

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Laboratorio de Ingeniería Química

Hidrólisis del Acetato de Etilo

Estudio de la cinética del proceso en un RDTA

Material

- Conductímetro
- Baño termostataado (con resistencia de calefacción y dedo refrigerante incorporados)
- Acetato de etilo 0.01 M
- Hidróxido sódico 0.01 M
- 2 probetas de 250 ml
- 5 vasos de precipitados de 100 ml
- 2 vasos de precipitados de 250 ml
- 1 vaso de precipitados de 500 ml
- 1 bureta de 50 ml
- 1 agitador magnético

1. Introducción.

1.1. Balance de materia en un RDTA

Para reactores ideales de mezcla completa (*RTA*), el balance de materia viene dado por la siguiente ecuación:

$$F_j - F_{j0} + \frac{dN_j}{dt} = R_j \cdot V \quad (j = 1, 2, \dots, s) \quad (1)$$

Expresión general que es válida para cualquier especie química A_j presente en un *RTA*, independientemente de que opere en régimen continuo, discontinuo o semicontinuo.

El reactor discontinuo de tanque agitado (*RDTA*) es un modelo ideal de reactor químico, en el que no hay entrada ni salida de reactantes o productos, mientras tiene lugar la reacción o 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.

En este tipo de reactores, en el tiempo de reacción $t=0$ se considera que comienza a desarrollarse la reacción o reacciones químicas que en él tienen lugar.

Si se desarrolla una sola reacción química, la velocidad neta de reacción, R_j , de cualquier especie química A_j puede calcularse mediante la expresión:

$$R_j = v_j \cdot r \quad (j = 1, 2, \dots, s) \quad (2)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación general (1), teniendo en cuenta que en estos reactores $F_{j0}=0$ y $F_j=0$, se obtiene:

$$v_j \cdot r \cdot V = \frac{d(c_j \cdot V)}{dt} \quad (3)$$

dividiendo ambos miembros por V y teniendo en cuenta que $V=cte$, resulta:

$$v_j \cdot r = \frac{dc_j}{dt} \quad (4)$$

donde la velocidad de reacción deberá ponerse en función de c_j y T .

1.2. La reacción de saponificación del acetato de etilo con NaOH

La reacción del acetato de etilo con el hidróxido sódico tiene lugar según la siguiente estequiometría:



y si llamamos:

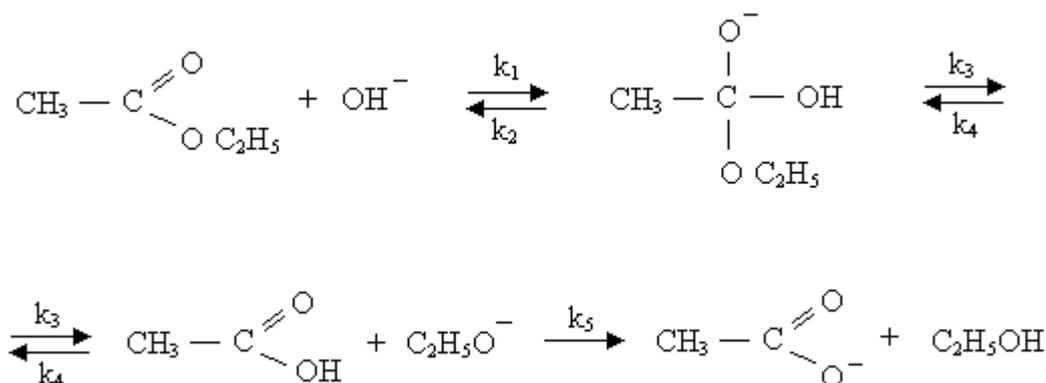


se puede escribir de la forma:

$$- A_1 - A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad (6)$$

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 nucleófila del grupo oxhidrilo sobre el éster, según el esquema:



es decir, una cinética compleja con formación de productos intermedios que transcurre mediante cinco etapas elementales. La expresión cinética que resultaría de este mecanismo de reacciones de equilibrio consecutivas sería bastante compleja.

No obstante, a concentraciones pequeñas de reactantes, 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, es decir, que la velocidad de reacción depende única y linealmente de las concentraciones de éster y álcali presentes:

$$r = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-] = k \cdot c_1 \cdot c_2 \quad (7)$$

en donde k , constante cinética de la reacción, sólo depende de la temperatura.

1.3. La reacción de saponificación del acetato de etilo en un RDTA

Si la reacción de saponificación se efectúa en un *RDTA*, con idénticas concentraciones molares iniciales de los dos reactivos (acetato de etilo y sosa), $c_{10} = c_{20}$, y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, dada por la expresión (6), se cumplirá siempre que $c_1 = c_2$, sea cual sea la conversión que se alcance en el reactor, por lo que la ecuación (7) se puede escribir:

$$r = k \cdot c_1 \cdot c_2 = k \cdot c^2 \quad (8)$$

siendo $c = c_1 = c_2$ la concentración molar de cualquiera de los dos reactantes (A_1 o A_2) en un momento determinado.

Si esta expresión de la velocidad se sustituye en la ecuación del balance de materia en un *RDTA*, dado por la ecuación (4), aplicado al componente A_2 (el hidróxido de sodio) se convierte en:

$$-k \cdot c^2 = \frac{dc}{dt} \quad (9)$$

Separando variables e integrando entre límites definidos, resulta:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \quad (10)$$

donde:

c_0 : concentración molar de NaOH para $t=0$.

c : concentración molar de NaOH en un determinado tiempo t .

A la vista de la ecuación (10) si representamos los valores de $1/c$ frente a t , obtendremos una representación lineal. De esta forma podemos determinar el valor de la constante cinética de la reacción a partir de la pendiente de dicha representación.

1.4. Análisis de la cinética de la reacción de saponificación del acetato de etilo por conductimetría

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 sosa de la misma concentración y a la misma temperatura. Es decir, podemos asociar la variación de la conductividad de la mezcla reactante a la desaparición del hidróxido de sodio: al disminuir la concentración de dicho reactante disminuye la conductividad de la disolución (K).

De esta forma, podemos determinar la concentración de sosa en cada momento a partir de la medida de la conductividad y de la ecuación de calibrado del conductímetro a la temperatura de operación.

Por otra parte, la conductividad es una propiedad física muy dependiente de la temperatura. Por ello debemos evitar gradientes de temperatura y procurar que la temperatura de reacción permanezca constante.

1.5. Variación de la constante cinética de reacción con la temperatura

La variación de la constante cinética de la reacción directa, k , con la temperatura, puede expresarse por la denominada ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

donde: A : factor preexponencial (constante)

E : energía de activación de la reacción

Si en esta expresión se toman logaritmos se tiene la siguiente ecuación:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

Así pues, si se conocen diferentes valores de k a distintas temperaturas, ajustando dichos valores experimentales a la recta representada por la ecuación (12), es posible obtener de la pendiente, la energía de activación de la hidrólisis del acetato de etilo, y de la ordenada en el origen, el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius para esta reacción.

2. Objeto de la práctica.

El objeto de la presente práctica es el cálculo de la constante cinética de la reacción de saponificación del acetato de etilo a diferentes temperaturas, basándose en las ecuaciones vistas en la introducción teórica.

Posteriormente, con los valores de las constantes cinéticas a las distintas temperaturas se procederá a comprobar el cumplimiento de la ecuación de Arrhenius, y a determinar el valor de la energía de activación de esta reacción.

3. Dispositivo experimental.

El dispositivo experimental consta de un vaso de precipitados, al que se ha acoplado un sistema de agitación, que funciona a modo de reactor discontinuo de tanque agitado. El vaso se introduce en un baño termostatado a fin de mantener constante la temperatura de reacción. Un sistema de refrigeración permite fijar temperaturas inferiores a la del ambiente. Incluso para las temperaturas bajas, una resistencia eléctrica, conectada a un controlador de temperatura, permanecerá siempre encendida. La concentración de sosa que hay en el reactor en cada momento se determina mediante un conductímetro, previamente calibrado.

En la siguiente figura se muestra un esquema del montaje.

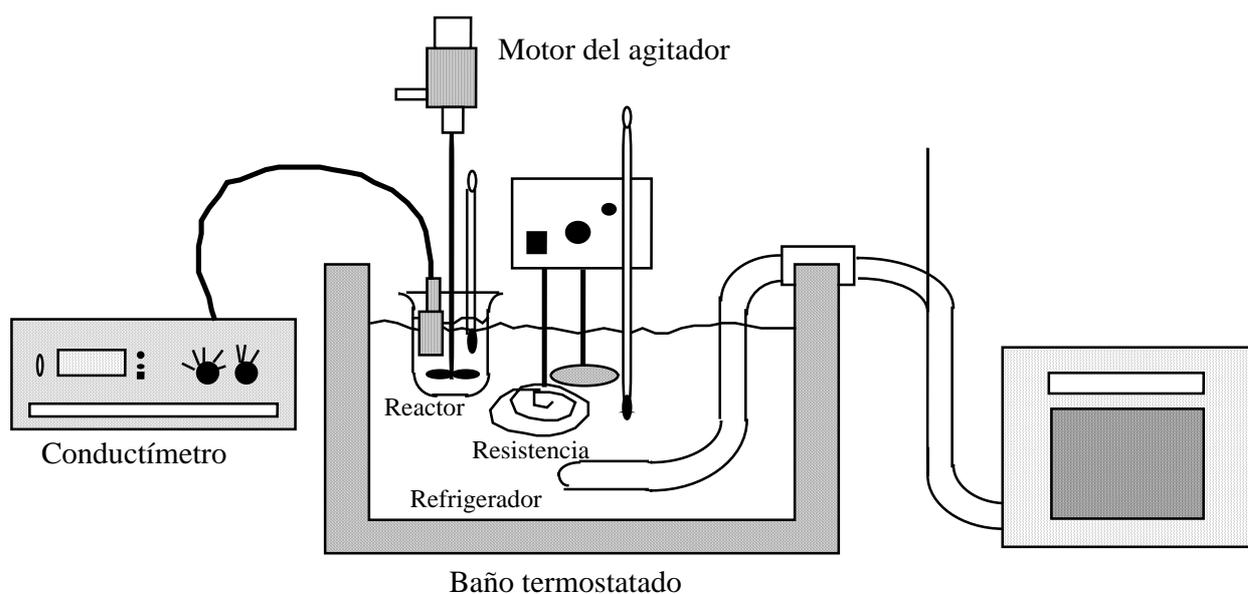


Figura 1

4. Materiales y procedimiento experimental.

4.1 Preparación de las disoluciones

a) Disoluciones de reactivos

Las disoluciones de NaOH 0.01 M y de Acetato de Etilo también 0.01 M que se van a utilizar como reactivos en los experimentos a realizar en esta práctica se darán ya preparadas.

b) Muestras patrón de NaOH

Se prepararán cinco muestras patrón de sosa, para el calibrado del conductímetro a las concentraciones de: 0.00400, 0.00425, 0.00450, 0.00475 y 0.00500 mol/l, utilizando para ello la disolución 0.01 M suministrada y diluyéndola hasta cada una de las concentraciones requeridas. Las muestras se preparan en unos aforados de 100 cm³ y con la ayuda de una bureta.

4.2 Procedimiento

a) Calibrado del conductímetro

Dado que el conductímetro disponible (BASIC 30) dispone de una C.A.T. (compensador automático de temperatura) suministra el valor de la conductividad de la disolución a una temperatura de referencia (TR) prefijada.

La calibración del equipo es muy importante para obtener una elevada exactitud en las lecturas. Recomendamos recalibrar antes de empezar a trabajar para asegurar valores correctos de conductividad, para ello se suministra una disolución patrón preparada con KCl, de conductividad 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C.

Las disoluciones preparadas de NaOH se pasarán a vasos de precipitados y se procederá a valorar su conductividad para disponer de un calibrado, las muestras se agitarán para mejorar la velocidad y la reproducibilidad de las medidas. Puede ser interesante efectuar el calibrado dos veces.

b) Proceso reactivo

Se van a efectuar cuatro experimentos a diferentes temperaturas: 15, 20, 25 y 30° C.

El procedimiento experimental a seguir en todos los casos es el siguiente:

1. Conectar la resistencia, así como el refrigerador en el caso de las temperaturas bajas (15° C, y 20° C dependiendo de la temperatura ambiente en el laboratorio), y fijar en el controlador la temperatura de reacción que se desee alcanzar. Se introducen en el baño termostatado las disoluciones que se van a utilizar como reactivos, hasta que se alcance el equilibrio térmico.

Para cada experimento, se mezclarán 200 ml de acetato de etilo 0.01 M con 200 ml de sosa 0.01 M.

2. Mezcla de reactivos con agitación suave y puesta en marcha del cronómetro, es conveniente una agitación suave para evitar burbujas de aire en la célula del conductímetro. Para evitar cambios bruscos en la conductividad de la mezcla reactante al empezar la reacción, la disolución de acetato (de conductividad mucho menor) es la que se añade a la de la sosa.
3. Toma de medidas de la conductividad de la mezcla reactante. Puesto que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, a iguales condiciones de equimolecularidad de reactantes, en los experimentos realizados a bajas temperaturas la ecuación (10) se cumplirá para un intervalo de tiempo mayor, por tanto se tomarán más puntos experimentales. Así pues, se hará un seguimiento de la variación de la conductividad de la mezcla reactante durante:
 - En el experimento a 15° C hasta 15 minutos, cada medio minuto hasta 10 y después cada minuto.
 - En los experimentos a 20, 25 y 30° C hasta 10 minutos, cada medio minuto.

5. Presentación de resultados.

5.1 Calibrado del conductímetro

Con los valores del calibrado del conductímetro, construir la siguiente tabla:

TABLA I

TR = °C

c (M)	K (mS/cm)
----	----
----	----
----	----
----	----

Efectuar un ajuste de los resultados presentados en cada tabla a la ecuación:

$$K = \text{cte} \cdot c$$

con el fin de obtener la relación entre la concentración de sosa presente en la muestra y la conductividad de la misma a la temperatura estudiada. Representar los valores experimentales así como la correspondiente recta de ajuste (gráfica 1).

5.2 Datos de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo en condiciones estequiométricas

Para cada uno de los experimentos realizados a cada una de las temperaturas estudiadas, construir la siguiente tabla:

TABLAS II, III, IV y V

	T = °C	TR = °C	
t (min)	K (mS/cm)	c (M)	1/c (M ⁻¹)
-----	----	----	
-----	----	----	
-----	----	----	
-----	----	----	

Representar $1/c$ frente a t (gráficas 2, 3, 4 y 5) y efectuar un ajuste de los resultados obtenidos a la siguiente ecuación:

$$1/c = k \cdot t + cte'$$

donde la constante k , pendiente de la recta, será la constante cinética de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo correspondiente a la temperatura estudiada. Representar la recta de ajuste junto a los valores experimentales.

5.3 Cálculo de la energía de activación

Con los valores de las constantes cinéticas de reacción obtenidos para las distintas temperaturas, se construye la siguiente tabla:

TABLA VII

Experimento	T (K)	1/T	k (l/mol·min)	ln k
--	---	----	-----	-----
--	---	----	-----	-----
--	---	----	-----	-----

-- --- ---- ----- ----

Dichos valores han de cumplir la ecuación de Arrhenius (ecuación (11)). Por lo tanto, representando $\ln k$ frente a $1/T$ debe obtenerse una recta. Efectuar dicha representación (gráfica 6) y ajustar los datos experimentales a una recta. Del ajuste obtenido, deducir los valores de A y E tal y como se explica en la introducción teórica de la práctica.

6. Discusión de los resultados

1. Comentar las posibles desviaciones de la linealidad en el ajuste de los datos obtenidos en cada experimento de hidrólisis del acetato de etilo efectuado.
2. Representar de forma conjunta las líneas de ajuste obtenidas para las cuatro temperaturas analizadas y efectuar un análisis de la evolución de la cinética del proceso con el incremento de temperatura.

7. Bibliografía

- ARIS, R. "Análisis de reactores".
LEVENSPIEL, O. "Ingeniería de las reacciones químicas".