

**Reactor discontinuo.
Cálculos cinéticos para
el diseño de reactores
industriales**

Objetivos de la práctica

- Realizar el seguimiento experimental de la conversión de una reacción química con el tiempo.
- Utilizar la ecuación de diseño de un reactor discontinuo para obtener el modelo cinético de la reacción, así como sus parámetros.
- Predecir el comportamiento de reactores industriales continuos a partir de los datos de laboratorio.

Fundamento teórico

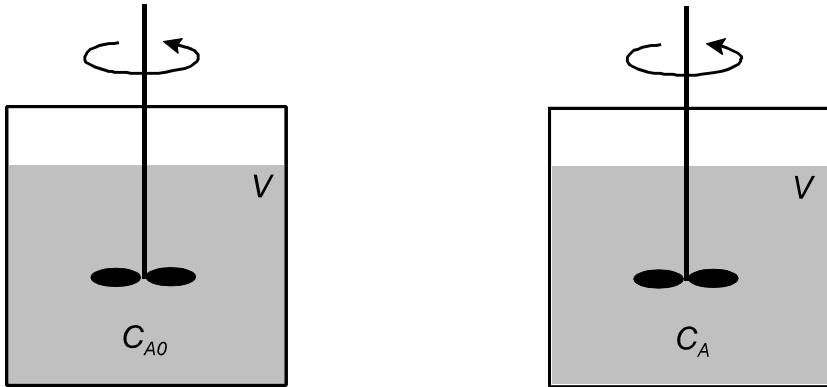
El diseño de un reactor químico implica esencialmente el cálculo de su volumen para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones de operación establecidas. El aspecto más importante en el diseño es la información necesaria sobre el sistema de reacción, con consideraciones tales como las fases presentes, el régimen térmico o el grado de mezcla, pero entre las que destaca el **modo de operación**.

El modo de operación permite clasificar los reactores como discontinuos o continuos. Los reactores **discontinuos** o “por cargas” (“*batch*”) operan según una secuencia de carga de reactivos, reacción química y descarga de productos; funcionan en régimen no estacionario y son muy sencillos de manejar. Los reactores **continuos** se utilizan para operaciones a gran escala, operan en estado estacionario y se agrupan en dos tipos básicos que se corresponden con los dos modelos de flujo relacionados con los dos grados de mezcla entre los distintos componentes: si la mezcla es completa en el interior del reactor se habla del modelo de “mezcla perfecta”, que se produce en el “**reactor tipo tanque agitado**”; si no hay mezcla en absoluto en el interior del reactor se habla del modelo de “flujo en pistón”, que se produce en el “**reactor tubular**”.

Para obtener la ecuación de diseño del reactor químico, es decir, la relación entre la velocidad de producción y la composición de los productos y la velocidad de la reacción química se utilizan los balances de materia, que se aplican, cuando se opera en una sola fase (reacciones homogéneas) a cada uno de los tres tipos de reactores básicos que se utilizan como modelos: discontinuo, tipo tanque agitado y tubular.

A continuación se presentan de forma esquemática para cada uno de dichos modelos, sus correspondientes balances de materia, esquemas de funcionamiento y ecuaciones de diseño, en la que $-r_A$ es la velocidad de reacción y x_A es la conversión, definida como:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

Reactor discontinuo
$G = A$
$G = - (-r_A) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] \cdot V [\text{m}^3]$ $A = \frac{dN_A}{dt} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$
 <p style="text-align: center;">$t = 0$ $\xrightarrow{\text{tiempo de reacción}}$ t</p>
$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

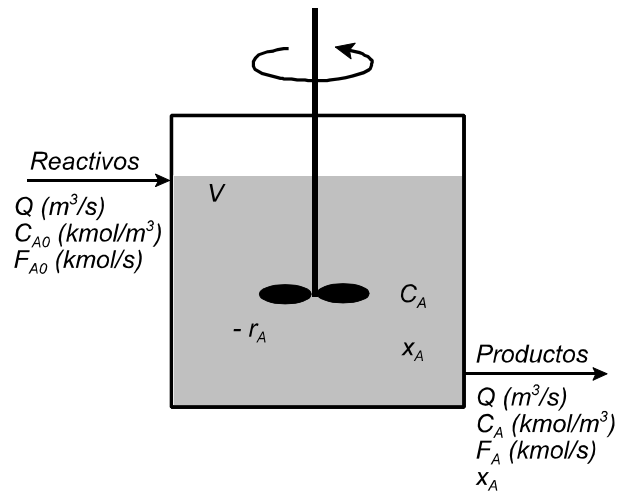
Reactor tipo tanque agitado

$$E + G = S$$

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_{A0} \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_{A0} \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V [m^3]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

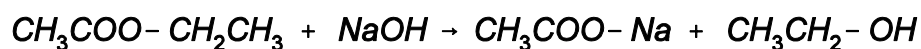


$$V = Q C_{A0} \frac{x_A}{(-r_A)}$$

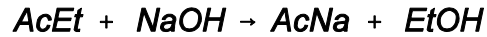
Reactor tubular
$E + G = S$
$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$ $G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV [m^3]$ $S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot (C_A + dC_A) \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = (F_A + dF_A) \left[\frac{kmol}{s} \right]$
$V = Q C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)}$

Obsérvese que en todas las ecuaciones de diseño aparece la velocidad de reacción, lo que implica el conocimiento de ésta para su resolución. Por otro lado, la operación del reactor discontinuo es la más simple, por lo que suele usarse este reactor y su ecuación de diseño para determinar la velocidad de reacción, que posteriormente se utilizara en el diseño de los sistemas continuos correspondientes.

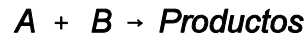
La reacción que será sometida a estudio cinético es la saponificación del acetato de etilo, que se considerará irreversible:



Para simplificar la nomenclatura se considerará de la forma:



o bien, para su estudio cinético:



Se tendrá que demostrar que la velocidad de esta reacción depende de la concentración (a temperatura constante) según el siguiente modelo de ecuación cinética:

$$-r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}} \right] = k C_A C_B$$

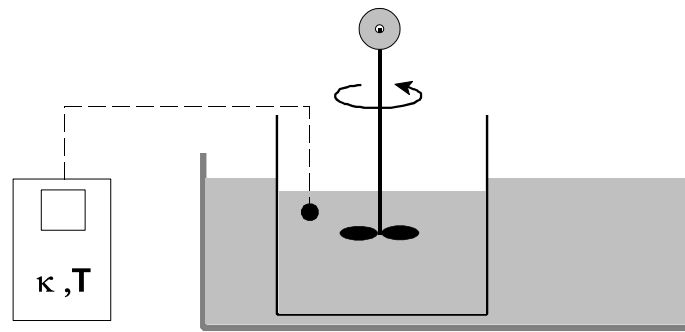
es decir, se trata de una reacción de primer orden respecto a cada uno de los reactivos, o de segundo orden global.

Para poder utilizar esta ecuación cinética habrá que obtener su coeficiente cinético, **k**, y corroborar los órdenes (exponentes de las concentraciones) indicados, lo que obliga al procedimiento experimental, para lo que se utilizará el reactor discontinuo. Además, para facilitar los cálculos se partirá de concentraciones iguales de ambos reactivos (por lo que siempre $C_A = C_B$) y se utilizará como variable la conversión, por lo que la ecuación cinética quedará de la forma:

$$-r_A = k C_{A0}^2 (1 - x_A)^2$$

Dispositivo experimental

Para realizar el estudio experimental de la reacción química se dispone de un reactor discontinuo agitado de laboratorio, que opera a temperatura constante. Dicho reactor consiste en un vaso de precipitado de 1 litro de capacidad, introducido en un baño termostático que permite controlar la temperatura. La mezcla en el reactor se consigue mediante un agitador de paletas accionado por un pequeño motor eléctrico y la conductividad se mide mediante una célula sumergida en la mezcla reaccionante y conectada a un conductímetro de sobremesa. La distribución esquemática de estos elementos se muestra en la **Figura**.



Como material auxiliar para medir las concentraciones en función del tiempo se dispone de un conductímetro y un cronómetro, así como del material necesario para la preparación de las disoluciones de los reactivos (probetas, pipetas, matraces aforados, balanza). Se trabajará con un volumen de reacción de **500 ml**, a una concentración inicial de cada uno de los reactivos de **0,05 mol/l**.

Realización práctica

La realización práctica consiste en la medida de concentraciones de la disolución que reacciona en función del tiempo. Como la obtención de la concentración se fundamenta en medidas de conductividad, se hace necesario obtener la relación entre la variable medida y la variable utilizada, es decir, será necesario calibrar el dispositivo de medida.

Calibrado del conductímetro

Se sabe que la conductividad del sistema de reacción en estudio es debida principalmente a los iones OH^- , muy superior a la de los iones Ac^- ; los productos de la reacción no son iónicos, por lo que no afecta a esta variable. Así pues, la conductividad es una medida fiable de la concentración, e irá disminuyendo con el transcurso de la reacción según una relación lineal:

$$k = a + b x_A$$

que permitirá obtener la conversión, x_A , mediante medidas de k , siempre que se conozcan los parámetros a y b de esta ecuación.

Para obtener estos parámetros puede utilizarse el propio sistema de reacción.

Si inicialmente se carga el reactor sólo con la disolución de NaOH:

$$x_A = 0 \quad k = k_o$$

mientras que, si se considera la reacción irreversible, a un tiempo suficientemente alto ($t \rightarrow \infty$), se tendrá:

$$x_A = 1 \quad k = k_\infty$$

Por tanto, la conversión puede calcularse en función de la conductividad mediante la expresión:

$$x_A = \frac{k_o - k}{k_o - k_\infty}$$

Operación

Calcular la cantidad de NaOH necesaria para obtener 500 ml de una disolución de 0,05 mol/l y pesarla. Preparar la disolución en el matraz aforado correspondiente, verterla en el reactor y esperar a que adquiera la temperatura de reacción (30°C); medir la conductividad de esta reacción. Calcular la cantidad de AcEt necesaria para obtener 500 ml de una disolución de 0,05 mol/l, pesarla y reservarla.

Cuando el sistema esté a la temperatura de régimen y convenientemente agitado, se añade el AcEt al reactor y se comienza a contar el tiempo. A partir de este momento se medirá la conductividad a intervalos de **5 s**, o mayores, cuando las variaciones sean más pequeñas. El experimento se prolongará durante una hora, o hasta que el valor de la conductividad no sufra variación durante más de 60 s.

Presentación de los resultados

1. Representar los datos experimentales frente al tiempo. Determinar a partir de la gráfica el valor de k_∞ . Establecer la ecuación de calibrado del conductímetro y determinar $x_A = f(k)$. ¿Es importante conocer las unidades de la conductividad para calcular correctamente la conversión?
2. Sustituyendo la ecuación cinética propuesta para la reacción en estudio en la ecuación de diseño del reactor discontinuo, obtener la ecuación teórica que relaciona el tiempo con la conversión. Transformar los datos experimentales de acuerdo con el modelo teórico

3. Obtener una recta que permita el cálculo del coeficiente cinético de la reacción. Calcular dicho coeficiente cinético, expresándolo en $l/(mol \cdot s)$. ¿Qué indica el ajuste de los datos experimentales a una recta respecto de los órdenes de reacción? ¿Para qué condiciones es válido el coeficiente cinético obtenido?
4. ¿Cómo quedaría formulada la ecuación cinética para la reacción estudiada en función de la conversión de AcEt, si se opera con relaciones entre concentraciones iniciales $M = C_{B0}/C_{A0}$?
5. Si se desea llevar a cabo esta saponificación a $30^{\circ}C$ en un reactor industrial tipo tanque, alimentando una corriente de $100 \text{ m}^3/s$ de una disolución que contiene $0,1 \text{ kmol/m}^3$ de AcEt y $0,5 \text{ kmol/m}^3$ de NaOH, para obtener una conversión del 95%, ¿qué volumen de reactor (m^3) se necesitaría?
6. Si se desea llevar a cabo la reacción en las mismas condiciones mencionadas pero en un reactor industrial tubular, ¿cuál sería en este caso el volumen necesario? ¿Cuál de los dos reactores industriales sería más rentable?

Bibliografía

- Calleja, G. (ed.); "Introducción a la Ingeniería Química", Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- Costa, J. y otros; "Curso de Química Técnica", Ed. Reverté, Barcelona (1988).
- Levenspiel, O.; "Chemical reaction engineering", 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- Morales, J. y otros; "Introducción a la experimentación en cinética química", Textos y Prácticas Docentes, nº 19, Secretariado de Publicaciones, Universidad de La Laguna, La Laguna (1991).

