

**CINETICA DE REACCIONES QUÍMICAS Y DISEÑO
DE REACTORES**

Trabajo práctico N° 6:

**Comportamiento de un reactor
discontinuo y uno de mezcla
completa.**

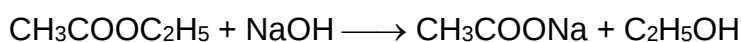


Objetivos

Estudiar el comportamiento de un reactor continuo de mezcla completa en los estados transientes originados durante la puesta en marcha (etapa de llenado y posterior estabilización) y por el cambio del volumen del reactor. Comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los resultantes de una simulación numérica. Estudiar también el comportamiento de un reactor discontinuo y comparar los resultados con los obtenidos en mezcla completa.

Introducción

La reacción utilizada para el estudio es la hidrólisis alcalina del etanoato de etilo:



(A) (B) (C) (D)

En solución acuosa diluída, esta reacción puede considerarse irreversible y la velocidad de reacción responde a la ley cinética:

$$r_A = k C_A C_B$$

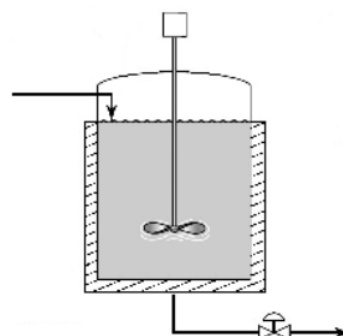
Esta reacción ha sido sumamente estudiada, y se ha encontrado la siguiente expresión para la constante cinética k :

$$k = 3,38 \times 10^7 \times e^{-5817/T}$$

$$[k] = \text{L/mol s} \qquad [T] = \text{K}$$

Reactor discontinuo

Reactor discontinuo es la expresión genérica para cualquier tipo de contenedor utilizado en procesos industriales. Estos reactores son utilizados para una gama de operaciones de procesos, tales como disolución de sólidos, mezclado de productos, reacciones químicas, destilación discontinua, cristalización, extracción líquido-líquido y polimerización. En algunos casos, no se refiere a estos recipientes como reactores, sino por



algún nombre que denota el rol que desempeñan (como cristalizador, o biorreactor).

Un reactor discontinuo típico consiste en un tanque de almacenamiento con un agitador y un sistema integral de calentado/enfriado.

En este tipo de reactores se colocan los reactivos de una vez y se los pone a reaccionar con la agitación y temperatura deseada, al igual que el volumen y el tiempo de reacción. En un proceso industrial uno puede diseñar el reactor, y para ello existen ecuaciones de diseño que ayudan a resolver esta cuestión.

Las mismas se detallan a continuación:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$ Concentración de A final luego de la conversión X_A

C_{A0} : Concentración de A inicial

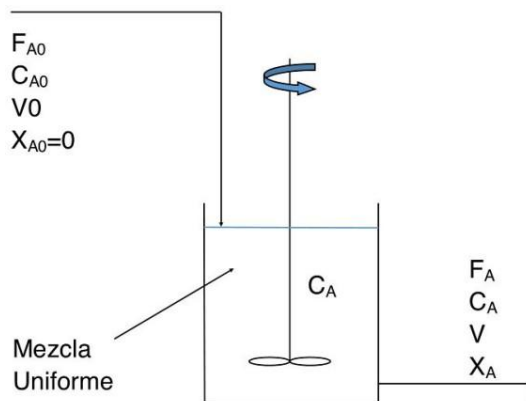
X_A : Conversión de A

r_A : Ley cinética de la reacción estudiada

t : Tiempo de la reacción

Reactor continuo de mezcla completa

Un reactor de estas características está compuesto de un flujo de entrada de reactivos igual al flujo de salida de los productos. La composición a la salida del reactor es igual a la composición dentro del reactor. La conversión de reactivos a productos se verá influenciada por los caudales de alimentación y salida, como así también del volumen del reactor. Para este tipo de reactores también existen ecuaciones de diseño las cuales se detallan a continuación:



$$\tau = \frac{CA_0 * X_A}{-r_A} = \frac{CA_0 - C_A}{-r_A} = \frac{CA_0 * V}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0}$$

T: Tiempo de carga del reactor

C_{A0}: Concentración inicial del reactivo A

X_A: Conversión del reactivo A

C_A: Concentración final del reactivo A con una conversión X_A

F_{A0}: Caudal molar del reactivo A

r_A: Ley cinética de la reacción estudiada

V: Volumen del reactor

v₀: caudal volumétrico de alimentación

La expresión general del balance de masa para un reactor tanque continuo en estado transiente es:

$$dn_j/d\theta = F_{j0} - F_j - v_j V \quad (1)$$

Durante la puesta en marcha del reactor, estando el mismo inicialmente vacío, pueden distinguirse dos etapas:

a) Llenado del reactor (volumen variable).

En este caso la ecuación (1) se reduce a:

$$dn_A/d\theta = F_{A0} - (k n_A n_B/V) \quad (2)$$

para el componente A, cumpliéndose además las relaciones:

$$V = F_{v0} \theta \quad (3)$$

$$F_{A0} \theta - n_A = F_{B0} \theta - n_B \quad (4)$$

Las condiciones de contorno correspondientes para el instante inicial ($\theta = 0$) son:

$$V = 0 ; n_A = n_B = 0 ; C_A = C_{A0} ; C_B = C_{B0} ; dn_A/d\theta = F_{A0}$$

b) Estabilización a volumen constante.

Al cabo de un tiempo $\theta_{\text{llenado}} = V_R/F_{V0}$, el reactor estará lleno y comenzará la salida de productos. A partir de este momento, la expresión (1) se reducirá a:

$$dC_A/d\theta = (F_{V0}/V_R) (C_{A0} - C_A) - k C_A C_B \quad (5)$$

para el componente A. En este caso no existe una relación directa explícita entre C_A y C_B , y por lo tanto es necesario plantear el balance para el componente B:

$$dC_B/d\theta = (F_{V0}/V_R) (C_{B0} - C_B) - k C_A C_B \quad (6)$$

Las condiciones de contorno para (5) y (6), para el inicio de esta etapa ($\theta = \theta_{\text{llenado}}$) son:

$$C_A = C_{A,\text{llenado}}$$

$$C_B = C_{B,\text{llenado}}$$

La forma de (5) y (6) permite prever que el estado estacionario ($dC_A/d\theta = dC_B/d\theta = 0$) se alcanzará solamente a tiempo infinito. No obstante, desde un punto de vista práctico, llega un momento en que no es posible detectar experimentalmente variaciones en las concentraciones de salida con el tiempo. Por otra parte, si estando el reactor en estado “estacionario”, se modifica instantáneamente el valor de alguna variable operativa (por ejemplo, el caudal de alimentación), se producirá un nuevo estado transiente durante el cual las concentraciones de salida del reactor evolucionarán hacia otro estado de régimen correspondiente al nuevo valor de la variable. En este caso, dado que el volumen de la mezcla reaccionante permanece constante, son válidas nuevamente las ecuaciones (5) y (6), con las nuevas condiciones de contorno y valores de los parámetros. La integración tanto de la ecuación diferencial (2) como la de (5) y (6) puede efectuarse por cualquier método numérico adecuado (incrementos finitos, Euler, Runge-Kutta, etc.), pudiéndose obtener mediante la misma las evoluciones temporales de C_A y C_B .

Metodología

Reactivos y materiales:

Soluciones de NaOH y $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Termómetro

Cronómetro

Conductímetro

Agitador magnético

Técnica:

- 1) Realizar una curva de calibración para el reactivo NaOH con soluciones del mismo de concentraciones: 0,0025 M ; 0,005 M ; 0,01 M ; 0,02 M ; 0,03 M ; 0,04 M ; 0,05 M ; 0,08 M ; 0,1 M midiendo la conductividad de cada una y graficando Conductividad vs. Concentración. De esta manera podremos relacionar los valores de conductividad con los valores de concentración.
- 2) **Armado del reactor discontinuo o batch:**
 - a) Preparar 100 mL de solución de NaOH 0,03 M y 100 mL de solución de acetato de etilo 0,03 M
 - b) En un vaso de precipitados de $V = 250$ mL colocar los dos reactivos de una vez, quedando de esta manera un $V_{\text{reactor}} = 200$ mL, y comenzar a agitar.
 - c) Colocar el conductímetro dentro de la mezcla y con ayuda de un cronómetro registrar el valor de conductividad cada 2 minutos. (el primer valor de conductividad corresponderá a C_{A0})
 - d) Dejar reaccionar durante 70 min. (en este punto tendremos el valor de conductividad perteneciente a C_A)
- 3) **Armado del reactor continuo de mezcla completa:**
 - a) Preparar 2 L de solución de NaOH 0,03 M y 2 L de solución de acetato de etilo 0,03 M.
 - b) Con ayuda de una bomba peristáltica de doble alimentación, se empezará a llenar el reactor (Erlenmeyer de $V = 2\text{L}$) con un reactivo en

cada entrada a un flujo de 20 mL cada 1 min y 24 segundos. (este flujo se obtiene seteando la bomba en la posición 65 %). De esta manera tendremos un llenado de 40 mL cada 1'24". A los 2 minutos de llenado activar la agitación del reactor.

- c) Cuando el reactor alcance un volumen de 2 L (previamente marcado), colocar la salida con ayuda de una segunda bomba peristáltica de simple alimentación seteada en la posición 45, lo cual supone un flujo de 40 mL cada 1'24" (igualando el caudal de entrada). El llenado debería producirse a los 70 min.
- d) En este momento, registrar el valor de conductividad en el interior del reactor y a la salida del mismo. Dejar el sistema funcionando por 15 minutos verificando que ambos valores sean iguales.
- e) Repetir los ítems *b*, *c* y *d* pero utilizando un reactor de volumen de 1 L.
- f) Repetir el ítem *e* pero modificando los flujos a la mitad.

Cuestiones a resolver

- Obtener mediante las ecuaciones de diseño la conversión X_A para el reactor discontinuo y para las 3 experiencias de reactor de mezcla completa.
- Con dichos valores de conversión comparar la eficiencia entre el reactor discontinuo y el de mezcla completa (usar para este reactor la primera experiencia: ítems *b*, *c* y *d*).
- Obtener una conclusión de cómo la modificación de volumen y caudal en el reactor continuo afecta la conversión X_A .