3. Se carga sosa en gotas, de manera de realizar la concentración deseada (8 gramos para 2 litros si se desea una $C^\circ = 0,1$).
4. Se termorregula la temperatura deseada.
5. Se pesa el acetato de etilo (PM = 88) en un probeta de Erlenmeyer, realizando la concentración deseada (17,6 gramos para 2 litros si se desea una $C^\circ = 0,1$).
6. Se vierte el acetato de etilo y simultáneamente se comienza a adquirir los valores de conductibilidad en función del tiempo.

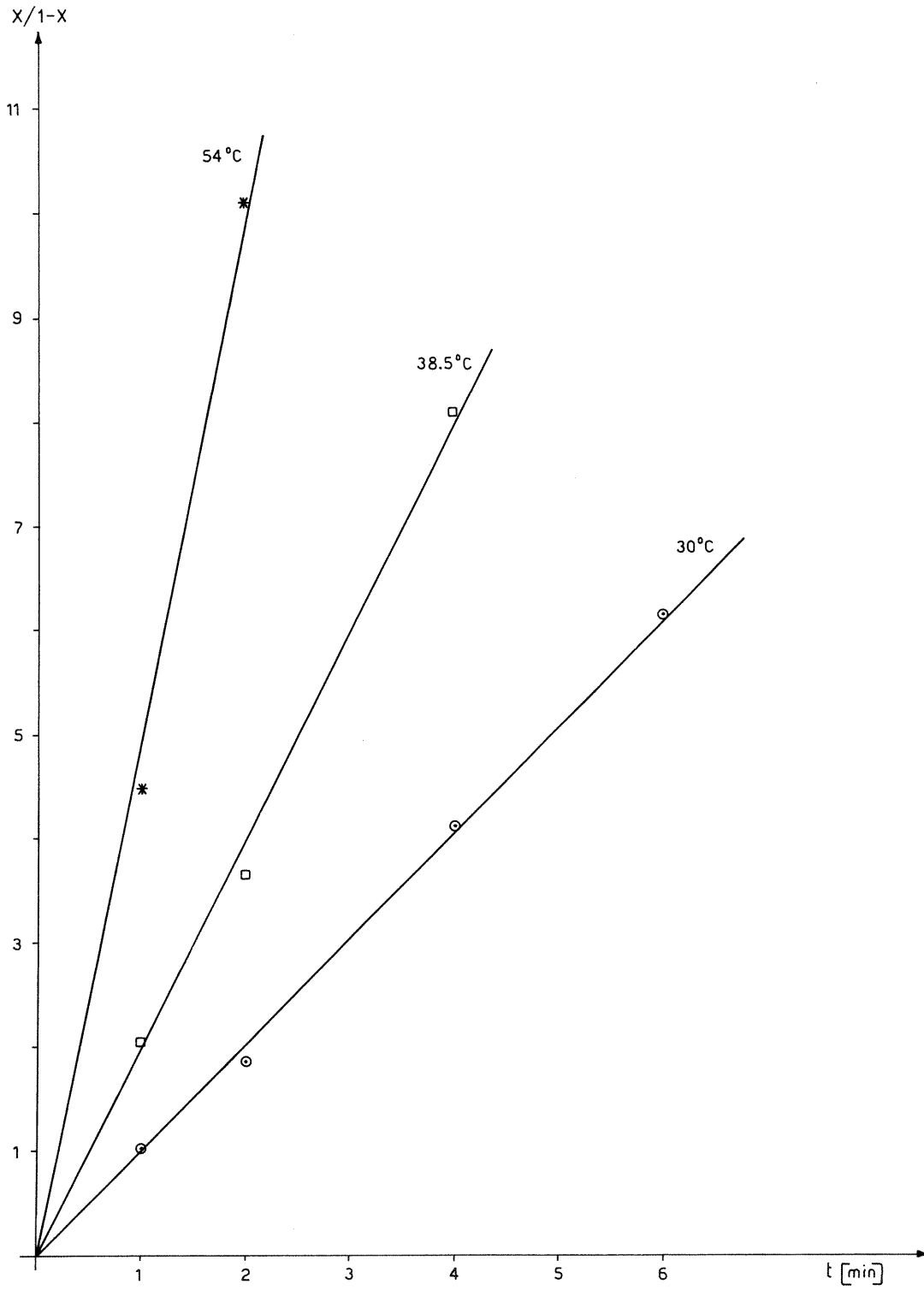
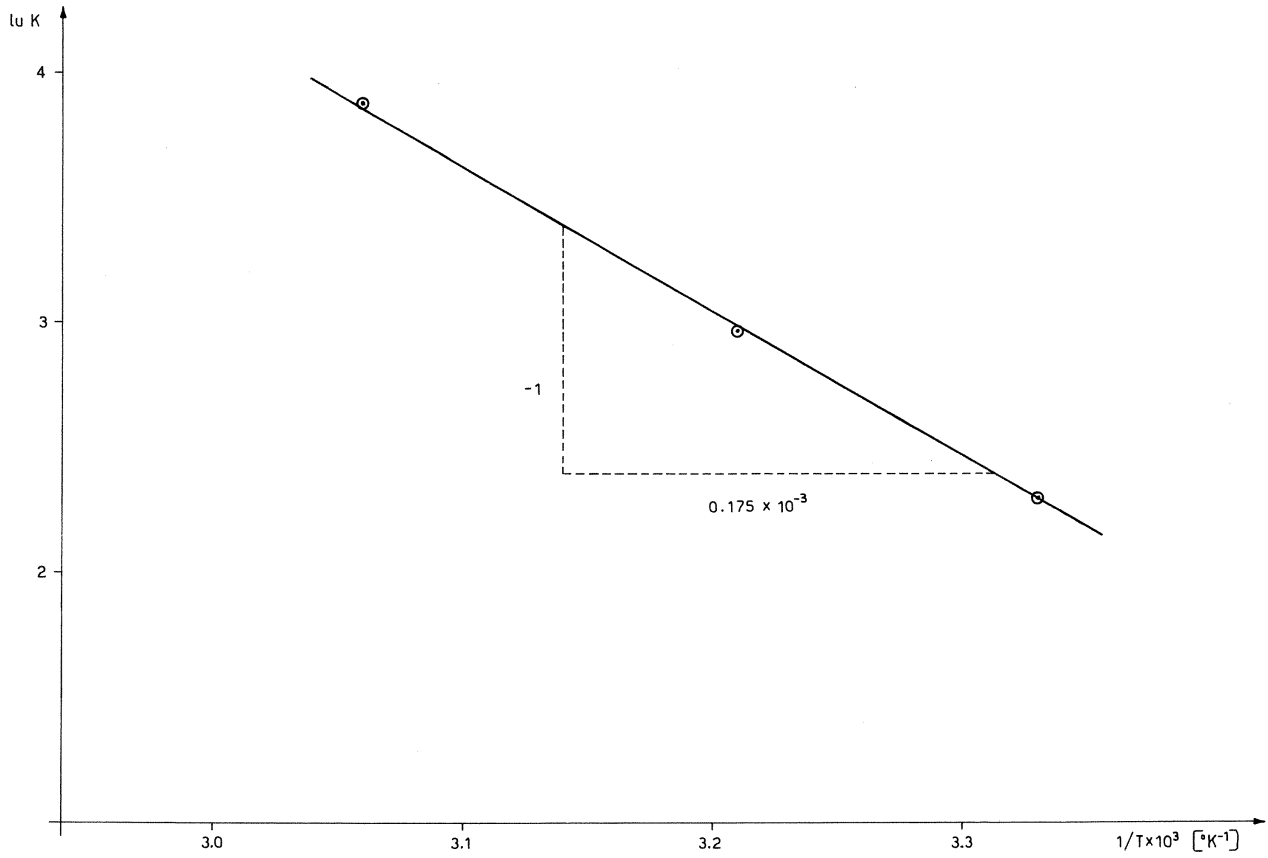


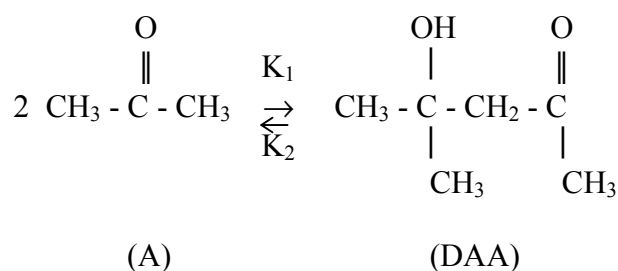
Fig. 13

*Fig. 14*

6.2 REACCIÓN DE EQUILIBRIO (CONDENSACIÓN ALDÓLICA) DE LA ACETONA Y DISOCIACIÓN DEL DIACETONA ALCOHOL

6.2.1 Parte teórica

La reacción se puede representar de la manera siguiente:



El disolvente puede ser agua; la reacción se verifica sólo con catálisis básica (KOH o NaOH).

La constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[DAA]}{[A]^2} \quad (1)$$

El estudio cinético demostró que las velocidades de reacción se pueden escribir de la manera siguiente:

- velocidades de formación del aldol: $r_1 = K_1 [\text{OH}^-] [A]^2$ (2)
- velocidades de disociación del aldol: $r_2 = K_2 [\text{OH}^-] [DAA]$ (3)

Nos proponemos ahora obtener una ecuación de la velocidad global en caso de:

- I) al principio esté presente sólo A
- II) al principio esté presente sólo DAA

Naturalmente el catalizador básico deberá estar siempre presente, de lo contrario la velocidad será nula.

En el caso I), la velocidad es: $r_F = r_1 - r_2$ (4)

En el caso II), la velocidad es: $r_D = r_2 - r_1$ (5)

Observamos que para r_F y r_D iguales a cero se tiene, respectivamente:

$$K_1 [A]^2_{eq} - K_2 [DAA]_{eq} = 0 \quad (6)$$

$$K_2 [DAA]_{eq} - K_1 [A]^2_{eq} = 0 \quad (7)$$

de donde se extrapola:

$$[\text{DAA}]_{\text{eq}} / [\text{A}]^2_{\text{eq}} = K_1 / K_2 = K_{\text{eq}} \quad (8)$$

En la literatura técnica se hallaron los datos siguientes:

- $\Delta H (0^\circ\text{C}) = -7800$ calorías/g-mol de DAA
- $K_{\text{eq}} (25^\circ\text{C}) = 0,039$ litros/g-mol (disolvente H_2O)
- $K_2 = 1,31 \times 10^{11} \exp(-9070/T)$ litros/g-mol/seg

Los datos son suficientes como para prever la velocidad de reacción en un intervalo de temperatura más bien restringido (digamos $0-50^\circ\text{C}$ donde se pueda suponer ΔH constante).

Resulta útil expresar la constante de equilibrio en función de la temperatura si se opera a temperaturas diferentes de 25°C .

$$K_{\text{eq}}(T) = 0,039 \exp\left(-3925 \times \frac{T - 298}{298 T^\circ\text{K}}\right) \quad (9)$$

Calculemos ahora r_F y r_D con las siguientes condiciones iniciales:

Para r_F : $C^\circ_A = 1, \quad C^\circ_{\text{DAA}} = 0, \quad C^\circ_{\text{OH}} = 0,1$

Para r_D : $C^\circ_A = 0, \quad C^\circ_{\text{DAA}} = 0,1, \quad C^\circ_{\text{OH}} = 0,1$

Utilicemos la conversión X definida respectivamente:

- en el primer caso (r_F) $X_A = (C^\circ_A - C_A) / C^\circ_A$

por lo que: $C_A = C^\circ_A(1 - X_A) = (1 - X_A)$
 $C_{\text{DAA}} = C^\circ_A X_A / 2 = 0,5 X_A$

- en el segundo caso (r_D) $X_{\text{DAA}} = (C^\circ_{\text{DAA}} - C_{\text{DAA}}) / C^\circ_{\text{DAA}}$

por lo que: $C_{\text{DAA}} = C^\circ_{\text{DAA}}(1 - X_{\text{DAA}}) = 0,1 (1 - X_{\text{DAA}})$
 $C_A = 2 C^\circ_{\text{DAA}} X_{\text{DAA}} = 0,2 X_{\text{DAA}}$

Utilizando las ecuaciones (2), (3), (4), (5) y (8):

$$r_F = K_2 K_{\text{eq}} [\text{OH}^-] [\text{A}]^2 - K_2 [\text{OH}^-] [\text{DAA}] \quad (10)$$

$$r_D = K_2 [\text{OH}^-] [\text{DAA}] - K_2 K_{\text{eq}} [\text{OH}^-] [\text{A}]^2 \quad (11)$$

Introduciendo los valores numéricos para $T = 25^{\circ}\text{C}$ y utilizando las ecuaciones de las concentraciones en función de X_A y X_{DAA} antes vistas:

$$r_F = 3,09 \times 10^{-5} X_A^2 - 45,8 \times 10^{-5} + 3,09 \times 10^{-5} \quad (12)$$

$$r_D = 1,236 \times 10^{-5} X_{DAA}^2 + 79,2 \times 10^{-5} X_{DAA} - 79,2 \times 10^{-5} \quad (13)$$

$$\text{para } r_F = 0 \quad X_A = X_{A,eq} = 0,068$$

$$\text{para } r_D = 0 \quad X_{DAA} = X_{DAA,eq} = 0,932$$

Obsérvese que $X_{A,eq}$ y $X_{DAA,eq}$ dependen de C_A^o y C_{DAA}^o respectivamente.

En efecto, resulta fácil derivar las ecuaciones:

$$\frac{X_{A,eq}}{2C_A^o (1 - X_{A,eq})^2} = Keq = \frac{1 - X_{DAA,eq}}{4C_{DAA}^o X_{DAA,eq}^2} \quad (14) \text{ y } (15)$$

Hallemos ahora $C_A(t)$ y $C_{DAA}(t)$ integrando las ecuaciones de las velocidades:

$$r_F = \frac{-dC_A}{dt} = C_A^o \frac{dX_A}{dt} \quad (16)$$

$$r_D = \frac{-dC_{DAA}}{dt} = C_{DAA}^o \frac{dX_{DAA}}{dt} \quad (17)$$

Combinando las ecuaciones (12) y (13) con las (16) y (17), se obtiene:

$$\frac{dX_A}{dt} = 3,09 \times 10^{-5} (X_A - 14,75) (X_A - 0,068) \quad (18)$$

$X_{A1} = 14,75$ e $X_{A2} = 0,068$ son las raíces de la ecuación de segundo grado (12).

$$\frac{dX_{DAA}}{dt} = 1,236 \times 10^{-5} (X_{DAA} + 65,06) (X_{DAA} - 0,9848) \quad (19)$$

$X_{DAA1} = -65,06$ e $X_{DAA2} = 0,9848$ son las raíces de la ecuación de segundo grado (13).

Las ecuaciones (18) y (19) se pueden integrar fácilmente separando las variables; solamente será necesario hallar la siguiente integral:

$$\int_0^x \frac{dx}{(x-x_1)(x-x_2)}$$

La integración resulta fácil poniendo:

$$\frac{1}{(x-x_1)(x-x_2)} = \frac{A}{(x-x_1)} + \frac{B}{(x-x_2)} = \frac{A(x-x_2) + B(x-x_1)}{(x-x_1)(x-x_2)}$$

De la comparación se obtiene:

$$A+B = 0$$

$$Ax_2 + Bx_1 = -1$$

De la cual resulta:

$$A = \frac{1}{x_1 - x_2}$$

$$B = \frac{1}{x_2 - x_1}$$

La integral hallada resultará entonces:

$$\frac{1}{x_1 - x_2} \ln \frac{x-x_1}{-x_1} + \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \frac{x-x_2}{-x_2} = \tag{20}$$

$$\frac{1}{x_1 - x_2} \ln \left(\frac{x-x_1}{x-x_2} \cdot \frac{-x_2}{-x_1} \right)$$

Utilizando el resultado de la ecuación (20) $x_1(t)$ y $X_{DAA}(t)$ resultan respectivamente:

$$t = 2204 \ln \left(\frac{X_A - 14,75}{X_A - 0,068} \cdot \frac{-0,068}{-14,75} \right) \tag{21}$$

$$t = 1225 \ln \left(\frac{X_{DAA} + 65,06}{X_{DAA} + 0,9848} \cdot \frac{-0,9848}{65,06} \right) \tag{22}$$

Las ecuaciones (21) y (22) permiten obtener la tabla siguiente:

X_A	t, seg	t, min	X_{DAA}	t, seg	t, min
0,01	349	5,8	0,1	133	2,2
0,02	764	12,7	0,2	282	4,7
0,04	1948	32,5	0,4	875	14,6
0,06	4705	78,4	0,8	2064	34
0,065	6865	114,4	0,93	3555	59

6.2.2 Parte práctica

Preparación

El diacetona alcohol se puede comprar o preparar utilizando un extractor tipo Soxhlet (véase fig. 15).

La acetona contenida en el balón se calienta hasta su ebullición y se condensa en el refrigerante; el condensado refluye en el balón a través de un dedal poroso lleno de hidróxido de bario.

La condensación aldólica se verifica en presencia de la base y forma una pequeña cantidad de diacetona alcohol. Éste último hierve a una temperatura superior a la de la acetona y, tras haber descendido del dedal poroso del balón, permanece inalterado e incapaz, en ausencia de catalizador básico, de volver a formar la acetona; por tanto, poco a poco toda la acetona se transforma en el producto de condensación.

Conviene verificar de vez en cuando si existen arrastres de $Ba(OH)_2$ en la caldera, en cuyo caso se deberá neutralizar.

Análisis

En la fig. 15 se muestra el cromatograma con las condiciones cromatográficas y la fase estacionaria utilizada.

Como se puede apreciar, la gas-cromatografía permite un análisis óptimo del producto.

Cinéticas

Se diluye en el agua la cantidad de catalizador (NaOH) requerida para obtener la concentración deseada.

En el tiempo cero, bajo una perfecta agitación, se introduce la acetona o el diacetona alcohol en las cantidades previstas.

Se toman algunas muestras en los tiempos establecidos y luego se introducen rápidamente en una disolución ácida, de manera de neutralizar la sosa y por tanto bloquear la reacción.

Las muestras se deberán analizar con la gas-cromatografía; se analizará por tanto la curva $C(t)$ y se observará si cumple con la ley experimental indicada a continuación.

En la fig. 16 se muestra una parte del espectro de RI de la acetona:

- rastro delgado \Rightarrow acetona
- rastro grueso \Rightarrow acetona reaccionada

Como se aprecia en la zona del “alargamiento” del OH aparece una banda nueva; esta banda podría utilizarse para determinaciones cuantitativas.

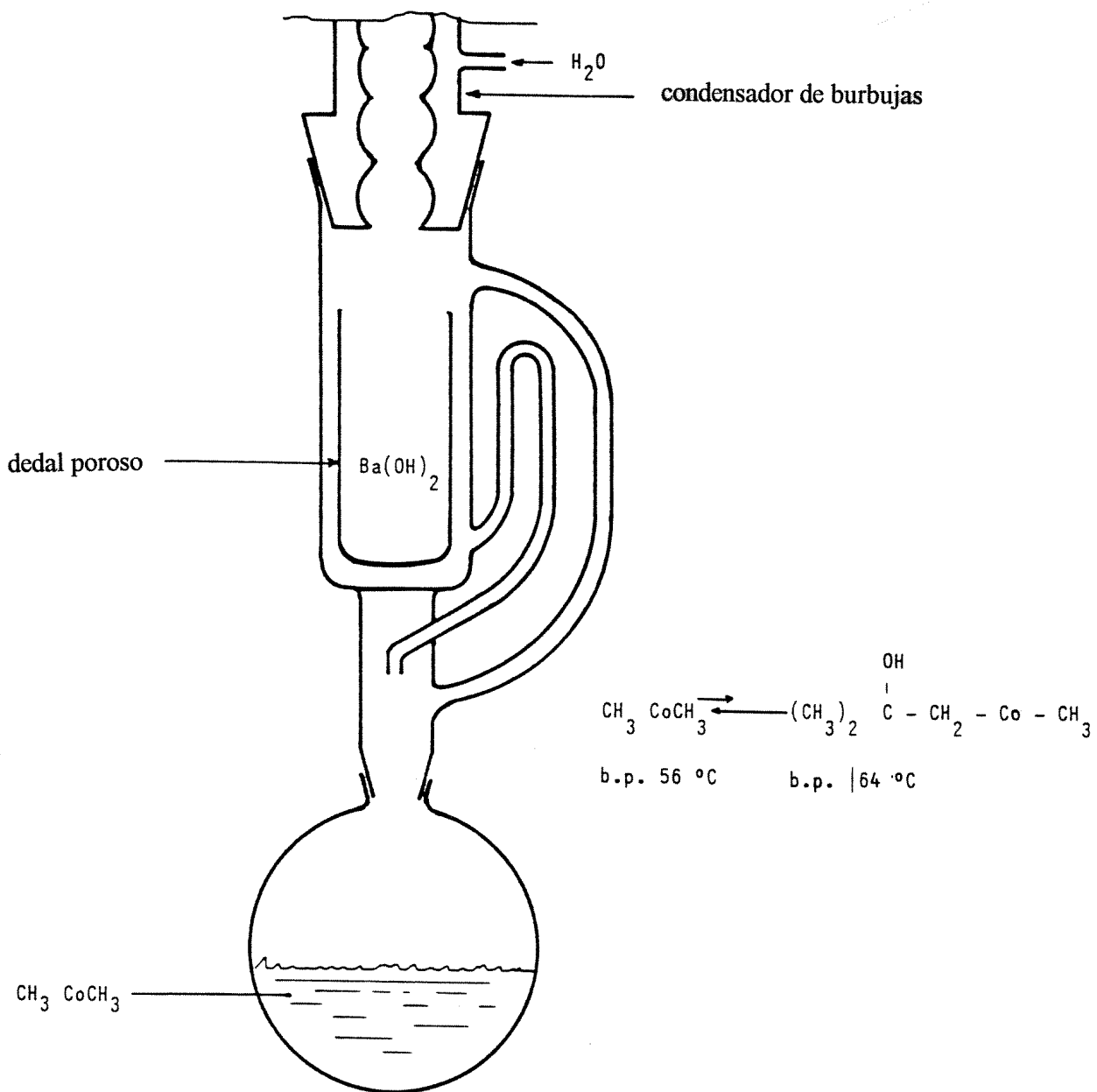


Fig. 15

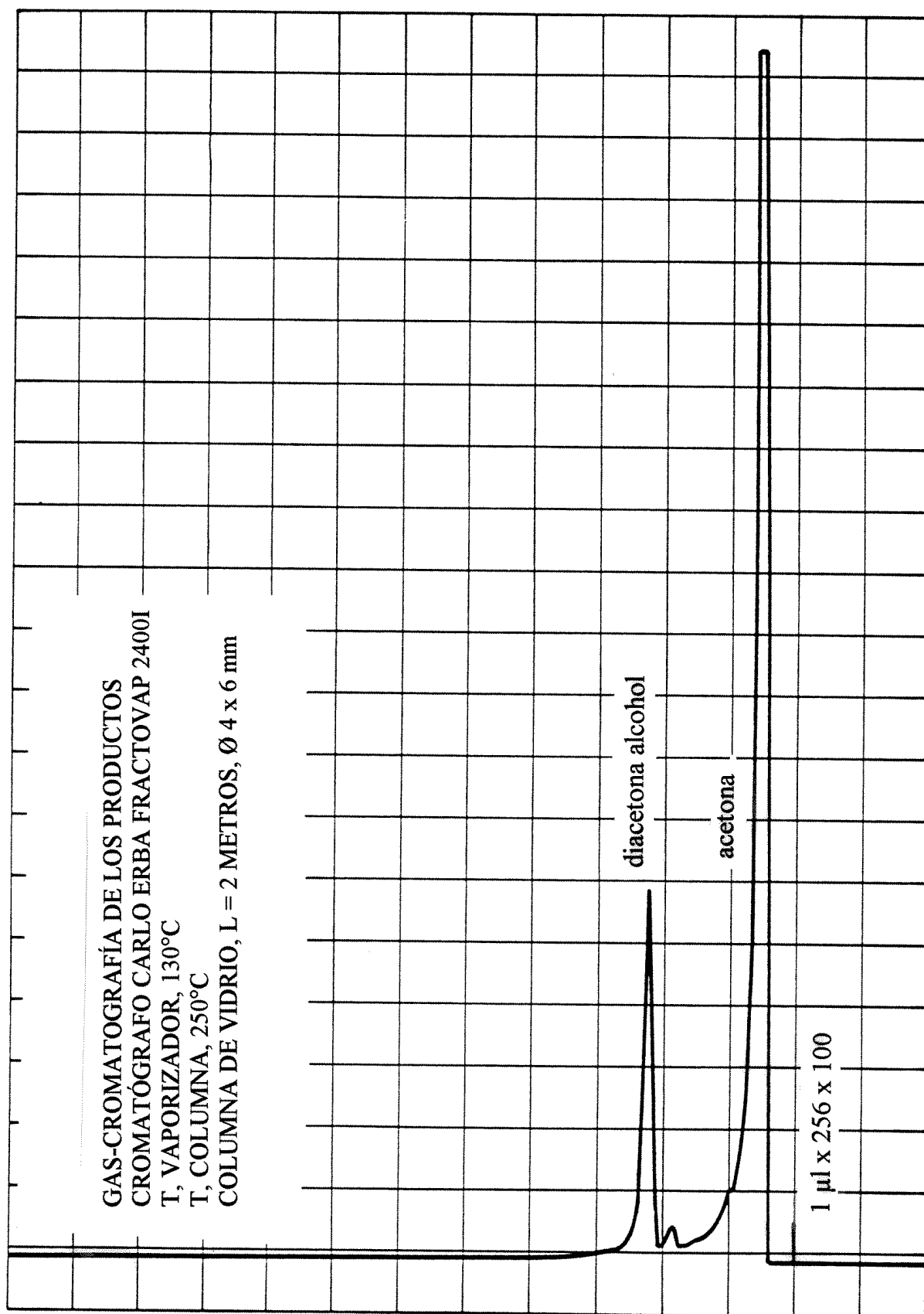
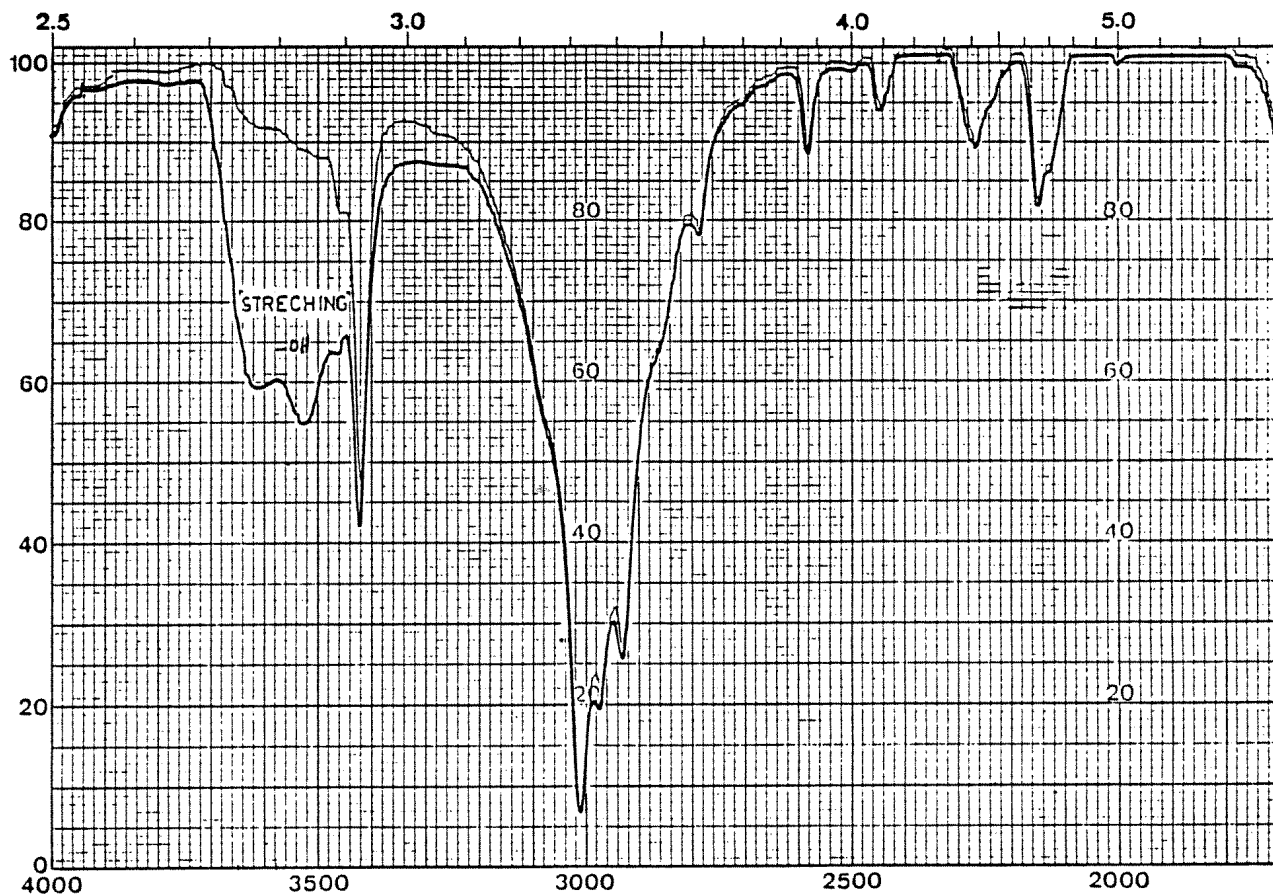


Fig. 16 - Gas-cromatografía



$(\text{CH}_3)_2\text{Co}$ t.c. - trazo delgado

$(\text{CH}_3)_2\text{Co}$ reaccionado - trazo grueso

DISOLVENTE: Acetona

CONCENTRACIÓN: t.c.

LONGITUD Cámara: Kbr 0,05 mm

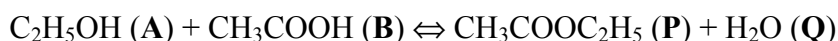
Fig. 17 - Espectro de RI

7. EJERCICIOS PROPUESTOS

7.1 PREPARACIÓN DEL ACETATO DE ETILO

La reacción se verifica en la masa, sin disolvente, entre ácido acético y etanol, en fase líquida y en condición isoterma (75°C).

La reacción es de equilibrio y procede según el esquema siguiente:



Pesos moleculares: 46 60 88 18

La velocidad de reacción tiene la ecuación siguiente:

$$r_A \left(\frac{\text{Kg} - \text{moles}}{\text{m}^3 \times \text{s}} \right) = -k[\text{A}][\text{B}] + \frac{k}{K_{eq}} [\text{P}][\text{Q}] \quad (1)$$

Termorregular el reactor a 75°C.

$$k = 7,93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg-moles/s}$$

$$K_{eq} = 2,93 = 2,93.$$

La alimentación está constituida sólo por ácido acético y etanol; además, se fija la razón molar entre los dos reaccionantes en el valor 1, o sea pongamos $[\text{A}]_{\text{IN}} / [\text{B}]_{\text{IN}} = 1$

La alimentación total de 2 kg resulta por tanto constituida por:

0,868 kg/h de etanol y 1,132 kg de ácido acético (véase fig. 18).

La densidad de dicha mezcla a 75°C es de $\cong 1 \text{ kg/dm}^3$.

Tiempo minutos	CH ₃ COOH % en peso
0	53,5
10	36,4
20	28,3
30	26,2
60	23,6
120	23,4
240	23,3

Fig. 18

La figura 19 muestra gráficamente la conversión X_A en función de τ (min):

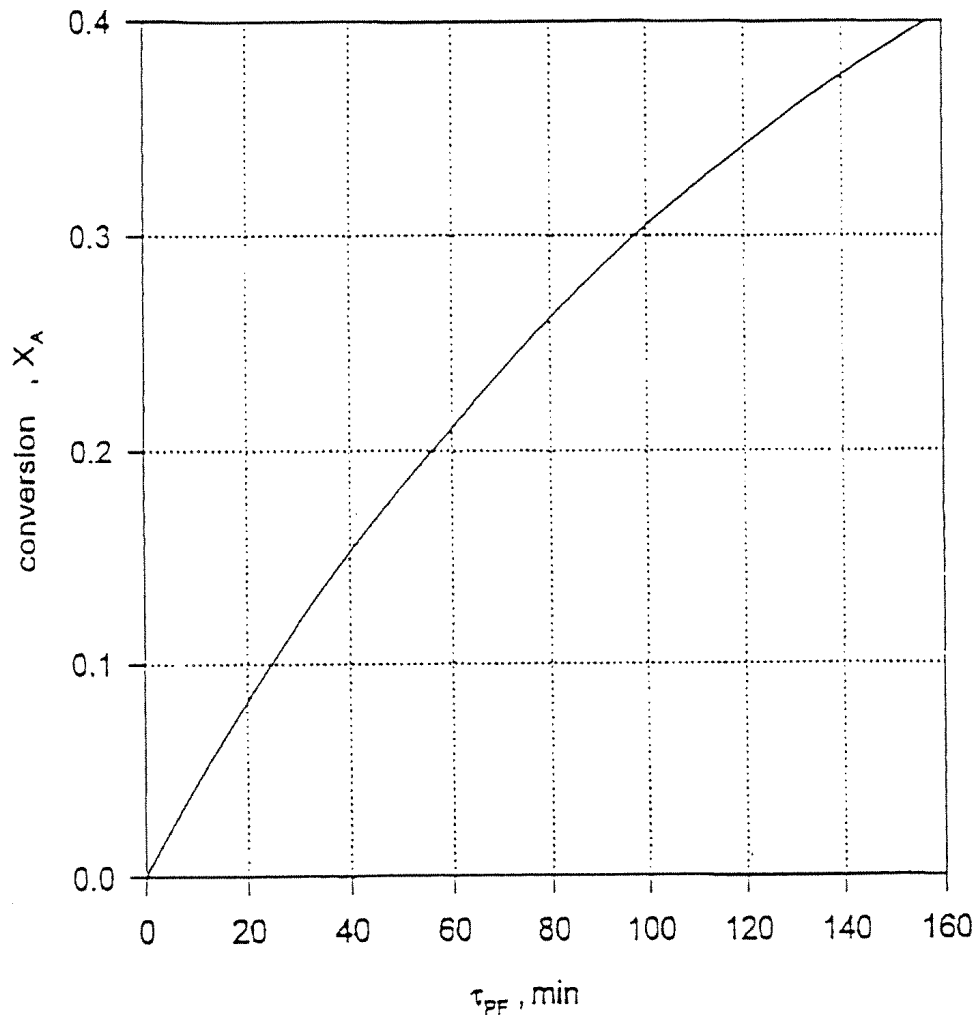
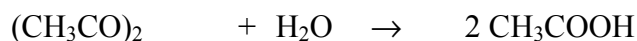


Fig. 19 - Condiciones operatorias: $T = 75^\circ\text{C}$; peso etanol: 43,4%; Ác. Acético: 56,6%

7.2 TRANSFORMACIÓN DEL ANHÍDRIDO ACÉTICO EN ÁCIDO ACÉTICO

La cinética de reacción se sigue a través de la medida de la conductividad:

- introducir en el reactor 2,5 litros de agua destilada;
- agitar y aumentar la temperatura (por ejemplo 50°C);
- pesar 255 gramos de anhídrido acético;
- verter el anhídrido acético en el reactor y seguir la cinética de reacción midiendo la conductividad.



pesos moleculares: 102 18 60

disolvente: H₂O

a 25°C $d[A]/dt = K[A]$

Velocidad de reacción de 1° orden

$$[A] = M/l$$

$$K = 2,5 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 0,693/K = 277 \text{ seg}$$

$$[A] = [A_0] \exp(kt)$$

$$l_{\text{H}^+} 350$$

$$l_{\text{CH}_3\text{COO}^-} 40$$

$$[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.813 \times 10^{-5}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_t = 2 \{ [A_0] - [A] \} = 2 [A_0] \{ 1 - \exp(-kt) \}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_t^2 \alpha^2 / [\text{CH}_3\text{COOH}]_t (1 - \alpha) = 1.813 \times 10^{-5}$$

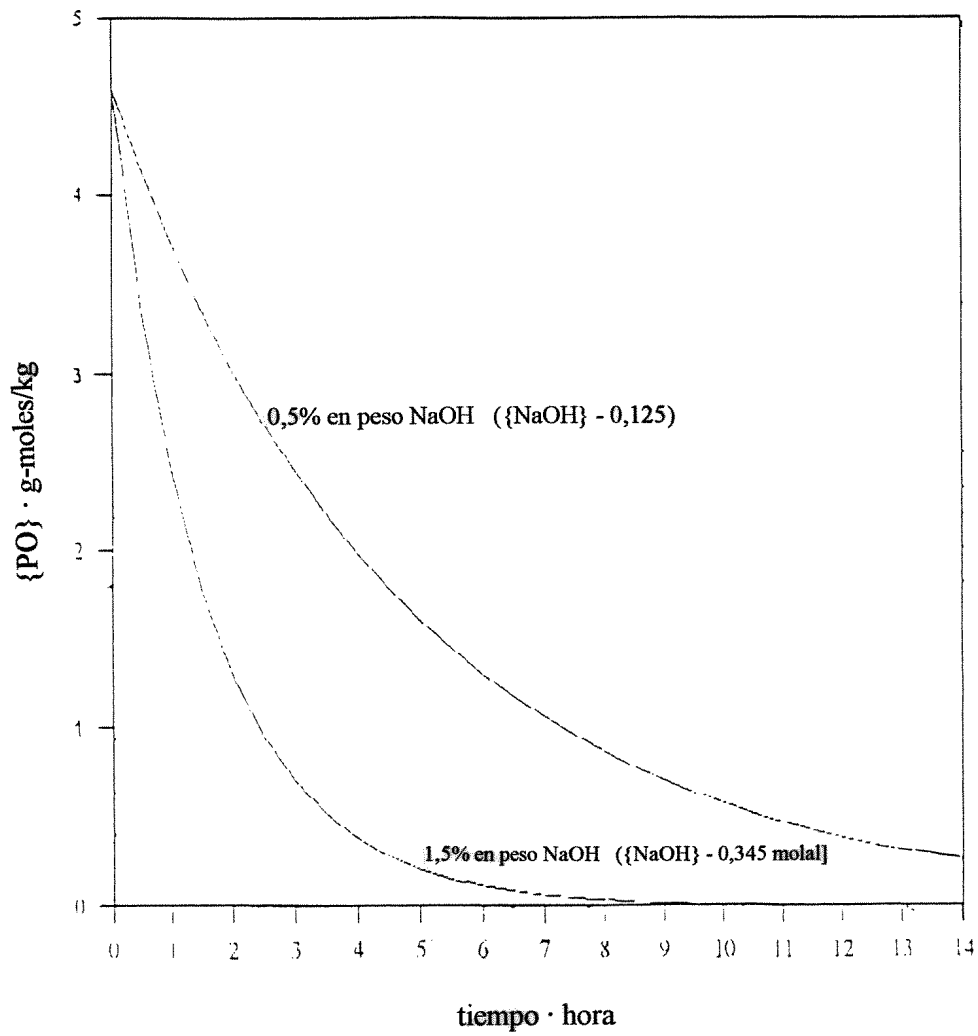
$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_t \alpha^2 + 1.813 \times 10^{-5} \alpha - 1.813 \times 10^{-5} = 0$$

$$K = \Sigma K_i = 10^{-3} \Sigma c_i (Z_i) l_i = 10^{-3} (350 + 40) [\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})_t] \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$$

$$\alpha = 0.00425$$

$$K = 10^{-3} \times 390 \times 0.00425 = 0.001657 \quad [\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$$

$$= 1657 \text{ mS.}$$

*Fig. 20*

7.3 HIDROLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE ETILO EN UN REACTOR CSTR

- Producir una curva de calibración conversión vs. conductividad, utilizando los siguientes puntos: para $X = 0$ usar NaOH 0.05 M, para $X = 0.5$ usar NaOH 0.025 M y acetato de sodio 0.025 M, para $X = 1$ usar acetato de sodio 0.05 M
- Determinar el volumen del reactor llenándolo con agua y vaciando el contenido en un cilindro graduado
- Llenar los tanque D1 y D2 con los reactivos (Acetato de etilo 0.1 M y NaOH 0.1 M)
- Poner en marcha las bombas G1, G2 y regular el caudal de la misma
- Una vez que el reactor esté lleno, esperar que la conductividad sea constante en el tiempo y obtener la conversión
- Repetir el experimento a temperatura constante y caudales diferentes
- Repetir el experimento a caudales diferentes y temperatura constante
- Si es necesario, neutralizar el producto en la salida utilizando la bomba G3

Se reportan a continuación algunos datos experimentales:

mS/cm	X = 0	X = 0.5	X = 1
		11.0	7.3
Equacion de la recta de calibracion	$X = -0.1331 \times C + 1.4808$ X = conversion, C = conductividad mS/cm		

G1 (NaOH 0.1 M)	G2 (Acetato de etilo 0.1 M)	Conductividad (mS/cm)
2 l/h	2 l/h	4.57
4 l/h	4 l/h	5.51
8 l/h	8 l/h	6.85

8. NORMAS DE SEGURIDAD

- Antes de realizar cualquier operación de mantenimiento, desconectar la planta de la red eléctrica.
- La utilización de la planta implica el uso de reactivos químicos, por lo tanto deben seguirse todas las normas de seguridad relativas a los laboratorios químicos y a la manipulación de reactivos químicos. En particular, durante las pruebas con la planta, se aconseja utilizar guantes y gafas de protección, así como la bata de laboratorio.