

Trabajo Fin de Máster Máster en Ingeniería Industrial

Determinación experimental de la cinética de la reacción de saponificación de acetato de etilo en solución acuosa

Autor: Diego Palomares Novalbos

Tutor: Susanna Louise Nilsson

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022



Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Industrial

Determinación experimental de la cinética de la reacción de saponificación de acetato de etilo en solución acuosa

Autor:

Diego Palomares Novalbos

Tutor:

Susanna Louise Nilsson

Profesora Titular

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Trabajo Fin de Máster: Determinación experimental de la cinética de la reacción de saponificación de acetato de etilo en solución acuosa

Autor: Diego Palomares Novalbos
Tutor: Susanna Louise Nilsson

El tribunal nombrado para juzgar el trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes profesores:

Presidente:

Vocal/es:

Secretario:

acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

AGRADECIMIENTOS

Han pasado poco más de dos años y una pandemia desde que decidí cambiar de ciudad para afrontar este nuevo paso. Siento que no solamente en términos académicos he crecido sino que he encontrado un lugar y personas que perdurarán para el resto de mi vida. En los siguientes párrafos me gustaría agradecer de manera más especial a algunas de ellas, aún sabiendo que no harán justicia.

En primer lugar agradecer a mi directora, Susanna, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo y abrirme con ilusión las puertas de la ingeniería química, sintiéndome muy afortunado de ello. Dar las gracias por la empatía y dedicación mostrada durante cada uno de los instantes que necesité de su ayuda.

A mis padres y a mi hermano Edu, con los que estoy y estaré en deuda por el cariño recibido.

A ti, Marta, que me has ayudado a comprender que situaciones difíciles solo hay una.

Por último, agradecer a mi familia y amigos el respaldo y la positividad ofrecida hasta en el día que escribo estas palabras.

RESUMEN

El interés por tener conocimiento completo de las reacciones químicas que nos rodean, hace imprescindible a la cinética química. El conocimiento de la velocidad de una reacción química es fundamental para el diseño de cualquier proceso industrial donde se lleve a cabo dicha reacción. No hace falta mirar mucho tiempo atrás para comprender su importancia en ámbitos como el sanitario. En este Trabajo Fin de Máster se determina experimentalmente la cinética de la reacción de saponificación de acetato de etilo en solución acuosa.

El sistema que se estudia es un reactor discontinuo, agitado y calefactado en el que ocurre la reacción mencionada y donde se miden los valores de pH con objeto de saber la concentración en cada instante de tiempo. De esta manera, la evolución de la concentración es conocida y da lugar al posterior estudio de datos.

El estudio comprende desde la toma de medidas y preparación del entorno hasta la presentación de los parámetros cinéticos aplicando métodos de arreglo experimental, es decir, se diseña un plan experimental que va desde la elección de la magnitud medida (conductividad o pH) hasta poder determinar parámetros cinéticos que cuantifiquen los efectos de las concentraciones de los dos reactivos y la temperatura. Se comparan los resultados obtenidos a través de los diferentes métodos, así como con literatura científica. Además, se aplica un modelo de regresión no lineal para ajustar la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden de la reacción a una curva experimental. No obstante, dentro del mismo estudio se encuentra un diseño de un reactor de mezcla perfecta, del que se obtiene como evoluciona la concentración de salida respecto al tiempo espacial.

De esta manera, este trabajo no solamente proporciona información cinética de relevancia para trabajos venideros enfocados en este sistema sino que puede servir como guía experimental gracias a diagramas de bloques que explican paso a paso las etapas del trabajo.

ABSTRACT

The interest in having a complete knowledge of the chemical reactions that surround us, is what makes chemical kinetics indispensable. Knowledge of the rate of a chemical reaction is essential for the design of any industrial process where such a reaction takes place. It is not necessary to look back a long time to understand its importance in fields such as health. In this Master Thesis the kinetics of the saponification of ethyl acetate in aqueous solution is experimentally determined.

The system studied is a batch reactor, agitated and heated, in which the above mentioned reaction takes place and where the pH values are measured to determine the concentration at each reaction time. In this way, the evolution of the concentration is known giving rise to the subsequent data study.

The study includes the preparation of the experimental setup, materials employed, as well as the execution of experimental measurements, i.e. an experimental plan is designed from the choice of the measured magnitude (conductivity or pH) to the determination of kinetic parameters that quantify the effects of the concentrations of the two reagents and the temperature. The results obtained from the different methods, as well as those reported in scientific literature, are compared. In addition, a non-linear regression model is applied to fit the activation energy, the frequency factor and reaction order to an experimental curve. In addition, the work includes the application of the obtained kinetics to the simulation of a continuous stirred tank reactor, calculating the outlet concentration obtained for different space times.

In this way, this project not only provides relevant kinetic information for future projects focused on this system, but can also serve as an experimental guide thanks to block diagrams that explain step-by-step the stages of the project.

ÍNDICE GENERAL

1	Introducción	1
1.1	Motivación	1
1.2	Reacciones	2
1.2.1	Reacción Química	2
1.2.2	Aplicaciones de las reacciones químicas	4
1.2.3	Reacciones en medio acuoso	4
1.3	Cinética química	6
1.3.1	Historia de la cinética química	6
1.3.2	Factores que afectan a la cinética química	7
1.4	Uso básico de la estadística	8
1.5	Análisis de datos	9
1.6	Objetivos	10
2	Fundamentos teóricos	11
2.1	Introducción	11
2.2	Cinética química	11
2.2.1	En Ingeniería Química y en el diseño de reactores químicos	11
2.3	Reacción química de estudio	13
2.4	Métodos de arreglo experimental	16
2.4.1	Método Integral	16
2.4.2	Método Diferencial	17
2.5	Determinación de la variación de la constante cinética con la temperatura ...	17
2.6	Método de regresión múltiple no lineal	20
2.7	Diseño de un reactor	20
2.8	Diseño de experimento	22
3	Descripción del experimento	25
3.1	Introducción	25
3.2	Descripción del sistema	25

3.3	Equipos del sistema	27
3.4	Equipos de medida y adquisición de datos.....	28

4 Procedimiento experimental 33

4.1	Introducción.....	33
4.2	Procedimiento del experimento.....	33
4.3	Procedimiento de preparación, realización y análisis de ensayos.....	34
4.3.1	Fase experimental.....	34
4.3.2	Fase post-experimental.....	38

5 Resultados y conclusiones 41

5.1	Información básica previa	41
5.2	Evolución de la concentración con el tiempo	42
5.2.1	Equimolar	42
5.2.2	Exceso de acetato de etilo	44
5.2.3	Parámetros cinéticos: métodos integral y diferencial	44
5.3	Ecuación de Arrhenius: E_a y A	46
5.4	Regresión múltiple no lineal	49
5.5	Diseño reactor.....	50
5.6	Conclusiones	50
5.7	Futuras líneas de investigación.....	52

Bibliografía 53

Anexos 55

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Manzana que ha sufrido un proceso de oxidación. <i>Fuente: creativecommons.org</i>	3
1.2	Disolución acuosa llevada a cabo	5
1.3	Diagrama de bloques existente en el diseño de experimento	9
2.1	Representación esquemática de un reactor discontinuo, agitado y calefactado como el empleado en la práctica	14
2.2	Reactivos de la reacción de saponificación	15
2.3	Aplicación del método diferencial	18
2.4	Influencia de la temperatura en el nº colisiones eficaces. <i>Fuente: alonsoformula.com</i>	19
2.5	Aplicación de la determinación de la constante cinética	19
2.6	Esquema visual del balance de moles del reactor. <i>Fuente: researchgate.net/profile/Antonio-Barba</i>	21
2.7	Diagrama de bloques fase pre-experimental	22
3.1	Representación esquemática de un reactor discontinuo, agitado y calefactado	26
3.2	Reactor usado para los ensayos	26
3.3	Regulador de velocidad del agitador	27
3.4	Parte inferior del agitador donde se encuentra la varilla	28
3.5	Regulador de temperatura del baño	29
3.6	Baño termostático empleado	29
3.7	Balanza empleada en este trabajo	30
3.8	Maletín con los elementos del pHímetro	31
3.9	Maletín con los elementos del conductímetro-pHímetro	32
4.1	Diagrama de bloques fase experimental	35
4.2	Uno de los patrones de calibración utilizados	36
4.3	Uno de los matraces utilizados	38
4.4	Chequeo preliminar en el software DataLink	39
4.5	Gráfica conductividad frente al tiempo obtenida a través del software DataLink	40
5.1	Diagrama de bloques fase post-experimental	42
5.2	Evolución de la concentración respecto al tiempo	43

5.3	Evolución de la concentración respecto al tiempo	43
5.4	Evolución de la concentración respecto al tiempo	44
5.5	Evolución de la concentración respecto al tiempo	45
5.6	Evolución de la concentración respecto al tiempo	45
5.7	Método diferencial	46
5.8	Orden de reacción 2: método integral	47
5.9	Método diferencial	47
5.10	Orden de reacción 1: método integral	48
5.11	Orden de reacción 1: método integral	48
5.12	Ajuste de Arrhenius	49
5.13	Curva de ajuste mediante regresión	50
5.14	Curva de ajuste mediante regresión	51
5.15	Concentración de salida en el reactor con respecto al tiempo espacial	51

ÍNDICE DE TABLAS

4.1	Organización de ensayos en igualdad de concentraciones	33
4.2	Organización de ensayos con exceso de acetato	34

INTRODUCCIÓN

1 1

Motivación

Este trabajo fin de máster tiene como marco la cinética de las reacciones químicas. La incertidumbre existente en el comportamiento de los agentes presentes en una reacción, proporciona una inquietud extra que lo hace ser un objeto de estudio cuanto menos relevante. Este interés tiene tal importancia, que sin reacciones químicas no hubiese habido vida, puesto que se encuentran en cosas tan remotas como el descubrimiento del fuego. Actualmente, con la pandemia acaecida el entendimiento de ciertas reacciones químicas ha jugado un papel fundamental. Tener consciencia en la mayor medida posible de lo que ocurre en las reacciones es de gran valor, pero esto es una tarea ardua, puesto que para conseguir el objetivo entran en juego diversos factores, los cuales no son siempre controlables. En consecuencia, se tratará de limitar a través de diferentes fundamentos teóricos dichos factores no controlables, para llegar a una conclusión lo más cercana a la realidad posible. Por tanto, tal y como se puede leer, el conocer los detalles de una reacción química puede ser fundamental para el presente pero también el futuro de nuevas tecnologías siendo el campo de aplicación amplio. Precisando, en este caso la meta va a tener mayor tinte académico, puesto que la reacción analizada es una de las estudiadas en las asignaturas de Reactores Químicos de 3º del Grado en Ingeniería Química y 3º de GITI en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, siendo un caso particular de reacción de saponificación con aplicaciones industriales como la formación de jabón. Para ello, partiendo de información previa, y tratando de encontrar las mayores de las certezas del comportamiento de la reacción, se analizan los factores que pueden ser altamente significativos. Una vez con los resultados en mano y su posterior tratamiento se procede a realizar gráficas y otros métodos comparativos, y enfrentar los datos experimentales con los calculados a partir de diferentes parámetros obtenidos en el tratamiento de datos. Será la reacción de todos los agentes que se han comentado lo que dará pie a tener una mejor referencia de la saponificación del acetato de etilo.

1 2**Reacciones**

La Real Academia Española (RAE) define en una de sus acepciones la palabra reacción como “acción que se opone a otra”. En otra de las acepciones define dicha palabra como “forma en que alguien o algo se comporta ante un determinado estímulo”. Las definiciones anteriores son generales, y por tanto pueden ser aptas para referirse a reacciones mayormente del tipo humano. Es claro deducir, que, a pesar de que puede valer como idea aproximada a la que se busca para aplicación de este trabajo, no la satisface por completo.

Dentro del mundo de la ciencia, existen varios tipos de reacciones:

- **Reacciones Biológicas:** acción del organismo que trata de contrarrestar la influencia de un agente patógeno. Por ejemplo: fermentación, secreción.
- **Reacciones Mecánicas:** fuerza, igual y opuesta, con que un cuerpo responde a la acción de otro sobre él. Se suelen encontrar en ingeniería estructural.
- **Reacciones Nucleares:** interacciones entre núcleos atómicos o entre núcleos atómicos y partículas elementales.

Todas ellas son de vital importancia en innumerables aspectos de nuestra vida cotidiana, y obviamente en otros tantos más específicos de cada campo, que igual no directamente afectan a nuestra rutina, pero sí a futuros servicios o prestaciones de las que se harán uso. Dicho lo cual, el tipo de reacción que tiene mayor incumbencia en este trabajo, es la química.

1 2 1 Reacción Química

Análogamente a las definiciones anteriores, apoyándonos de la Real Academia Española (RAE), una reacción química se define como proceso en que se transforman unos compuestos químicos en otros con producción o consumo de energía. Otra definición en este caso dada por [1], es: proceso termodinámico en el cual dos o más sustancias químicas (reactivos), se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias llamadas productos. Cabe recordar que en las reacciones químicas los átomos no cambian, sino que lo que cambian son los citados enlaces químicos, que unen los átomos entre sí formando compuestos. Añade [2] que en numerosos casos no ocurre nada cuando se mezclan sustancias, es decir, que mantienen su composición original y sus propiedades, y que es necesario un estudio experimental para afirmar que se ha dado una reacción, en base a una evidencia. Las evidencias pueden en forma de cambio de color, desprendimiento de energía entre otras, pero aún con eso, puede haber casos en los que se requiera de un análisis químico.

Como complemento a lo dicho, nótese el hincapié que se hace en las definiciones, y esto se debe porque es importante que quede claro conocer por ejemplo que un cambio físico no es igual a un cambio químico. La diferencia está principalmente en que en el cambio físico no varía la naturaleza de la materia. Ejemplificando, e intentando hacerlo divulgativo: si se coge una manzana de la cesta de la fruta de casa y la corto por la mitad, se puede afirmar que la manzana ha sufrido un cambio físico; si se deja a la intemperie, el oxígeno reacciona con el polifenol oxidasa cambiando su color, pero habiéndose producido un cambio químico, tal y como se puede observar en la Figura



Figura 1.1: Manzana que ha sufrido un proceso de oxidación. *Fuente: creativecommons.org*

1.1. Otros cambios químicos son la fermentación del pan o del vino, mientras que otro cambio físico común es la deformación.

No obstante, a pesar de que son definiciones muy completas, y que como se puede comprobar tienen una profundidad casi interminable, existen infinitud de tipos de reacciones químicas, siempre cada una de ellas con sus matices. En consecuencia al alto número de las mismas, se van a detallar (aunque en términos generales, y clasificadas por mecanismo de reacción) las que se consideran más importantes, así como dando prioridad a las estudiadas:

- **Reacciones de combustión:** aquellas donde tras una serie de oxidaciones tienen como resultado un desprendimiento de calor. Por ejemplo, el encendido de una cerilla al entrar la capa de fósforo con una superficie beneficiosa para la reacción.
- **Reacciones de reducción-oxidación:** uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, originando un cambio en sus estados de oxidación.
- **Reacciones de ácido-base:** reaccionan un ácido y una base para neutralizar las propiedades de ácido y base, dando lugar a una sal. Precisamente la más conocida de este tipo de reacciones tiene como producto NaCl, la sal común.
- **Reacciones de descomposición:** proceso provocado por un agente externo (radiación, humedad...) o espontáneo que da lugar a dos sustancias con estructura química más simple que la sustancia madre. Por ejemplo, la descomposición térmica de biomasa o plásticos en procesos de pirólisis.

- **Reacciones de adición:** formación de un único producto dada la unión previa de al menos dos especies químicas, cuya condición es que una de ellas al menos tenga enlace múltiple.

1 2 2 Aplicaciones de las reacciones químicas

Interiorizando la información hasta ahora recibida, se puede decir que a pesar de los numerosos tipos de reacciones que existen, incluso siendo más o menos complejas, habiendo sido profundamente estudiadas o no: todas y cada una de ellas tienen una aplicación en la vida real, que no quiere decir, que lo tenga en la vida cotidiana de cada uno. Por hacer un símil, seguramente que muchos de los lectores han estudiado las integrales triples, y sin embargo, no las han aplicado desde hace un lustro, lo cual no quiere decir que no tengan aplicación en la vida real. Habiendo dado por sentado que todas tienen aplicación, se van a explicar numerosas reacciones que tienen utilidad dentro de diversos campos.

Comenzando con el ámbito petroquímico o energético, las más conocidas son aquellas que tienen como compuestos principales el metano, el etano o las naftas. Dichos compuestos tras una serie de reacciones, y procesos como pueden ser polimerizaciones, dan lugar a fibras sintéticas o explosivos (amoníaco-metano), materiales como tuberías de policloruro de vinilo (PVC-etano) o pinturas (tolueno-naftas). Situándonos en un ámbito ligado al anterior, en el medioambiental se pueden encontrar decenas de estudios sobre reacciones que han sido de utilidad en ese campo, como por ejemplo la pirólisis de residuos plásticos para la formación de combustible. En varios artículos [3] [4] [5], se expresa la necesidad de investigar en procesos químicos para conseguir progresos en la sostenibilidad ante el crecimiento del uso de los plásticos. Otro ámbito, donde tiene una gran importancia, y que además en los momentos que se escribe este trabajo es tendencia, es el eléctrico: en forma de generación se tienen las celdas electroquímicas, como por ejemplo en [6], o como la electricidad puede jugar un papel crucial en el mecanismo de reacción en un reactor químico [7]. Siguiendo el hilo de ámbitos en tendencia, el sanitario, donde la pandemia recientemente sufrida es suficiente prueba como para enfatizar más si cabe en su estudio. Por último, y como se explicaba en el párrafo anterior, el cotidiano. En nuestro día a día somos partícipes inconscientemente de decenas de reacciones químicas, o hacemos uso de un producto que es consecuencia. Respecto a la primera de ellas, es fácil pensar en las denominadas reacciones de Maillard, por las que diversos alimentos como las carnes al aplicarles altas temperaturas de calor, reaccionan proteínas y azúcares que potencian aromas y colores del alimento [8]. Respecto al segundo tipo, se puede pensar en el agua depurada, en productos de cosmética o las más visibles la oxidación y corrosión en los ciertos objetos.

Dentro de este último campo se sitúa la reacción estudiada en este trabajo, la saponificación, que es la culpable de que en nuestro día a día se pueda hacer uso del jabón.

1 2 3 Reacciones en medio acuoso

Anteriormente se ha definido el término de reacción (véase 1.2.1), así como se han dado algunas pinceladas de los tipos de reacciones que existen (según el mecanismo de reacción), pero un aspecto importante e influyente en las mismas, es el medio sobre el que se producen. En el mayor número de casos los experimentos y principalmente si tienen tinte académico, se realizan bajo disolución. Una disolución es una mezcla

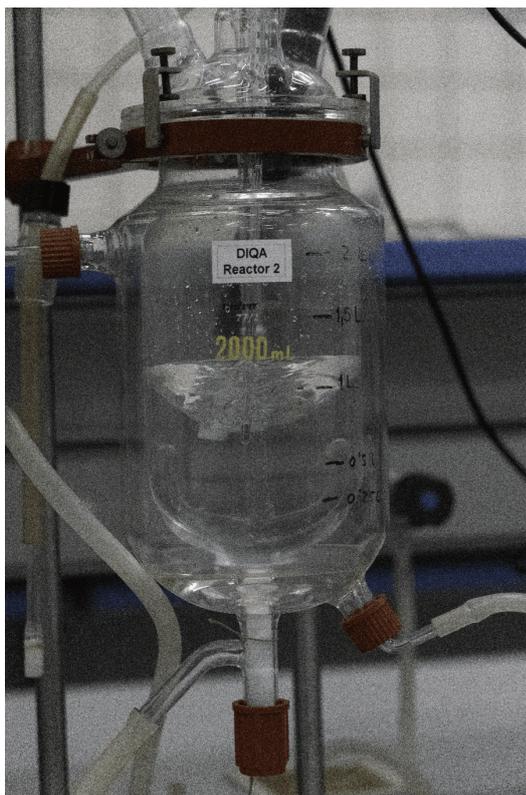


Figura 1.2: Disolución acuosa llevada a cabo

homogénea de dos o más sustancias. En una disolución, se encuentran dos componentes, disolvente y soluto. El soluto serán los componentes que estén disueltos en el disolvente (es decir, en menor cantidad). El disolvente puede estar en fase gaseosa, sólida o líquida.

Como se comentaba en el párrafo anterior, dado que este trabajo tiene finalidades académicas, el disolvente utilizado es el agua líquida, aunque este tipo de disoluciones también tenga una gran importancia en la vida general y en el ámbito industrial. De hecho, como bien es conocido, el agua es el disolvente universal, puede disolver muchos tipos de moléculas diferentes, siendo esto debido a su polaridad y su habilidad para formar puentes de hidrógeno. Tanto es así, que hay reacciones entre sustancias que jamás reaccionarían si no fuese por ellas y teniendo en cuenta que las reacciones químicas entre sólidos son tan lentas que en la gran mayoría de los casos no se observa ninguna reacción. Cierto es, que hay sustancias como los aceites que no se disuelven bien en agua, debido a que son moléculas no polares. Las sustancias que no combinan bien con el agua, se denominan sustancias hidrófobas.

Las disoluciones de las que se puede deducir que se habla se denominan disoluciones acuosas. Todos los ensayos realizados en este trabajo son de este tipo, dado que se cumplen varias condiciones como que se encuentran dos disolvente siendo el disolvente con mayor presencia es el agua, además de que es el utilizado como disolvente inicial de la sosa. Como se puede ver en la Figura 1.2, se tiene la disolución acuosa del trabajo donde además de agua se encuentran disueltos la sosa y el acetato de etilo. De manera adicional cabe decir que este tipo de disoluciones también tiene como ventaja que son adecuadas para realizar medidas con precisión de reactivo.

En la línea de 1.2.2, estas disoluciones se encuentran presentes en nuestro día a día. Algunos ejemplos pueden ser una mezcla de agua con azúcar, mezcla de agua con

limón y azúcar (formando limonada) o mezcla de agua con ácido acético para formar vinagre.

Entiéndase que en esta sección se han obviado definiciones de conceptos como enlace, ácido, base o polaridad que son utilizados tan frecuentemente en el ámbito de la ingeniería química (véase [2] para mayor detalle).

1 3

Cinética química

1 3 1 Historia de la cinética química

El primer estudio cuantitativo en el ámbito de la cinética química se data en 1850, llevado a cabo por el científico alemán Ludwig Ferdinand Wilhelmy. Este estudio consistió en investigar la conversión de la sucrosa catalizada ácidamente usando polarimetría. A pesar de ello, al que se considera como primer científico que contribuyó de manera relevante a este campo es Augustus George Vernon Harcourt. Este químico ante la falta de conocimiento matemático, tuvo que pedir ayuda, y junto con William Esson (matemático) fueron los primeros en estudiar la velocidad de reacción de una reacción química. Esta reacción es precisamente 1.1, la cual es una reacción redox llevada a cabo en solución ácida (véase 1.2.1), pero debido a su complejidad se limitaron únicamente a interpretar los resultados. Con ello consiguieron obtener importante logros matemáticos como las reacciones de primer y segundo orden (más adelante se detalla lo que es un orden) así como sentaron las bases de ecuaciones diferenciales para conocer con mayor profundidad el comportamiento de las reacciones. Ambas cosas se utilizan hoy en día, y más si cabe destacarlo, en este trabajo.



Por otro lado, ya en el 1884 J.H. van't Hoff propuso una ecuación para determinar la dependencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, que más tarde sería adoptada por Svante Arrhenius con objeto de darle una justificación física e interpretación. La ecuación 1.2 que se menciona también es de gran utilidad en este trabajo y es la siguiente (se profundizará en ella en el siguiente capítulo):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Durante estos años el concepto de cinética química era diferente al de hoy en día, se relacionaba más con las propiedades de los sistemas químicos en equilibrio. Por ello gran parte de la contribución de J.H. van't Hoff fue en esta línea. De alguna manera en los siguientes años se producen una cantidad innumerable de contribuciones a la cinética química, destacando a Cyril Norman Hinshelwood que consiguió en 1956 el premio Nobel en química. Por ello se han destacado los que han sido de influencia en este trabajo, pero se ha de tener en cuenta que es un campo que es arduo complicado de conocer en su plenitud y por tanto de gran inquietud de estudio. Así es como de manera resumida [9] detalla la historia de la cinética química.

Dicho todo lo anterior, se puede definir la cinética como aquello perteneciente o relativo al movimiento. En lo referente a la química se puede definir como el estudio de la velocidad a la que se producen las reacciones químicas. En términos químicos,

esa velocidad citada anteriormente es denominada velocidad de reacción. La velocidad de reacción se define como el número de moles de una sustancia que aparecen o desaparecen por unidad de tiempo y volumen, siendo únicamente igual a la velocidad de cambio de la concentración en el caso de que el volumen del sistema sea constante. Esto último no suele ocurrir en aplicaciones industriales, puesto que el volumen de la mezcla reaccionante suele variar. Añadir también que como se puede deducir, la cinética química es un estudio puramente empírico y experimental.

1 3 2 Factores que afectan a la cinética química

De una manera u otra queda reflejada la importancia de la cinética química en nuestras vidas como se ha visto en 1.2.2, aunque pase inadvertida, como cuando se está sano con el hecho de respirar. Sin embargo, puesto que es un proceso básicamente experimental, hay múltiples de factores que se pueden controlar que tienen una alta influencia en la cinética. Estos factores son:

- **Temperatura:** a medida de que la temperatura aumente incrementará la energía cinética de las moléculas, es decir, es directamente proporcional. Al tener mayor energía cinética, las moléculas se mueven más rápido y chocan más veces y con mayor impacto. Además, no solamente eso, sino que esos impactos generalmente serán más efectivos. Este comportamiento se refleja en la ecuación 1.2 anteriormente mostrada.
- **Estado físico de los reactivos:** cuanto mayor es el área de contacto entre los reactivos, mayor es la rapidez. La rapidez será menor en los casos que actúen reactivos en distintas fases o reacciones en fase sólida, puesto que éste área es menor, amén de que haya que tener en cuenta otros factores cinéticos como la rapidez de transporte.
- **Presencia de un catalizador:** son capaces de aumentar y disminuir la rapidez de una reacción sin transformarse pero es posible que generen productos que no se desean. Únicamente inciden en el mecanismo de reacción.
- **Concentración de los reactivos:** cuanto más concentrados se encuentren los reactivos, más probabilidad de que la velocidad de la reacción aumente. Es cuestión de espacio, al haber menos espacio habrá mayor número de impactos.
- **Luz:** tiene influencia en algunas reacciones, puesto que al recibir iluminación, ésta arranca electrones de algunos átomos y acelera la reacción.
- **Presión:** tal y como los factores anteriores, es directamente proporcional. No obstante, cabe destacar que los efectos de la presión en la velocidad de reacción serán realmente significantes solamente en los reactivos en estado gaseoso.

A modo esclarecedor, se van a poner algunos ejemplos para tener una mejor idea de la influencia de estos factores en la cinética química en las que incluso el humano por automatismos es partícipe directo.

En el caso de la temperatura, imaginemos que se es consumidores de leche, tras haber realizado el uso correspondiente la llevamos a la nevera. Hasta aquí puede tener poca trascendencia, pero el hecho de meter la leche en la nevera para que no se estropee está actuando de manera directa en el retardo o disminución de la velocidad de reacción

de sustancias no deseadas. Dentro de este mismo factor, en [10] se estudia acerca de la dependencia con la temperatura de la velocidad del sonido de las cigarras sugiriendo que ocurre una reacción química en este fenómeno. Respecto a la influencia de la concentración de reactivos cabe poco que destacar puesto que quizás junto con la temperatura sea la más conocida o presente en los estudios. No obstante como ejemplo se puede pensar lo que ocurre cuando se aumenta la concentración de ácidos ante un ataque a algunos metales. Además, en este mismo trabajo sirviendo como ejemplo, en capítulos posteriores se va a poder observar una posible influencia. En cuanto a la presión, cabe decir que tiene mayor relevancia en reacciones en fase gas, de hecho diversos estudios presentan su más que importante influencia. En [11] se puede leer acerca de como evoluciona o se ve afectado la velocidad de reacción por la presión, aunque en este caso va ligado también al rango de temperatura donde se encuentre y a mecanismos de reacción complejos. No obstante, se debe tener en cuenta que el estado físico de los reactivos va a tener un fuerte hilo conductor con este factor. Respecto a la luz, es un campo de estudio de interés actual, ya que facilita algunas reacciones químicas, como por ejemplo, el empleo de la luz junto con catalizadores sólidos, aumentan la velocidad de la electrólisis del H_2O para producir H_2 .

1 4

Uso básico de la estadística

Es obvio, que a pesar de intentar detallar las distintas secciones que aparecen anteriormente, se ha realizado un estudio más profundo para conocer los entresijos y detalles fuera del mismo, puesto que se ha tratado de reflejar los temas a tratar de manera más concreta posible, no dejando de ser una manera explicativa del proceso. Dicho lo cual, se puede decir que se está preparado para dar el siguiente paso.

Este paso consiste en usar dichos conocimientos previos, principalmente químicos, aunque también de otras materias como puede ser la estadística, con el objeto de realizar los ensayos de la manera más ordenada y acertada posible. Una de las claves para la consecución de ello es diseñar el experimento de la mejor manera posible previamente.

Primeramente explicar que un experimento no es igual a un ensayo aunque frecuentemente se utilice este nombre. Si se realiza un estudio experimental acerca de la influencia de diversos factores sobre el tiempo que tarda en disolverse cierta sustancia, los ensayos serán las distintas observaciones que se realicen, y el experimento es el conjunto global de las mismas. Es decir, habrá un único experimento pero varios ensayos. Peña [12] detalla en su libro claves para evitar que se cometan errores que puedan influir en los resultados finales, y a pesar de que este trabajo está dentro del marco de la química, se llevarán a la práctica las herramientas estadísticas en la medida de lo posible.

Una de las claves utilizadas es utilizar información previa que se tenga del experimento o de experimentos similares para seleccionar los factores de posible influencia. Esa posible influencia viene bajo conocimiento previo de aspectos teóricos como en este trabajo los detallados en 1.3.2. La gran diferencia entre realizar ensayos sin diseñar el experimento a realizarlos con un diseño previo es que los resultados serán mucho más concretos, el tiempo para realizar el experimento entero será menor, se tendrá un mayor control sobre los resultados, es decir, es una ventaja cuanto menos notable.

Para finalizar con este punto, tal y como refleja la Figura 1.3, hay que destacar

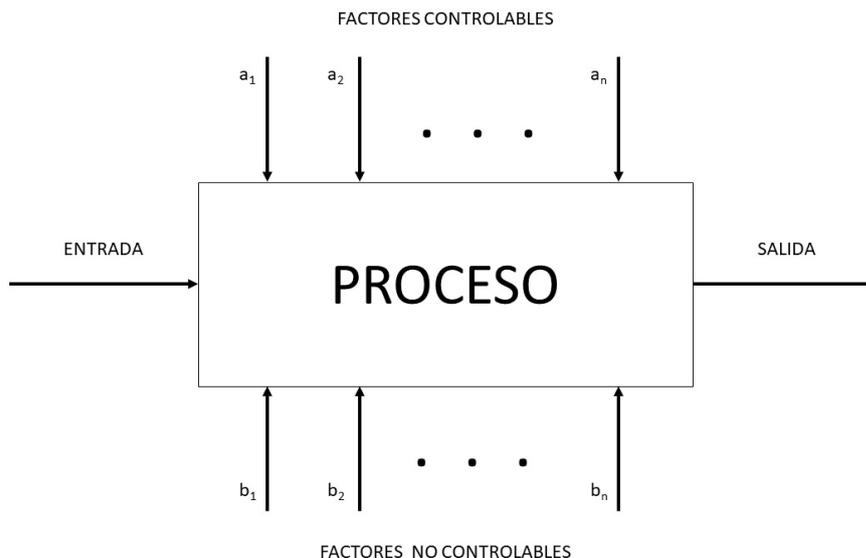


Figura 1.3: Diagrama de bloques existente en el diseño de experimento

que es de tremenda dificultad encontrar herramientas estadísticas que nos lleven a tener un 0% de error, puesto que hay factores no controlables que pueden tener ínfima importancia por si solos, pero que en conjunto introducen imprecisiones. Por ello, a pesar de que siempre será mejor tener en cuenta su uso, será de vital importancia realizar un buen análisis y tratamiento de datos para llegar a una conclusión lo menos errónea posible.

1 5

Análisis de datos

El tratamiento de datos como se ha introducido antes, es un proceso posterior al diseño o preparación del experimento y como se puede deducir a la recolección de datos. En ocasiones puede incluirse previo al diseño, puesto que se considera que se tratan los datos históricos o que se tienen de experimentos anteriores, pero en este trabajo eso está incluido en el diseño. Los experimentos y el posterior análisis de datos se llevan a cabo para poder definir los efectos de diferentes parámetros experimentales y para poder obtener correlaciones y valores de parámetros que permitan escalar los resultados para el diseño de equipos. Para los estudios cinéticos en concreto, lo que se busca es obtener ecuaciones y parámetros cinéticos que sirvan para realizar el diseño de reactores dónde se lleve a cabo la reacción objeto de estudio.

Esta sección consiste en aplicar los conceptos teóricos de química junto con los estadísticos para llegar al apartado de resultados o conclusiones con la base datos más limpia posible. Cuando se habla de aplicar conceptos teóricos químicos a los datos empíricos en esta etapa se refiere a que si se detectan valores anómalos respecto a los teóricos estudiados se estudie de manera pormenorizada para ver las causas. Los conceptos teóricos básicos estadísticos serán de utilidad como herramienta para obtener los mejores gráficos comparativos, para desechar lo que sea alarmantemente dudoso, o lo que por los valores obtenidos no sea de un aporte adicional, y por tanto no ensuciar los datos valiosos con números superfluos que al lector no le van a suponer más allá de

una pérdida de tiempo.

La utilidad que ha tenido esta sección en el trabajo ha sido vital, puesto que en un inicio las mediciones se realizaban de una manera específica, con mediciones de conductividad y tras un detallado análisis se decidieron obtener las mediciones del pH de la disolución. Dichas correcciones se llevaron a cabo gracias a la aplicación de los conceptos teóricos ya adquiridos, dando lugar a razonamientos donde los valores obtenidos primeramente no eran posibles. Además, dio paso a un mayor inciso en aspectos como calibración de los aparatos, o tiempos de espera para alcanzar la temperatura deseada, con objeto de reducir lo máximo ese porcentaje de error que se comentaba en el apartado 1.4 o en la Figura 1.3, donde se actuó en los factores de la parte superior, los denominados controlables.

1 6

Objetivos

La finalidad principal de este Trabajo Fin de Máster es la determinación experimental de la cinética química de la reacción de saponificación del acetato de etilo, así como la detección de los factores que tienen influencia en los resultados de la misma. No obstante, se analizarán aspectos como el diseño de un reactor discontinuo de mezcla perfecta. Además, se espera que este trabajo sea como herramienta de partida para futuros trabajos o prácticas que se llevan a cabo durante los grados de la E.T.S.I de Sevilla. Se sitúa dentro del área de Ingeniería Química de la citada escuela.

Los objetivos principales de este trabajo son:

- Determinar la cinética química de manera experimental de la reacción.
- Estudiar las diferencias entre los resultados empíricos y experimentales.
- Realizar el diseño de un reactor discontinuo de mezcla perfecta.
- Servir de herramienta para futuros experimentos.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 1

Introducción

En este capítulo se va a explicar de una manera más concreta, técnica e ingenieril los aspectos teóricos que se han tratado en este trabajo, tanto en términos químicos como matemáticos. En términos de ingeniería química se explica la importancia de la cinética química en el trabajo, la reacción utilizada, así como los diferentes métodos utilizados para obtener resultados y su previo diseño o selección de factores. Por último, se explica el procedimiento de tratamiento de los datos.

2 2

Cinética química

En el capítulo anterior (véase 1.3) se dieron unas pinceladas acerca de la cinética química, de su origen así como se definió como concepto y se explicaron los factores que tienen influencia. Ahora se van explicar la importancia en la Ingeniería Química y en el diseño de reactores.

2 2 1 En Ingeniería Química y en el diseño de reactores químicos

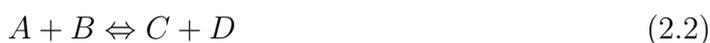
A modo de recuerdo, la cinética química principalmente se centraba en estudiar la rapidez de reacción y su comportamiento ante variaciones de factores, y eventos moleculares que suceden en una reacción general. De otra manera como lo define Smith en su libro [13], como el estudio de velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. Por tanto, para que sea posible entender su definición, es necesario explicar los conceptos de velocidad y mecanismo de reacción. La velocidad de reacción puede definirse como la masa en moles de producto formado o reactivo consumido por unidad de tiempo, mientras que el mecanismo de reacción son las sucesivas etapas moleculares que conducen de los reactivos a los productos.

La velocidad de reacción, en sistemas a volumen constante como las reacciones en fase acuosa, se define en términos matemáticos como:

$$\pm r_A = \pm \frac{dC_A}{dt} \quad (2.1)$$

donde como se puede deducir, expresa la derivada de la concentración respecto del tiempo. El signo de la ecuación dependerá de si se refiere a la formación de producto que tendrá signo positivo (+), o si se refiere al consumo de un reactivo que tendrá signo negativo (-). En este trabajo se expresa con el signo negativo puesto que se refiere a la velocidad de desaparición. Cabe resaltar que la velocidad de reacción siempre será positiva de este modo, tal y como debe ser.

De modo aclaratorio, sea una reacción reversible (aquella donde los productos de reacción se combinan nuevamente para generar los reactivos):



La velocidad neta de desaparición de A será la velocidad de la reacción directa menos la velocidad de la reacción inversa:

$$(-r_A) = r_d - r_i \quad (2.3)$$

La velocidad de reacción no solamente puede ser expresada como la variación de concentración en un periodo de tiempo, sino que también, puede verse expresada como la pendiente de una tangente, en cuyo caso se está haciendo referencia a la velocidad de reacción instantánea. En otros casos, es popular determinar la velocidad de reacción inicial, que no es nada más lejos de esa variación de la concentración pero en los primeros instantes de mezclarse ambos reactivos. Este último método es muy apropiado cuando las reacciones son reversibles, puesto que en los primeros instantes las concentraciones de los productos son nulas y facilita los cálculos.

Ahondando más en los motivos por los que es importante la cinética en la ingeniería química, se puede decir que uno de ellos es la capacidad de predecir la rapidez de la reacción respecto a la concentración de los reactivos, y para eso se utilizan las ecuaciones. Es decir, intentar deducir como “funciona” el sistema para poder plasmarlo en una ecuación.

Siguiendo el hilo de la ecuación 2.3: aunque las ecuaciones cinéticas dependen del mecanismo de reacción, dentro de algunas restricciones de temperatura y de concentración (factores mencionados en la sección 1.3.2) se pueden escribir en su mayoría como:

$$r_d = k_d C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.4)$$

y

$$r_i = k_i C_C^\gamma C_D^\delta \quad (2.5)$$

siendo k_i y k_d las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa respectivamente y $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ los órdenes de reacción con respecto a A, B, C y D. La diferencia de la ecuación 2.4 y 2.5 es la velocidad de desaparición.

En el párrafo anterior se ha citado dos nuevos conceptos, orden de reacción y constante cinética. Ambos dos, se denominan parámetros cinéticos y su determinación es imposible determinarlo de manera teórica, por lo que se necesita la determinación experimental. Para ello, es necesario emplear un reactor químico. Un reactor químico es un equipo o unidad procesadora en la que en su interior se llevan a cabo reacciones químicas. Hay diferentes tipos de reactores, por lo que una clasificación concisa podría ser:

- **Según su modo de operación:** pueden ser continuos, semicontinuos o discontinuos. Continuos son aquellos en los que no hay variación en las propiedades del sistema en función del tiempo, mientras que en los discontinuos la composición varía en función del tiempo. Por ende, los semicontinuos son aquellos que no pueden encasillarse en uno de los anteriores, y es una combinación de ambos.
- **Según las fases que albergue:** pueden ser homogéneos o heterogéneos. Será homogéneo si la reacción transcurre en una sola fase, mientras que para considerarse heterogéneo debe tener al menos más de una fase presente.
- **Según el flujo interno:** pueden ser de flujo ideal o no. Los dos de flujo ideal a su vez se dividen en flujo pistón o mezcla perfecta. Flujo pistón si las corrientes de flujo no se mezclan entre sí, y mezcla perfecta si se trata de que las corrientes se mezclen por completo.

Conocida esta clasificación, el reactor que se utiliza en este trabajo es un reactor discontinuo de mezcla perfecta agitado continuamente y calefactado, siendo un esquema visual el presente en la Figura 2.1. Tal y como se comenta en el libro [14], los reactores discontinuos son una buena opción cuando la producción es baja o cuando reaccionan líquidos. En este mismo libro se detalla que los reactores de mezcla perfecta pueden llamarse también como reactores de tanque agitado. No obstante, Grau et al. [15] demostró como la reacción que en este trabajo se estudia (véase 2.6) puede operar también en un reactor semicontinuo obteniéndose resultados similares.

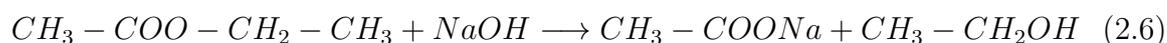
Como se ha expuesto en esta sección y se va a poder ir comprobando conforme se lea este trabajo, es la relevancia que tiene la cinética química dentro de la Ingeniería Química. La ingeniería por definición es el uso de conocimiento científicos para diseñar y/o construir máquinas, equipos o sistemas. He aquí donde reside la importancia de esta rama, puesto que es imprescindible para poder diseñar, operar, controlar y/o optimizar los reactores químicos que se usan para los difentes procesos tratados en la industria química

Así mismo comentar que la reacción en este caso estudiada será irreversible, dando lugar a que la velocidad de la reacción se ve simplificada y por tanto en la ecuación 2.3 tanto solo aparecerá el término de r_d .

2 3

Reacción química de estudio

Durante este capítulo y el capítulo anterior se han ido introduciendo diferentes conceptos teóricos y definiciones como la de reacción química (véase 1.2.1. En esta sección se va a explicar la reacción química que ha sido objeto de estudio en este trabajo, que es la siguiente:



Esta reacción se conoce como la saponificación del acetato de etilo. La saponificación es un proceso en el que se hace reaccionar en medio acuoso un éster con una base fuerte (NaOH) para formar una sal carboxílica y un alcohol. Se emplea para la formación de jabón, mediante la reacción de un triglicérido (triéster) con una base fuerte para dar

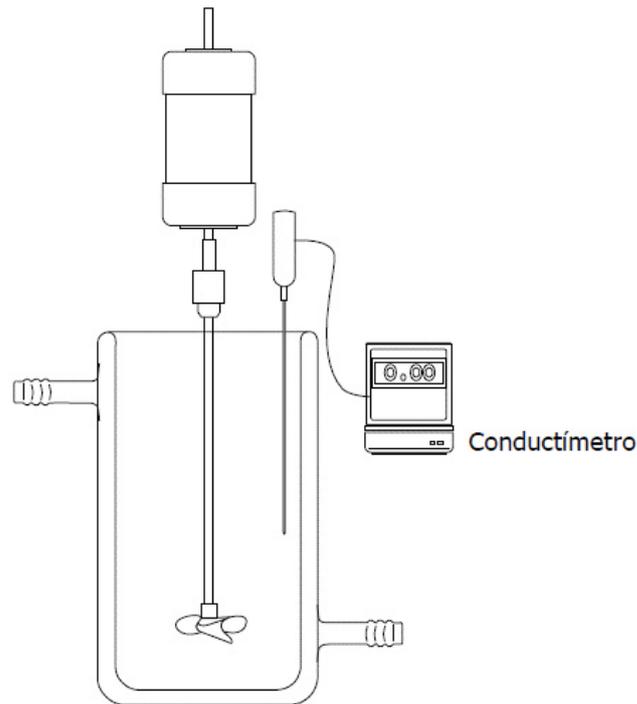


Figura 2.1: Representación esquemática de un reactor discontinuo, agitado y calefactado como el empleado en la práctica

jabón y glicerina. En este trabajo se estudia la saponificación de un éster simple, el acetato de etilo. El mecanismo de reacción es complejo, puesto que comprende de cinco etapas elementales, sin embargo, limitando las condiciones de operación a concentraciones no muy altas y a temperaturas moderadas, la cinética de la reacción se puede escribir como una cinética irreversible según la 2.4. Analizando la reacción 2.6 de izquierda a derecha se tiene: acetato de etilo e hidróxido de sodio en los reactivos y en los productos acetato de sodio y etanol.

Aunque se acaban de citar, cabe mencionar de nuevo los dos reactivos utilizados, hidróxido de sodio y acetato de etilo, los cuales se pueden ver en la Figura 2.2. En cuanto a la sosa cáustica, se encuentra en fase sólida, en pequeñas perlititas blancas cristalinas, se usa principalmente como base y tiene múltiples aplicaciones más allá de la de este trabajo, como puede ser la fabricación de papel o detergentes. La sosa es altamente corrosiva y puede causar quemaduras químicas de gran magnitud, sin embargo es muy soluble en agua. Respecto al acetato de etilo, es un líquido incoloro con olor muy fuerte, y su campo de aplicación es muy amplio, dado que tiene utilidad para la fabricación de tinta de impresora pero también para en la fabricación de café descafeinado.

Sin perder el hilo de la cinética química, ya explicada la reacción empleada y sus condiciones de irreversibilidad, temperatura, concentración entre otras, se puede particularizar y presentar la ecuación que define la velocidad de reacción, :

$$(-r_A) = kC_{Acet}^m C_{NaOH}^n \quad (2.7)$$

donde m y n son los órdenes de reacción con respecto al acetato de etilo y la sosa respectivamente.



Figura 2.2: Reactivos de la reacción de saponificación.

Tal y como se ha realizado antes con la irreversibilidad de la reacción, en este caso se puede simplificar la ecuación que expresa la velocidad de reacción en caso de que se emplee un exceso de acetato de etilo o sea una reacción estequiométrica. Una reacción se considera en exceso si los moles utilizados por un reactivo son mayores de los que serían si la ecuación estuviese balanceada. En este trabajo se ha considerado un exceso de acetato de etilo de diez veces superior a lo estequiométrico.

Si la reacción está en exceso de acetato de etilo, la concentración de acetato se puede considerar constante y por ende se renombra la ecuación 2.7 como:

$$(-r_A) = k' C_{NaOH}^n, \quad \text{donde } k' = k C_{Acet.}^m \quad (2.8)$$

Mientras que si se trata de una mezcla estequiométrica, los dos reactivos tienen la misma concentración durante todo el progreso de la reacción y puede reescribirse como:

$$(-r_A) = k C_{NaOH}^{n+m} \quad (2.9)$$

Si se lleva a cabo la reacción con una mezcla estequiométrica o con exceso de uno de los reactivos, esto permite expresar la velocidad de la reacción como una función de solo uno de los dos reactivos (tal y como se muestra en las ecuaciones 2.8 y 2.9), lo que simplifica mucho el tratamiento de los datos. Por último, al ser un reactor discontinuo en fase líquida de volumen constante, la velocidad de reacción se puede obtener de la variación con el tiempo de la concentración de uno de los reactivos, en este caso el NaOH. Esto queda como:

$$\frac{-dC_A}{dt} = (-r_a), \quad \frac{mol}{volumen \cdot tiempo} \quad (2.10)$$

De esta manera, es posible llegar al punto en el que realizando el procedimiento explicado en el capítulo 4, se llega a obtener los datos que se necesitan.

2 4

Métodos de arreglo experimental

La determinación de parámetros cinéticos, como ya se ha comentado, se debe realizar sobre los ensayos previamente hechos, a través de principalmente dos métodos: método integral y método diferencial.

2 4 1 Método Integral

Este método se basa en suponer un orden de reacción, es decir, suponer un valor de los exponentes n o m de la ecuación 2.7 y sus simplificaciones según el equilibrio de moles de la reacción. Si los valores experimentales se ajustan a la función obtenida de la integral, el orden de reacción supuesto será el correcto y además, del ajuste a la función se puede calcular el valor de la constante cinética. Partiendo de la siguiente ecuación:

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^\alpha, \quad \text{donde } A \text{ es el reactivo a estudio} \quad (2.11)$$

Separando variables e integrando con los límites de integración: $t=0$ $C_A = C_{A0}$, $t=t$ $C_A = C_A$ se obtiene:

$$\frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right) = kt \quad (2.12)$$

La ecuación anterior 2.12, es la expresión genérica que resulta para todos aquellos valores de α , u orden de reacción diferentes de 1. Esta ecuación es ventajosa si se conoce los órdenes de reacción que puede tener la reacción a estudio, cuya información se puede obtener por ejemplo a través de fuentes bibliográficas como por ejemplo artículos científicos.

La expresión de orden 1 quedaría tal que así:

$$\ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = kt \quad (2.13)$$

mientras que la expresión de orden 2 sería la siguiente:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2.14)$$

Se han resuelto la expresión para estos órdenes de reacción, debido a la multitud de literatura que dice que la cinética de la reacción es aproximadamente 1 con respecto a cada uno de los reactivos, lo que da orden global igual a 2 para las pruebas equimolares y orden 1 para las pruebas con exceso. No obstante, en estos artículos [16], [17], [18] concretamente se puede confirmar dicha información.

Para la interpretación y obtención de dichos parámetros cinéticos a través de este método es necesario realizar ciertas representaciones o gráficas, que dependerán del orden que se haya impuesto en las ecuaciones anteriores. Para las reacciones de orden 1 (en principio con exceso de acetato de etilo): se representa una gráfica donde el eje

horizontal será el tiempo y el eje vertical $\ln(C_{A0}/C_A)$, y si se obtiene una línea recta la reacción es del orden impuesto. Para las reacciones de orden 2: se mantiene el eje horizontal pero en el eje vertical se representa $1/C_{A0}-1/C_A$, y de igual manera si se obtiene una línea recta, el orden será 2. En ambos casos, la constante cinética viene dada por la pendiente de la recta.

La desventaja del método integral es que no se calcula directamente el orden de reacción, sino que se determina por “prueba y error”. Por otro lado si el orden de reacción es conocido con ayuda de bibliografía como se ha mencionado antes, este método es el más preciso. Además, en cuanto a número de datos experimentales, también sale bien parado puesto que se necesitan tanta cantidad como puede ser el método diferencial, el siguiente que se va a explicar.

2 4 2 Método Diferencial

El método diferencial es el segundo de los métodos que se utiliza en este trabajo. Para su aplicación es necesario conocer valores de velocidad de reacción ($-r_A$) en función del tiempo, es decir, datos diferenciales. En este método se parte de la ecuación 2.11, pero en vez de integrar dicha ecuación, se toman logaritmos, dando lugar a:

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + \alpha \ln(C_A) \quad (2.15)$$

En este caso la obtención de los datos deseados tiene un proceso inverso, puesto que el orden de reacción no se impone sino que es lo que se saca de la representación. En este método lo fundamental es tener esos datos diferenciales puesto que después se gráfica el $\ln(-dC_A/dt)$ frente a $\ln(C_A)$, del cual se deduce que la ordenada en el origen es $\ln(k)$ y la pendiente es el orden de la reacción, lo que puede verse visualmente en la Figura 2.3.

La desventaja de este método es que se necesitan primero los datos diferenciales lo que implica un gran trabajo y que puede ser una posible fuente de error. Sin embargo, la ventaja es que el orden de reacción se determina directamente no como en el método integral.

2 5

Determinación de la variación de la constante cinética con la temperatura

Del mismo modo que se ha ido insistiendo en los factores que pueden tener influencia en la cinética química (véase 1.3.2), cabe hacer mención especial a la temperatura. Por ello, en este trabajo el reactor utilizado estará calefactado, y la temperatura se mantendrá constante mediante una camisa conectada al baño termostático de la Figura 3.6.

Allá por 1920 William Lewis y otros químicos propusieron la Teoría de las Colisiones. De una manera muy breve, se puede decir que esta teoría afirma que para que suceda un cambio químico debe haber choques o colisiones entre las moléculas de las sustancias. Sin embargo, no todos los choques que sucedan serán exitosos para originar cambios, sino que deben cumplir dos requisitos:

- Que la energía cinética del choque sea la suficiente para romper los enlaces existentes entre los átomos.

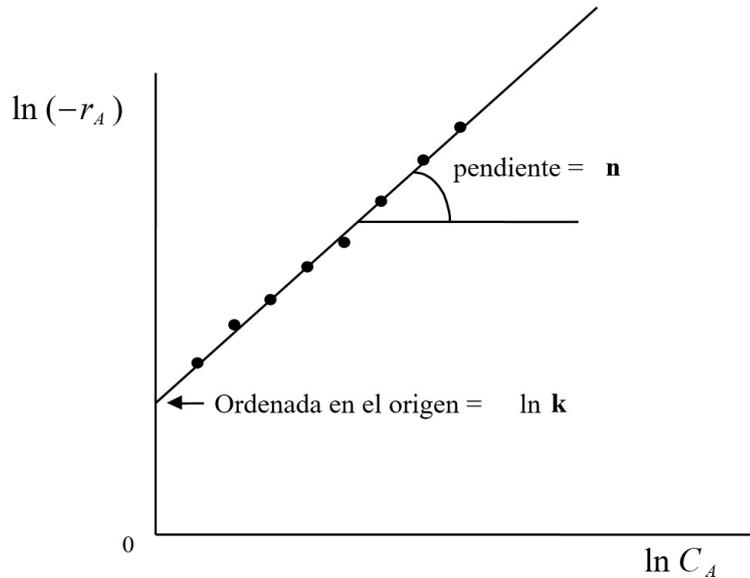


Figura 2.3: Aplicación del método diferencial

- Que el choque se realice con la orientación adecuada para formar la nueva molécula.

A la energía cinética o barrera de energía que es necesaria llegar para romper los enlaces químicos se le denomina Energía de Activación (E_a). Ya en el capítulo 1 se comentó que al aumentar la temperatura, aumentaba la velocidad de las moléculas y con ello el número de choques y la energía de las moléculas que chocan. Esto se ilustra en la Figura 2.4, de la cual se puede deducir que la probabilidad de que las moléculas tengan suficiente energía como para superar la barrera energética aumenta con la temperatura.

Svante August Arrhenius definió precisamente que la dependencia de la constante de velocidad (k) con la temperatura es de la siguiente manera:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.16)$$

donde A es el factor de frecuencia (una constante preexponencial), y R es la constante molar de los gases. Con los métodos diferencial e integral aplicados a ensayos a diferentes temperaturas, se obtienen diferentes valores de la constante cinética. Tomando logaritmos en la ecuación 2.16, y representando $\ln(k)$ frente a $1/T$ se puede obtener tanto el factor de frecuencia (A) como la energía de activación (E_a). La energía de activación es el producto de la pendiente de la recta y la constante molar de gases, mientras que el factor de frecuencia será el número e , elevado a la ordenada en el origen. De manera gráfica es lo que se trata de plasmar en la Figura 2.5.

Nótese que aún no se han especificado en algunas ecuaciones o conceptos las unidades utilizadas, eso será definido en apartados venideros, puesto que se considera que lo importante tener conocimiento del concepto, y que el tratamiento de datos se hará posteriormente.

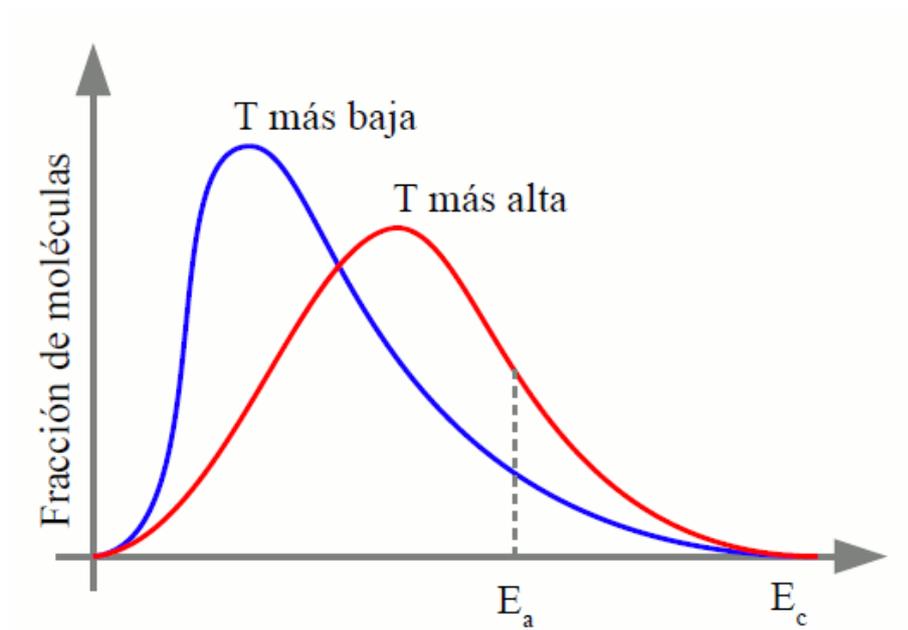


Figura 2.4: Influencia de la temperatura en el nº colisiones eficaces. Fuente: *alonsoformula.com*

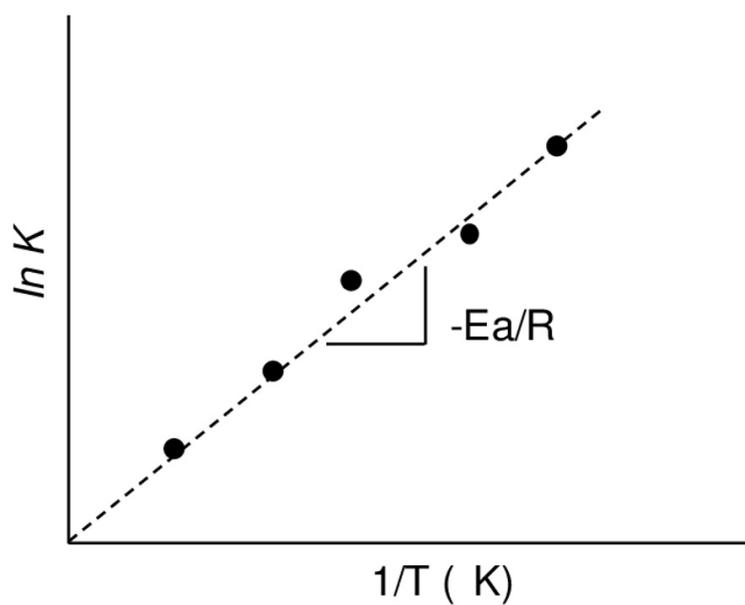


Figura 2.5: Aplicación de la determinación de la constante cinética

2 6

Método de regresión múltiple no lineal

Este método se puede considerar más complejo que los anteriores, pero tiene como ventaja de que solamente en un paso se determinan α , A y E_a . La complejidad de este método hace que la herramienta usada sea potente en el entorno matemático y se realiza a través del software Matlab. Combinando las ecuaciones 2.11 y 2.16 se obtiene:

$$\frac{-dC_A}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_A^\alpha \quad (2.17)$$

Si esta ecuación la integramos separando variables e introducimos varias condiciones definiendo el reactivo, los límites de integración, el equilibrio de la misma entre otras, dará lugar a una ecuación particularizada, que será de objeto en el último capítulo de este trabajo 5. Principalmente lo que se hace es proporcionar a Matlab los datos experimentales del ensayo, y con el software se ajusta una curva a la curva experimental, de tal manera que se obtienen a la vez las tres incógnitas. Una de las claves para que dicho ajuste sea eficaz es que la semilla que se le dé sea excelente, de esta manera los valores del ajuste serán los adecuados. Precisamente Al Mesfer et al. [19] estudiaron a través de este método como optimizar el proceso de conversión de la reacción de saponificación del acetato de etilo, viendo la influencia que tenían algunos factores como la velocidad de agitación, la concentración de los reactivos, el volumen del reactor entre otros.

2 7

Diseño de un reactor

Previamente se ha citado que la cinética química tiene un papel fundamental en la ingeniería química y en consecuencia en el diseño de reactores. En este apartado se pretende usar la ecuación cinética obtenida en un reactor discontinuo, para realizar unos cálculos de diseño de un reactor continuo de mezcla perfecta. Por ello, si se tienen los datos de los parámetros cinéticos, se pueden realizar estudios de su comportamiento.

A modo aclaratorio el esquema de apoyo para el balance de moles del reactor se puede observar en la Figura 2.6, que puede escribirse así:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} \mp \text{moles reaccionan} = \text{moles acumulados} \quad (2.18)$$

de aquí se puede eliminar el término de masa acumulada porque se quiere resolver el balance de un sistema de flujo en continuo y en estado estacionario. Por tanto, reescribiendo la ecuación queda:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \pm \text{moles reacciona} \quad (2.19)$$

Sustituyendo los términos de caudal volumétrico (Q) que es el volumen que procesa el reactor en un determinado tiempo, de concentración de entrada y salida (C_0 y C) y siendo V el volumen del reactor:

$$Q(C_0 - C) = -rV \quad (2.20)$$

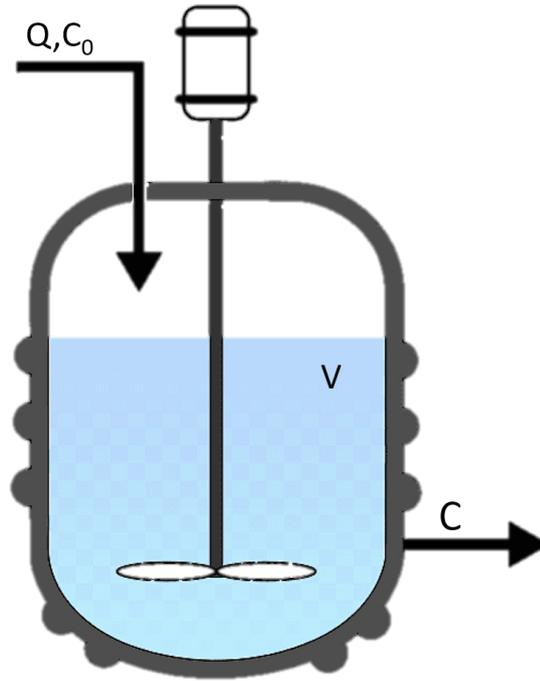


Figura 2.6: Esquema visual del balance de moles del reactor. Fuente: [researchgate.net/profile/Antonio-Barba](https://www.researchgate.net/profile/Antonio-Barba)

Aplicando la relación vista durante este capítulo de la velocidad de reacción, puede renombrarse como:

$$Q(C_0 - C_{NaOH}) = k(T) \cdot C_{NaOH}^m \cdot C_{AcEt}^m \cdot V \quad (2.21)$$

Cabe recordar que la ecuación anterior tiene validez dado que un reactor de mezcla perfecta la concentración de salida es la misma que la que hay dentro del reactor. De esta ecuación mediante los ensayos y la posterior aplicación de los métodos se tienen los valores de todas las variables excepto de Q y de C_{NaOH} , y solamente se tiene una ecuación. Para solucionar esto y poder representar la evolución de la concentración de salida y dar una interpretación se opta por renombrar alguna variable:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.22)$$

A τ se le denomina tiempo espacial, y es un parámetro que se usa para el diseño de reactores químicos, y en el caso de reactores de mezcla perfecta será igual al tiempo de residencia medio en el reactor. De ahí que la relación sea entre el volumen del reactor y el caudal volumétrico. Reescribiendo la ecuación 2.21 y despejando la concentración de salida se tiene:

$$C = C_0 - \tau \cdot k(T) \cdot C_{NaOH}^m \cdot C_{AcEt}^m \quad (2.23)$$

De esta manera, proporcionando valores lógicos de Q , se puede conocer como varía la concentración de salida en función del tiempo espacial. Los resultados obtenidos en este trabajo se representan en el capítulo 5. No obstante, como adelanto, se han tratado ensayos equimolares por lo que para ser más concretos, la ecuación 2.23 puede simplificarse como:

$$C_{NaOH} = C_0 - \tau \cdot k(T) \cdot C_{NaOH}^{n+m} \quad (2.24)$$

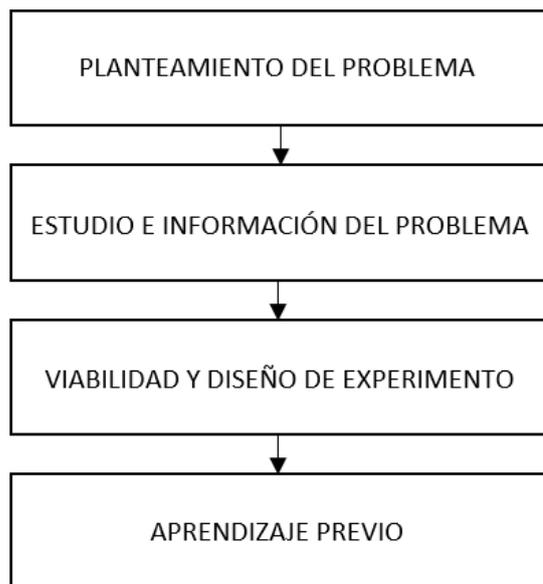


Figura 2.7: Diagrama de bloques fase pre-experimental

2 8

Diseño de experimento

Teniendo en cuenta el sistema al que hay que enfrentarse se decide analizar distintas variables para la decisión de utilizar ciertos conocimientos estadísticos que apoyen los químicos de manera que se adecue principalmente a: la instrumentación, el tiempo disponible de realización del experimento, la información previa de experimentos realizados por otros usuarios. Esta serie de acciones a contemplar se le denomina viabilidad del experimento. En ciertas ocasiones, este concepto es erróneo y se tiende a sobredimensionar el experimento dado que se quiere lograr analizar la mayor cantidad de factores para realizar un experimento completo. Sin embargo, en gran parte de los mismos el factor tiempo disponible ya sea de la instrumentación, del usuario o la urgencia de la hacienda no es el suficiente para el experimento que se ha planteado.

A modo de resumen, en la Figura 2.7 se muestra de manera concreta los pasos tomados en la fase pre-experimental. Una vez conocido el sistema y los objetivos generales se realiza un estudio preliminar del mismo y se consultan informaciones previas adquiridas. Tras ello, se llega al paso donde se diseña el experimento, es decir, se eligen factores, se le da la magnitud adecuada. Por último, se realizan una serie de ensayos a modo de prueba piloto para familiarizarse con la instrumentación, tomar ciertos tiempos y medidas entre otros factores y tras ello salvo que haya que recalcularse algún paso anterior, se puede pasar a la fase experimental, la cual en capítulos posteriores.

Cabe decir que el diseño de experimento que se ha hecho en este trabajo es básico y no se han aplicado técnicas complejas como pueden ser diseños factoriales al uso, sino que se han adoptado algunos de los conceptos que se especifican en el libro [12]. Sin embargo, si que con unas nociones básicas apoyadas en la literatura se puede tomar parte del experimento e intentar reducir el error o residuos que aparecen en los datos resultantes.

Desgranando pues, lo que ha supuesto el diseño de experimento en este trabajo:

- **Información previa:** recopilar datos de ensayos anteriores, con las máximas

similitudes posibles en términos como el sistema o los equipos utilizados para proporcionar una visión preliminar general efectiva que facilite las tareas posteriores

- **Factores:** detectar los factores que tienen influencia y los que no tienen en base a la acción anterior. En este trabajo se han estudiado la temperatura y la concentración de reactivos, pero por otro lado se han desechado otros como pueden ser la velocidad de agitación, el volumen del reactor por razones de viabilidad o por literatura encontrada que hacía presagiar que no serían influyentes, como en el artículo [19].
- **Organización:** teniendo en cuenta los niveles de los factores elegidos, es decir, los diferentes valores que pueden tomar los factores, la temperatura tiene tres niveles (los necesarios para poder obtener los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia), y la concentración variará si es una reacción equimolar que tiene dos niveles, y de la misma manera para las reacciones en exceso de acetato de etilo. Además, otra técnica utilizada es la bloqueización, que consiste en realizar paquetes entre los diferentes ensayos de manera que se puedan eliminar fuentes de error no controlables como son el día de ejecución, y por ello añadido a las cuestiones de tiempo se hacen dos ensayos por día y no más.
- **Medidas:** la concentración respecto al tiempo se calcularán a través de la toma de valores de pH y conductividad de los ensayos.

Obviamente que existen técnicas como la aleatorización de la realización de ensayos o la réplica y repetición de los mismos que hacen el experimento más certero si cabe, pero ha de comprenderse que logísticamente es complicado y no es objeto principal de este trabajo. La tabla resultante es la 4.1.

DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO

3 1

Introducción

Con el objetivo de adquirir la información necesaria para obtener los parámetros cinéticos de los diferentes ensayos, se necesitan varios elementos. Por ello, este sistema está compuesto de diferentes equipos e instrumentos que realizan distintas funciones, mantener la temperatura deseada, medir magnitudes como la conductividad o el pH. El objetivo de este capítulo es dar cabida a todos y cada uno de los equipos de modo detallado. La mayoría de las figuras que se van a mostrar durante el desarrollo son de autoría propia, es por ello que no se referenciarán éstas.

3 2

Descripción del sistema

A modo de recuerdo, el sistema que se va a ensayar es un reactor discontinuo de laboratorio, agitado y calefactado, similar al representado esquemáticamente que se puede observar en la Figura 3.1. Con objeto de que la descripción sea lo más ordenada posible se va a realizar de la parte superior a la inferior.

En la parte más alta del esquema 3.1 se puede ver un cilindro que va unido a su vez a un cilindro de menor diámetro, llegando este último hasta el profundo interior del reactor. Este conjunto de elementos es el agitador. Cercano a la unión de la parte inferior con la parte superior del reactor se encuentra una apertura por donde se introducirá los sensores de pH y conductividad que serán los encargados de las mediciones de ambas magnitudes y transmitir las a los equipos. En este trabajo puede ser pHímetro o conductímetro como se muestra en el esquema 3.1. Por otra parte en la parte superior también se encontrará el orificio por el cual se introducirá un termómetro a modo de chequeo. Además, ya en la parte inferior hay dos elementos más, una conexión hacia un baño termostático y una válvula de descarga de la disolución hacia un sumidero (véase 3.2).

Una vez se han explicado los equipos utilizados y el sistema de manera general y sin detalles, es necesario dar a conocer sus peculiaridades con el objeto de que el lector se acerque más a la realidad del experimento y pueda sentirse más familiarizado. El sistema donde se han realizado los ensayos se presenta en la Figura 3.2.

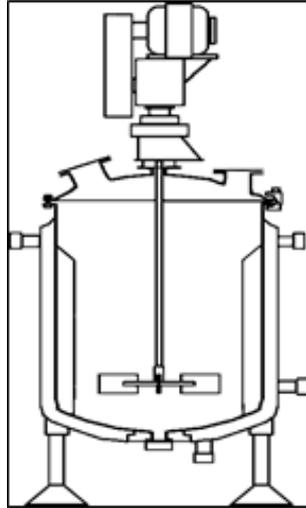


Figura 3.1: Representación esquemática de un reactor discontinuo, agitado y calefaccionado



Figura 3.2: Reactor usado para los ensayos



Figura 3.3: Regulador de velocidad del agitador

3 3

Equipos del sistema

El equipo encargado de que se produzca un movimiento entre líquido con el objetivo de que se mezclen perfectamente es el agitador, aunque en alguna literatura puede encontrarse también denominado como mezclador. El agitador utilizado en este trabajo se puede ver tanto en la Figura 3.3 como en la Figura 3.4.

En la primera de ellas Figura 3.3, se puede observar el regulador de velocidad del agitador, donde se puede seleccionar la velocidad en diferentes niveles, en este caso este agitador IKA RW16 BASIC, desde 40 hasta 1200 revoluciones por minuto. Concretamente este equipo es ideal para tareas relativamente sencillas y medios de viscosidad baja. Mientras que en la segunda de las figuras 3.4 se puede ver un proceso de agitación de los realizados durante estos meses. No obstante lo interesante es ver la parte inferior del varilla la cual tiene un diámetro inferior a 10 mm, y una forma final de semicírculo que ayuda a que se mezcle la disolución de la mejor manera posible.

El segundo de los equipos que se explican en esta sección es el baño termostático, el cual tiene una importancia enorme en este trabajo, puesto que la temperatura es uno de los factores, tal y como se ha explicado en el capítulo anterior, con mayor influencia en los resultados. El baño utilizado es un TECTRON BIO SELECTA, que cuenta con



Figura 3.4: Parte inferior del agitador donde se encuentra la varilla

un sensor de la temperatura por termorresistencia Pt 100.

En la primera de las figuras que se presentan sobre este equipo, Figura 3.5, se puede contemplar el regulador de temperatura del baño, con el que se puede ajustar la temperatura desde los 5°C hasta los 100°C, notablemente suficiente para los ensayos de este trabajo. Además, en esa misma figura se puede observar otro termómetro que tiene como función servir de chequeo de que funciona bien el baño. Por ende es en la segunda, Figura 3.6 donde se ve de manera más completa y uno puede imaginarse más claramente como está conectado al reactor, por esa tubería de plástico.

3 4

Equipos de medida y adquisición de datos

Se puede decir que los equipos anteriores son indispensables para el desarrollo del trabajo, pero si se es honesto, los siguientes que se van a presentar tienen la misma importancia. Hay una frase de Lord Kevin, físico y matemático, que dice “lo que no se mide no se puede mejorar”, y que en nuestro caso se puede adaptar a “lo que no se mide no se conoce”. De ahí la vital importancia de estos equipos que se detallan a continuación, que son los encargados de medir y adquirir datos para después analizarlos.

Por muy trivial que parezca no está de más comentar que tras haber realizado los cálculos analíticos y saber las cantidades a utilizar de cada uno de los productos, para controlar dichas medidas se ha utilizado una balanza adecuadamente calibrada, concretamente la que se muestra en la Figura 3.7.

Los equipos que se presentan a continuación se pueden considerar de medida, pero a la vez de adquisición de datos. Esto es porque, el equipo de la Figura 3.8 (se encuentra



Figura 3.5: Regulador de temperatura del baño



Figura 3.6: Baño termostático empleado



Figura 3.7: Balanza empleada en este trabajo

a la izquierda de la imagen) no tiene la capacidad de mandar los datos directamente a los ordenadores, dado que es más antiguo, y por lo tanto sirve para medir los valores de pH que en el instante tenga la disolución, pero no para transferirlos. Sin embargo, el equipo que se puede ver en la Figura 3.9 (se encuentra a la izquierda de la imagen), es más nuevo y presenta dos principales diferencias respecto al anterior. La primera es que no solamente es capaz de medir valores de pH sino que también proporciona valores de conductividad. La segunda de las diferencias es que si que es capaz de transferir los datos cada cierto periodo de tiempo (configurable) hacia equipos como ordenadores o incluso con sistema de almacenamiento propio de hasta 1000 datos con fecha y hora, lo que lo hace una gran ventaja sin lugar a dudas. El software del que se ha hecho uso para la recepción de estos datos es el Data Link y el modelo de este equipo es el COND 7 de Vio. Aún así, en este trabajo se han utilizado ambos y por eso se muestran, por la simple razón de que en algunas situaciones los datos no se correspondían con lo estudiado en el capítulo 2. En ambas figuras 3.9 y 3.8, se pueden observar otros elementos que no se han comentado aún, como son los botes de calibración y en la parte derecha los sensores de conductividad y pH, que son los encargados de transmitir al equipo los datos.



Figura 3.8: Maletín con los elementos del pHímetro



Figura 3.9: Maletín con los elementos del conductímetro-pHímetro

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 1

Introducción

En este capítulo se expone el procedimiento empleado para la realización de los ensayos. Antes de realizar los ensayos ha sido necesario preparar toda la instrumentación para posteriormente realizar el montaje del sistema. Esta preparación previa se refiere a los instrumentos explicados en el capítulo 3, así como a los conceptos teóricos aplicados en el capítulo 2 para la adecuada organización de los mismos. Posteriormente, tras los ensayos los resultados obtenidos se han tratado con diferentes softwares como Microsoft Excel, Matlab, Data Link.

4 2

Procedimiento del experimento

En los procedimientos experimentales es básico y fundamental tener una estructura de realización. En este trabajo no se ha realizado un diseño de experimento complejo, pero si que se han adquirido algunos conceptos explicados por Peña en su libro [12]. La tabla de los ensayos es la siguiente:

DÍA	EQUILIBRIO REACCIÓN	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIÓN NaOH [M]
1	EQUIMOLAR	25	0,05
1	EQUIMOLAR	25	0,025
2	EQUIMOLAR	30	0,05
2	EQUIMOLAR	30	0,025
3	EQUIMOLAR	35	0,05
3	EQUIMOLAR	35	0,025

Tabla 4.1: Organización de ensayos en igualdad de concentraciones

Como se puede ver en la anterior tabla se ha intentado organizar en función de los distintos factores a tener en cuenta. De manera detallada las columnas anteriores reflejan:

- **Día:** indica el n^o de día que se realiza el ensayo. Toma valores desde 1 hasta 6.
- **Equilibrio reacción:** indica las proporciones en las que se añaden los reactivos. Toma valores de equimolar o exceso (de acetato de etilo).
- **Temperatura:** señala la temperatura a la que debe realizarse el ensayo. Toma valores de 25°C, 30°C o 35°C. Se eligen tres diferentes para medir posteriormente la influencia en los parámetros cinéticos.
- **Concentración:** señala la concentración inicial del elemento en la solución antes de añadir el acetato de etilo. Se varía con el objeto de estudiar la influencia en los parámetros cinéticos, pero está limitada a valores no muy altos debido a que sino la ecuación no se puede considerar irreversible.

En la tabla 4.1, únicamente se encuentran los ensayos realizados en igualdad de moles de acetato de etilo y sosa. Sin embargo, el resto de los ensayos finales con exceso de acetato se muestra en la tabla 4.2. Cabe recordar que el cambio principal respecto a la tabla 4.1, sería que la concentración de acetato de etilo es diez veces en términos molares a la sosa, tal y como se ha detallado en el capítulo 2, manteniéndose los tres niveles de temperatura y los dos de concentración inicial de sosa.

DÍA	EQUILIBRIO REACCIÓN	TEMPERATURA (°C)	CONCENTRACIÓN AcEt [M]
4	EXCESO	25	0,5
4	EXCESO	25	0,25
5	EXCESO	30	0,5
5	EXCESO	30	0,25
6	EXCESO	35	0,5
6	EXCESO	35	0,25

Tabla 4.2: Organización de ensayos con exceso de acetato

4 3

Procedimiento de preparación, realización y análisis de ensayos

Esta sección tiene como objetivo explicar y mostrar el progreso desde que se prepara la instrumentación hasta la obtención de los valores de pH-conductividad y por tanto los resultados de los ensayos. Se puede dividir en dos partes principales: experimental y post-experimental. A modo de resumen la Figura 4.1 muestra un diagrama de bloques de la parte experimental y la Figura 5.1 muestra el análogo de la parte post-experimental. A continuación se explican ambas de una manera más detallada.

4 3 1 Fase experimental

En primer lugar, se comprueba que todos los equipos que vayan a utilizarse están en disposición de hacerlo, y de igual manera con los instrumentos. Acto seguido, se mira la tabla 4.1 (o la equivalente para ensayos con exceso de acetato de etilo), para conocer los valores de los factores de ese ensayo. En esta parte tiene gran importancia asegurarse

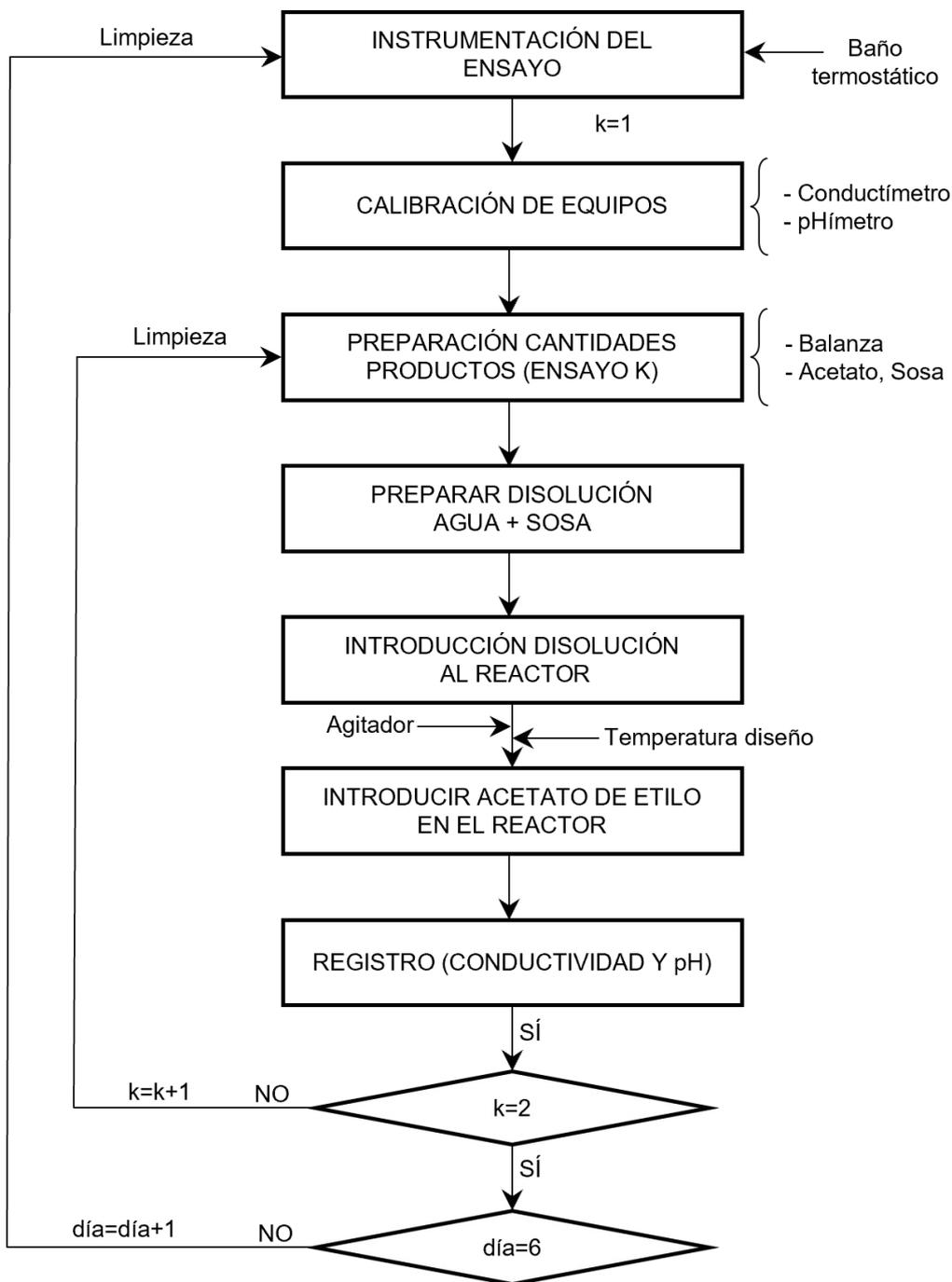


Figura 4.1: Diagrama de bloques fase experimental



Figura 4.2: Uno de los patrones de calibración utilizados

que los equipos están calibrados. Para ello se utilizan unos patrones de medida, como el que se muestra en la Figura 4.2. Los sensores de los respectivos equipos que se mostraban en el capítulo anterior (véase 3.9 y 3.8) se introducen en un recipiente junto con el líquido del patrón de calibración y se procede a la misma. Cabe recalcar este paso puesto que si los equipos no están calibrados, el resto de acciones posteriores no tienen validez alguna.

A modo aclaratorio, cabe decir que una vez se inicia la preparación de cantidades de los productos también se procede a encender el baño termostático, para que el sistema adquiera la temperatura deseada con mayor celeridad.

1. **Preparación de cantidades de los productos:** usando la información de los cálculos analíticos hechos previamente se pesa la cantidad de sosa, acetato de etilo. Cabe decir que el acetato al ser un líquido se pesa en un vaso, mientras que las perlas de sosa se pesan sobre un papel, con el objetivo de que sea más sencilla su posterior adición al matraz aforado. Por otro lado, decir que la sosa utilizada tiene una pureza del 98 %, dato tenido en cuenta así como la pureza del 99,5 % del acetato de etilo.
2. **Preparación disolución agua + sosa:** se introduce las perlititas de sosa en el matraz (Figura 4.3) junto con cierta cantidad de agua desionizada y se disuelve la sosa. Tras ello, se completa el resto del volumen de la solución hasta llegar a 1,5 litros en total con agua desionizada de nuevo.
3. **Introducción disolución en el reactor:** la disolución acuosa de NaOH preparada se vierte en el reactor.

4. **Tiempo de espera:** se toma un tiempo de espera hasta que la disolución en el reactor alcance la temperatura deseada y se encuentre agitada perfectamente para que las mediciones sean fiables.
5. **Introducción acetato de etilo en el reactor:** se vierte la cantidad definida de acetato de etilo, teniendo en cuenta el n^o de moles, su peso atómico y su pureza, en el reactor con el objeto de que comience la reacción química. Los volúmenes de acetato en los casos más favorables constituyen el 1% en comparación con el volumen de reactor. Además, al ser el acetato un líquido unido a la agitación del reactor, la mezcla con la solución acuosa en el reactor es rápida. La intención de añadir el acetato puro es minimizar tiempos.
6. **Medición:** se mide la conductividad y/o valor del pH de la disolución durante 40 minutos.
7. **Fin de ensayo y preparación de uno nuevo:** una vez se da por terminado el ensayo, se procede a la desconexión de los equipos así como a la limpieza de cada uno de los utensilios usados.

De las tareas anteriormente descritas, se va a detallar más ambas mediciones hasta obtener el valor de la concentración. En el caso que se midan los valores del pH, es sencillo obtener la concentración aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Concentracion} = 10^{\text{pH}-14} \quad (4.1)$$

donde pH en la ecuación se refiere al valor medido.

Mientras que si la medición es con el conductímetro, la tarea consiste en realizar una curva de calibración, es decir, tomar varias medidas de conductividad con una concentración determinada y sacar la recta de ajuste. Con la curva de calibración, la ecuación para calcular el valor de la concentración queda:

$$\text{Concentracion} = a \cdot \text{conductividad} + b \quad (4.2)$$

donde a y b son los coeficiente de la recta, mientras que la conductividad es el valor medido del ensayo.

No obstante, hay otros métodos como el que se puede leer en el artículo [20], donde con la medición de la conductividad inicial antes de que comience la reacción (k_0), la conductividad cuando tiende a hacerse constante (k_∞) y la concentración inicial del reactivo que se quiere medir (c_{A0}). Para un tiempo t se mide la conductividad (k_t) y en ese instante pueden calcularse el numero de moles por litro de acetato y sosa que han reaccionado hasta ese tiempo (x), esto es lo que representa la ecuación 4.3:

$$x = c_{A0} \frac{k_0 - k_t}{k_t - k_\infty} \quad (4.3)$$

Este valor se sustituye en la ecuación 4.4 y se obtiene el valor de concentración.

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = kt \quad (4.4)$$

donde en este caso la k representa la constante cinética, c_{A0} y c_{B0} las concentraciones iniciales de los reactivos A y B respectivamente. Mientras que t es el tiempo.



Figura 4.3: Uno de los matraces utilizados

4 3 2 Fase post-experimental

Tras tener conocimiento de los pasos que se siguen en cada uno de los ensayos, se procede a explicar el primero de los pasos (análisis de datos) de la fase siguiente, la fase post-experimental. El diagrama completo de esta fase se encuentra en el siguiente capítulo, concretamente corresponde a la Figura 5.1.

1. **Comprobaciones breves de datos:** con el software DataLink se realiza un análisis preliminar. Este análisis consiste en hacer un filtrado de los datos obtenidos sin mucho detalle, únicamente con la finalidad de chequear que los datos tienen buen aspecto en términos cuantitativos, así como que se han recolectado todos los datos durante toda la duración del ensayo. En la Figura 4.4 se muestra como ejemplo un ensayo. En ella se puede ver como se tiene (si se lee de izquierda a derecha de la imagen): n^odato, fecha del ensayo, hora, valor (conductividad o pH), unidades del valor, así como la temperatura y sus unidades. No obstante, a la derecha (Logger) se puede configurar cada cuantos segundos se quiere registrar el dato y más información adicional. En la parte superior hay diferentes acciones para su exportación y una opción de representar los datos.
2. **Filtrado y tratado de datos:** este segundo paso consiste en utilizar esa herramienta de representación en DataLink para intentar obtener información en el mínimo tiempo posible. Si no se detectan grandes anomalías en ello, se procede a exportar los datos a Excel, puesto que la primera acción de filtrado está terminada. A modo de ejemplo, se muestra en 4.5 las gráficas que resultan de DataLink y que se han utilizado.
3. **Primeros cálculos:** en este paso se utiliza el software Excel, para hacer alguna representación primeriza con la finalidad de obtener parámetros de las curvas, posibles ajustes entre otras cosas. Además, algunos cálculos basados en los métodos explicados anteriormente integral y diferencial.

The screenshot shows the DataLink v2.0 software interface. At the top, there is a menu bar with options: 'Exportar a Excel', 'Abierto de archivo', 'Exportar a PDF', and 'Selección de idioma'. Below the menu bar are buttons for 'Limpiar' and 'Guardar en el archivo'. The main area is divided into two tabs: 'Tabla' (selected) and 'Gráfico'. The 'Tabla' tab displays a data table with the following columns: '#', 'Fecha', 'Hora', 'Valor', 'U.J.M.', 'Modo', 'Temp', 'U.J.M.', 'MTC/ATC', and 'DHS'. The table contains 21 rows of data. To the right of the table is an 'Información' panel, which is currently empty. At the bottom right, there is a 'Logger (±1s)' panel with a dropdown menu.

#	Fecha	Hora	Valor	U.J.M.	Modo	Temp	U.J.M.	MTC/ATC	DHS
1	10/05/2022	18:56:25	11,74	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
2	10/05/2022	18:56:27	11,69	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
3	10/05/2022	18:56:29	11,63	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
4	10/05/2022	18:56:31	11,63	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
5	10/05/2022	18:56:33	11,57	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
6	10/05/2022	18:56:35	11,45	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
7	10/05/2022	18:56:36	11,45	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
8	10/05/2022	18:56:39	11,34	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
9	10/05/2022	18:56:41	11,28	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
10	10/05/2022	18:56:43	11,23	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
11	10/05/2022	18:56:45	11,17	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
12	10/05/2022	18:56:47	11,11	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
13	10/05/2022	18:56:49	11,06	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
14	10/05/2022	18:56:51	10,95	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
15	10/05/2022	18:56:53	10,89	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
16	10/05/2022	18:56:55	10,84	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
17	10/05/2022	18:56:57	10,73	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
18	10/05/2022	18:56:59	10,73	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
19	10/05/2022	18:57:01	10,62	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
20	10/05/2022	18:57:03	10,57	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	
21	10/05/2022	18:57:05	10,52	mS/cm	COND	25,0	°C	MTC	

Figura 4.4: Chequeo preliminar en el software DataLink

4. **Cálculo y representación:** una vez se llega a este punto, ya los cálculos se intensifican, se realizan de manera más detallada, se procede a obtener la mayor información posible y su almacenamiento y a realizar cálculos y representaciones en el software matemático Matlab.

Los dos últimos pasos no se detallan en profundidad puesto que tienen mayor cabida en el capítulo anterior 2 donde se explican los diferentes métodos y conceptos matemáticos usados, así como en el siguiente capítulo 5, donde se representan los resultados en Matlab y se dan explicaciones acerca de ello.

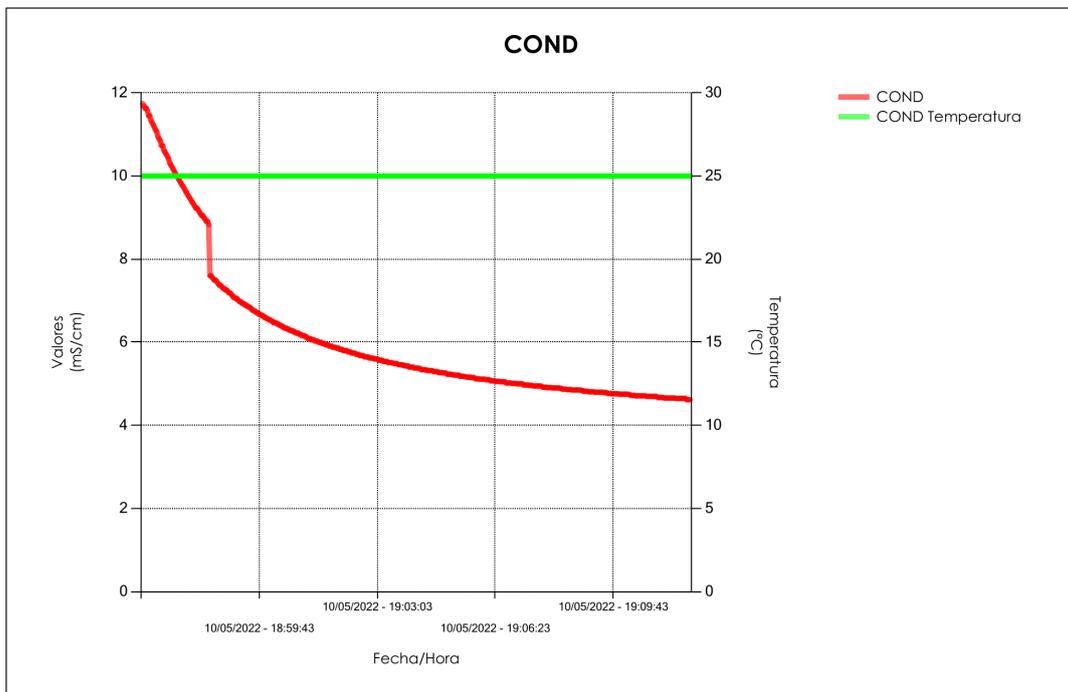


Figura 4.5: Gráfica conductividad frente al tiempo obtenida a través del software DataLink

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5.1

Información básica previa

Este capítulo final tiene como objetivo dar a conocer los resultados y conclusiones obtenidas de los ensayos, tanto por separado como en conjunto.

De manera análoga a los diagramas de las fases anteriores, la Figura 5.1 muestra los pasos seguidos hasta llegar a las conclusiones del trabajo. Con los datos obtenidos a través de los equipos que miden tanto pH como conductividad y del software Data Link, se procede a realizar un filtrado de datos, en los que se tomaron algunas decisiones, como la eliminación de algún ensayo. Tras notar ciertos valores sospechosos al representar la evolución de la concentración con el tiempo, así como los valores obtenidos de la constante cinética (k), se decide que el ensayo realizado en condiciones de exceso de acetato (0,25 M) a 30 °C va a eliminarse de los siguientes pasos. Los restantes 11 ensayos sí que se han estudiado e interpretado. Dentro del trabajo o etapa de estudio e interpretación de datos, se va a seguir una estructura similar a la del capítulo 2: primeramente se va a enseñar la evolución de la concentración con el tiempo, particularizando para los ensayos en igualdad de concentraciones y aquellos en los que hay exceso de acetato de etilo. Dentro de ese mismo punto se explicarán ciertos aspectos de los métodos de arreglo experimental que ya se vieron teóricamente, pero que será aquí donde se vean reflejados en nuestro trabajo. Posteriormente, se hará uso de lo aprendido acerca de S.A. Arrhenius para aplicarlo en estos mismos ensayos. Además, también se hará uso de la herramienta matemática de modelos de regresión lineal múltiple. Finalmente, se representará el diseño de reactor ya con anterioridad teóricamente presentado.

Por último, en base a todo lo anterior, se darán algunas conclusiones principales del trabajo, aquellas que se crean que son de mayor firmeza y relación con lo acometido durante todo el proceso, así como unas pinceladas acerca de futuras líneas de investigación.

Nótese además que no se presentan todas las gráficas de todos los ensayos, puesto que sería un tanto monótono y poco relevante. En consecuencia se ha tratado de seleccionar aquellas imprescindibles para la explicación en profundidad de los objetivos del trabajo. Además, decir que a pesar de que un inicio las medidas venían a través de sensores de conductividad, se decidió optar por mediciones de pH, tal y como hicieron en [21] Zenteno et al. donde destaca la precisión de realizarlo de esta manera

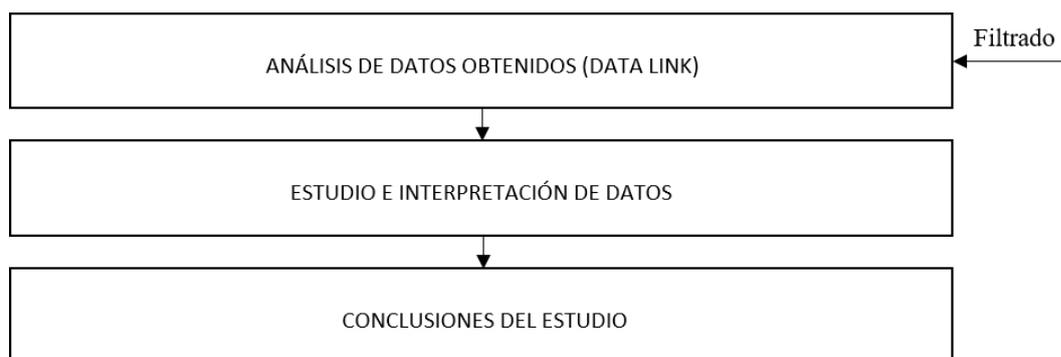


Figura 5.1: Diagrama de bloques fase post-experimental

al monitorizar las reacciones químicas. En el caso de las medidas de conductividad ocurría que en poco tiempo las medidas de conductividad se quedaban constantes, lo que dificultaba los pasos venideros y aplicación de métodos. Precisamente esto mismo ocurre en el artículo [20].

5 2

Evolución de la concentración con el tiempo

Esta sección tiene como meta representar como varía la concentración conforme avanza el tiempo. Debido a los cambios significativos que hay entre los ensayos se ha optado por dividirla en tres partes: la primera donde se muestran ensayos realizados con mezcla estequiométrica, la segunda aquellos con exceso de acetato de etilo y finalmente analizar los parámetros cinéticos estudiados.

5 2 1 Equimolar

Las tres primeras figuras (5.2, 5.3 y 5.4) representan ensayos en igualdad estequiométrica, sin embargo no en las mismas condiciones. La Figura 5.2 corresponde a un ensayo realizado a 25 °C con una concentración inicial de 0,05 M, mientras que en la Figura 5.3 la concentración inicial es de 0,025 M. En ambas se puede distinguir tres curvas, que corresponden a: la curva de puntos azules son los datos experimentales medidos, la curva de color naranja corresponde a la obtenida aplicando el método diferencial y la curva de color amarillo a aquella donde se ha aplicado el método integral como herramienta para la obtención de los valores (tal y como viene en la leyenda). Es obvio deducir que se han utilizado valores obtenidos a través de los dos métodos que aún no se han mostrado (A , E_a , n y m) pero que durante este capítulo se detallarán, puesto que son necesarios para introducirlos en la ecuación 5.1. La ecuación de la cual se ha hecho uso para la representación de estas figuras es resultado de la integración de la ecuación 2.11:

$$C_{NaOH} = {}^{1-n-m}\sqrt{C_{NaOH,0}^{1-n-m} + (n+m-1)Ae^{-\frac{E_a}{RT}}t} \quad (5.1)$$

Por último, la Figura 5.4 es un ensayo a 35 °C con una concentración inicial de 0,025 M. En líneas generales, en las tres figuras, se puede ver como las tres curvas son muy similares no habiendo diferencias prácticamente entre los datos experimentales y aplicando los métodos integral o diferencial. Además se puede destacar que como era

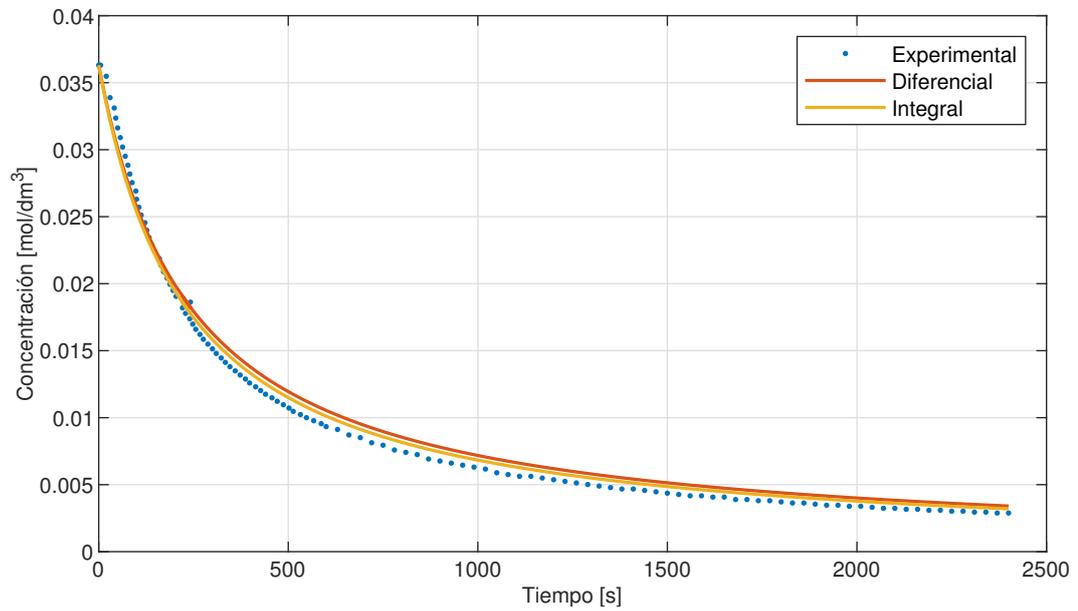


Figura 5.2: Evolución de la concentración respecto al tiempo

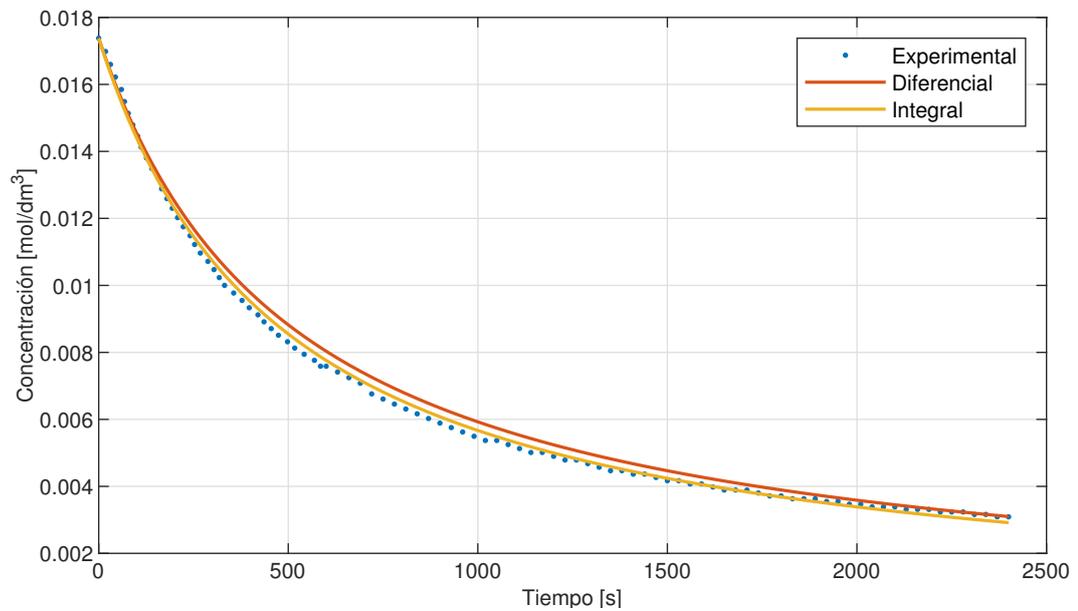


Figura 5.3: Evolución de la concentración respecto al tiempo

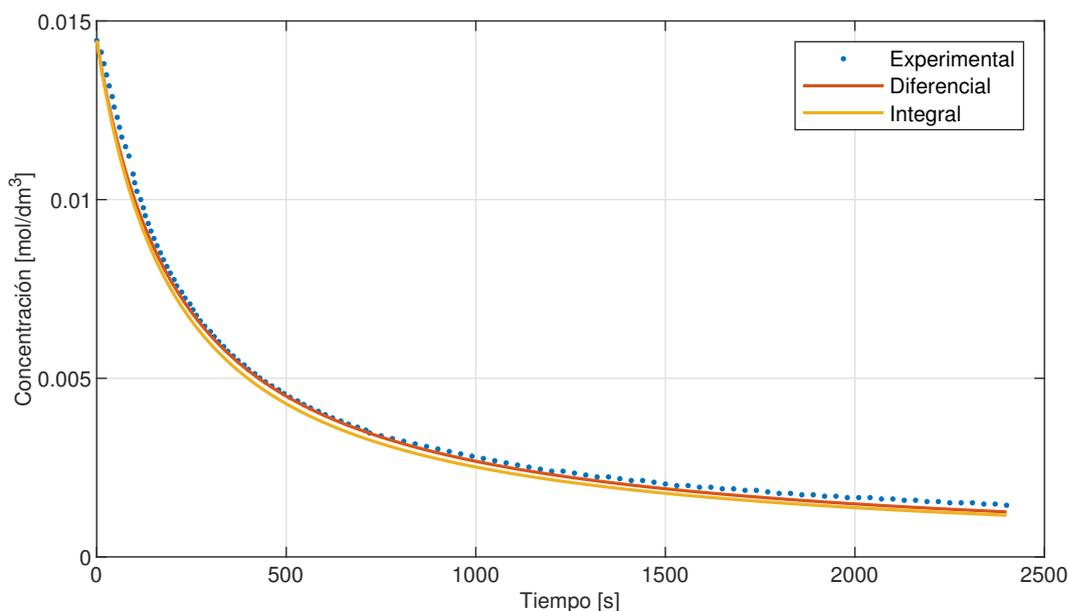


Figura 5.4: Evolución de la concentración respecto al tiempo

esperable conforme el tiempo avanza, sin necesidad de llegar a los 2400 segundos aquí observados, la velocidad de reacción disminuye y la curva tiende a ser más paralela al eje horizontal.

5.2.2 Exceso de acetato de etilo

Continuando con la interpretación de las figuras expuestas, es turno de analizar si hay cambios significativos en aquellos ensayos con un exceso de acetato de etilo respecto a los anteriores visto de mezcla estequiométrica. A modo de recuerdo, la cantidad en exceso será 10 veces la estequiométrica. La Figura 5.5 corresponde a un ensayo con concentración inicial de sosa de 0.025 M y con una temperatura de 25 °C, mientras que la Figura 5.6 muestra otro ensayo donde se mantiene la concentración pero se realiza a una temperatura de 35 °C. En ambas se puede observar como la velocidad de reacción es notablemente mayor a los ensayos en igualdad de concentraciones (como era de esperar puesto que la concentración de uno de los reactivos es 10 veces mayor) ya que en tan solo alrededor de 200 segundos se ha alcanzado ese paralelismo al eje horizontal o cede de la velocidad de reacción. Esto aparecía en las mezclas estequiométricas más allá de los 1000 segundos. Además, puede notarse como el incremento de la temperatura en este caso también acelera la reacción.

Cabe destacar que las figuras 5.5 y 5.6 solamente aparece la curva experimental obtenidos tras la realización de los ensayos, siendo esto debido a que los métodos diferencial e integral no proporcionaban valores de constante cinética congruentes con la teoría y bibliografía.

5.2.3 Parámetros cinéticos: métodos integral y diferencial

Conocida la evolución de la concentración con el tiempo, es hora de aplicar los métodos diferencial e integral con el objetivo principal de conocer tanto el orden de la reacción como el valor de la constante cinética (k). Anteriormente se ha comentado que en los ensayos con exceso de acetato de etilo no se tenían datos coherentes de la

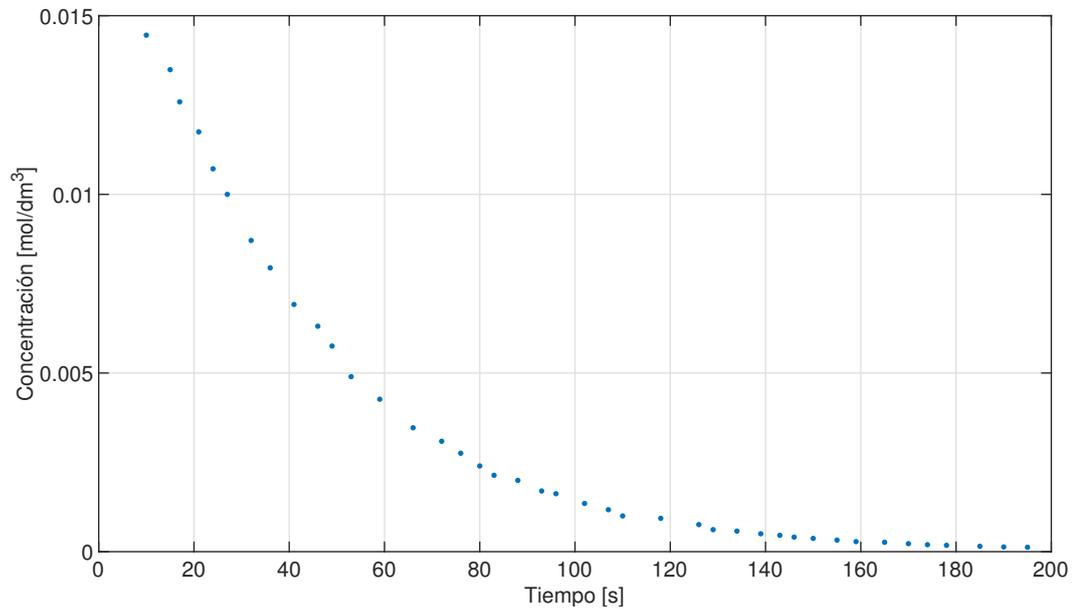


Figura 5.5: Evolución de la concentración respecto al tiempo

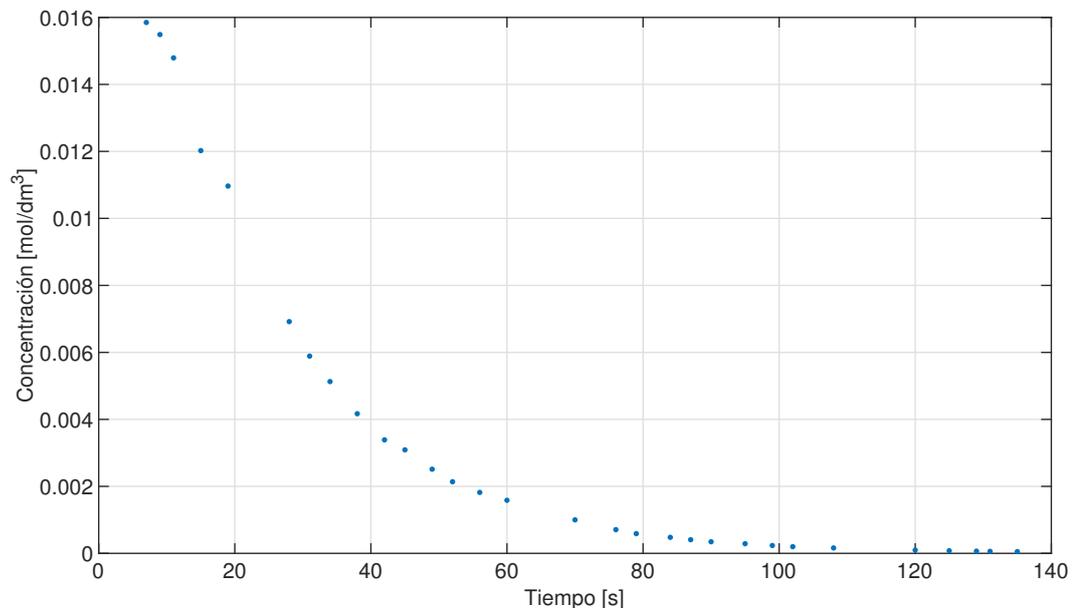


Figura 5.6: Evolución de la concentración respecto al tiempo

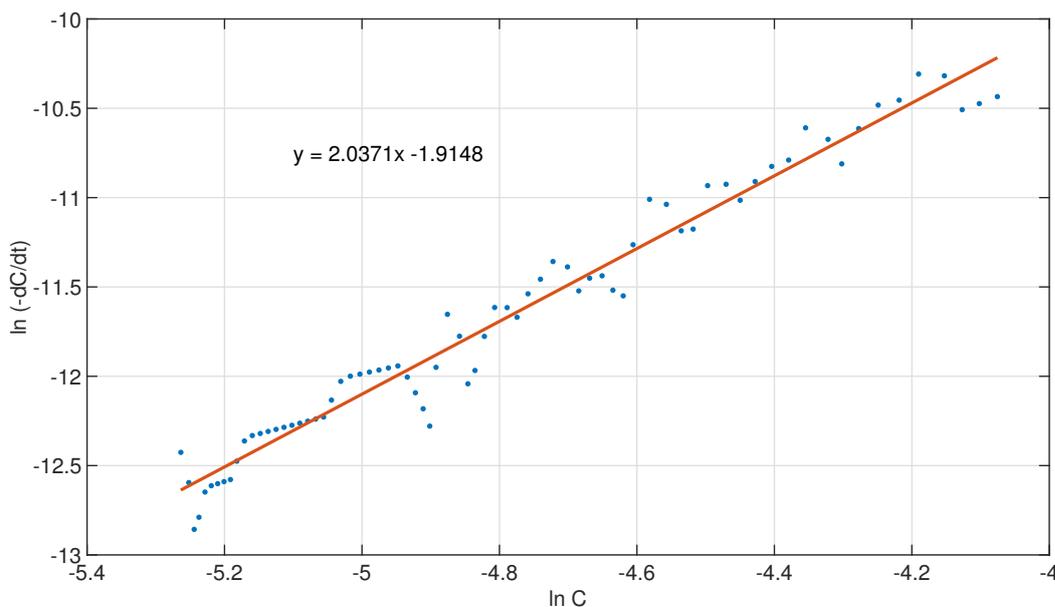


Figura 5.7: Método diferencial

constante cinética, sin embargo, sí que se ha podido obtener el orden de la reacción.

Se muestran cinco figuras, pero un primer análisis se va a centrar en las siguientes cuatro: Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10. En las dos primeras se representan los valores de un ensayo de mezcla estequiométrica (0,025 M de concentración inicial) a 25°C. En la Figura 5.7 corresponde al método diferencial, por el cual se obtiene que el orden de la reacción es 2, y un valor de la constante cinética de $0,14 M^{-1}s^{-1}$. Mientras que en si se realiza el método integral, Figura 5.8, se obtiene el mismo orden de reacción, pero el valor de la constante cinética será ligeramente inferior, de $0,13 M^{-1}s^{-1}$. Pasando a interpretar las siguientes figuras, que corresponden a un ensayo con exceso de acetato y a la misma temperatura con la misma concentración inicial de sosa, 5.9 y 5.10 se puede observar un cambio importante en el orden de reacción, donde ambas muestran un claro orden 1. Los resultados hasta aquí obtenidos están en clara sintonía con los obtenidos en bibliografía como [18], [16] y [22].

A modo de demostración, la Figura 5.11 sin embargo muestra como el mismo ensayo que se refleja en las figuras 5.7 y 5.8, si se asume que es de orden 1, no se ajusta a una recta y por ende concluir que no es de orden 1. Los valores de R^2 no se han mostrado, pero es fácil interpretar que están en torno a 0,99 lo cual lo hace para análisis ser más fuerte si cabe.

5 3

Ecuación de Arrhenius: E_a y A

Esta sección tiene como objetivo la representación visual del apartado 2.5. La determinación de parámetros como la energía de activación (E_a) o el factor de frecuencia (A), se puede deducir de la Figura 5.12, en la que se han representado los valores de las constantes cinéticas obtenidas por el método integral a diferentes temperaturas. Tal y como se explicó, para saber el valor de la energía de activación tan solo habrá que multiplicar la pendiente de la recta por el valor de la constante R , dando lugar a una energía de activación de $77,542 kJ mol^{-1}$. El factor de frecuencia es trivial obtener, tan

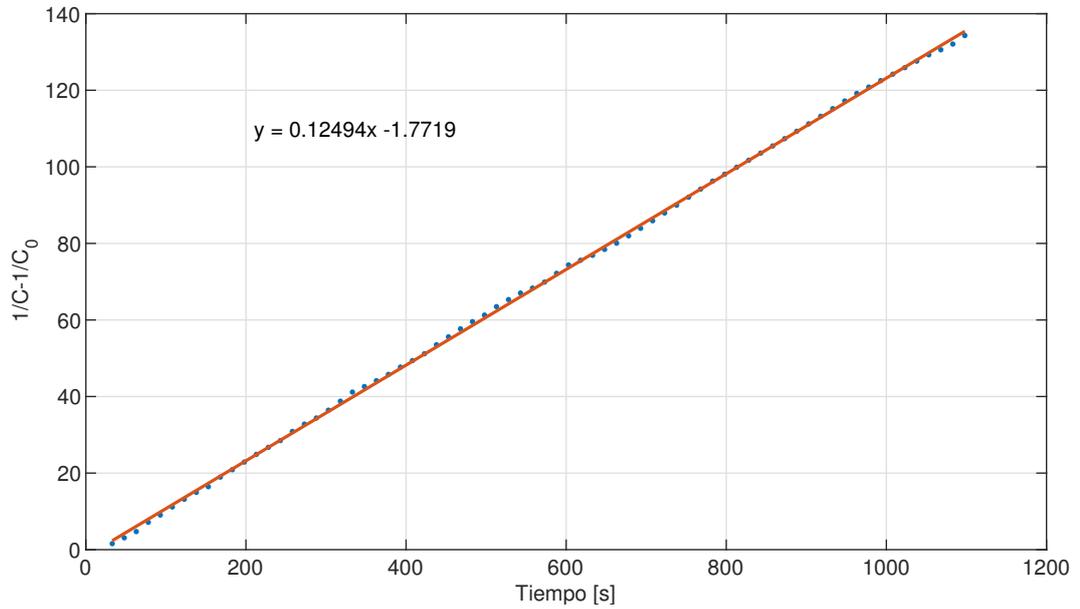


Figura 5.8: Orden de reacción 2: método integral

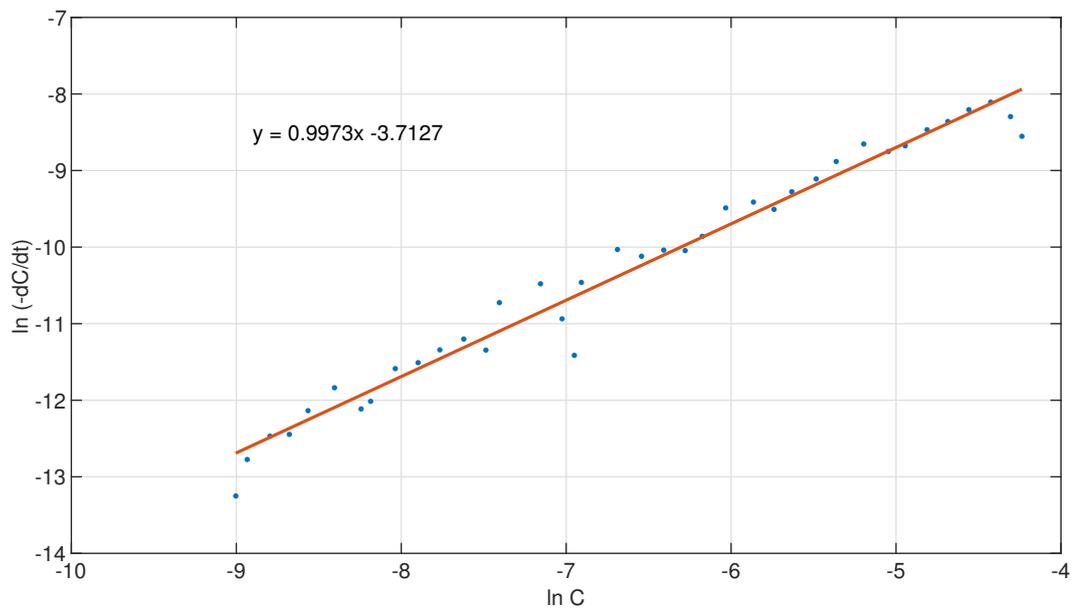


Figura 5.9: Método diferencial

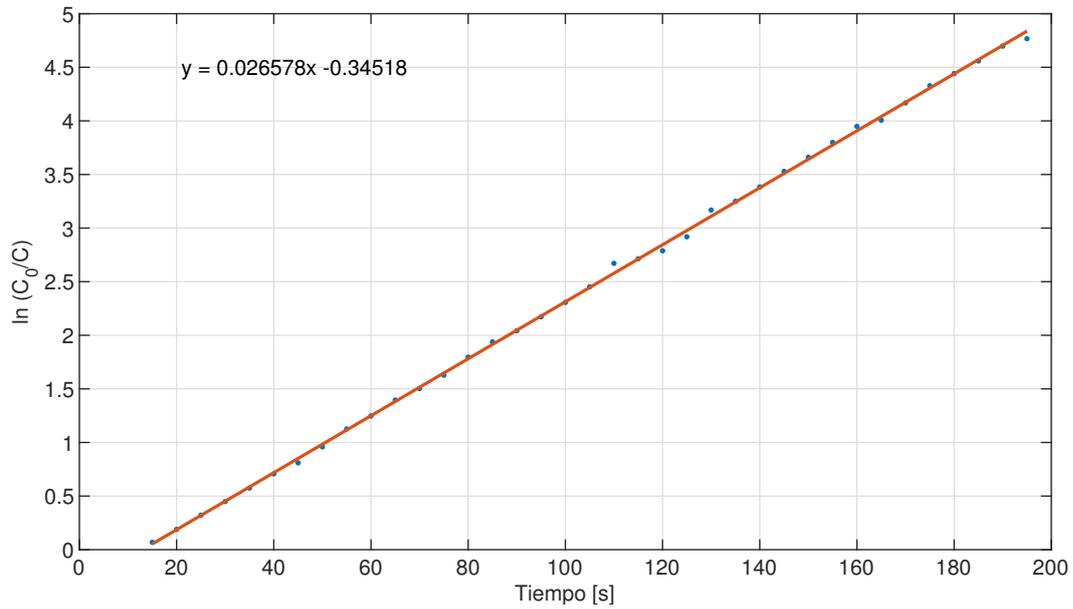


Figura 5.10: Orden de reacción 1: método integral

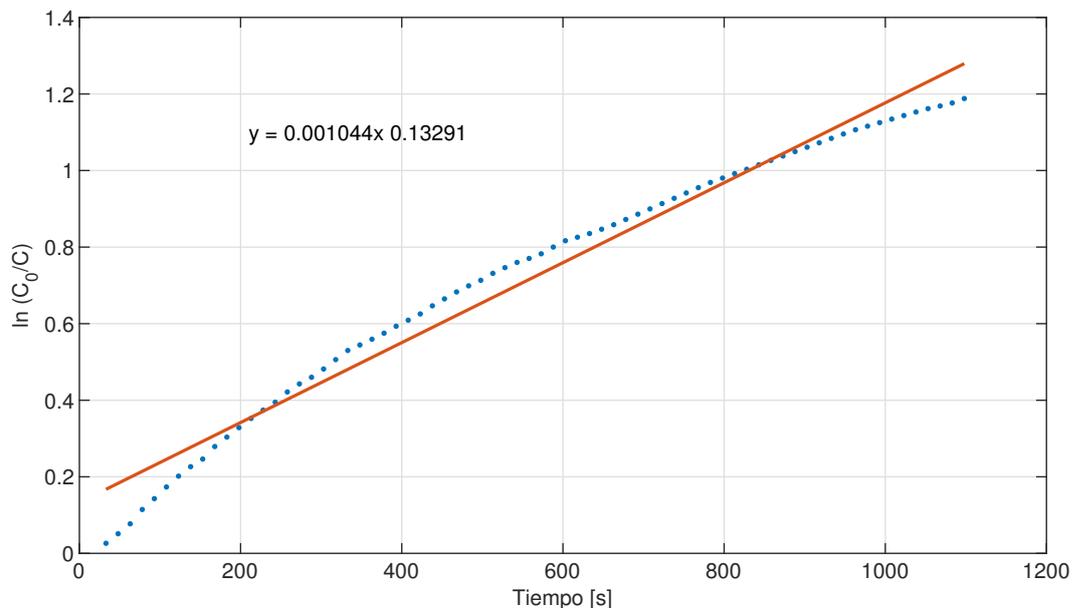


Figura 5.11: Orden de reacción 1: método integral

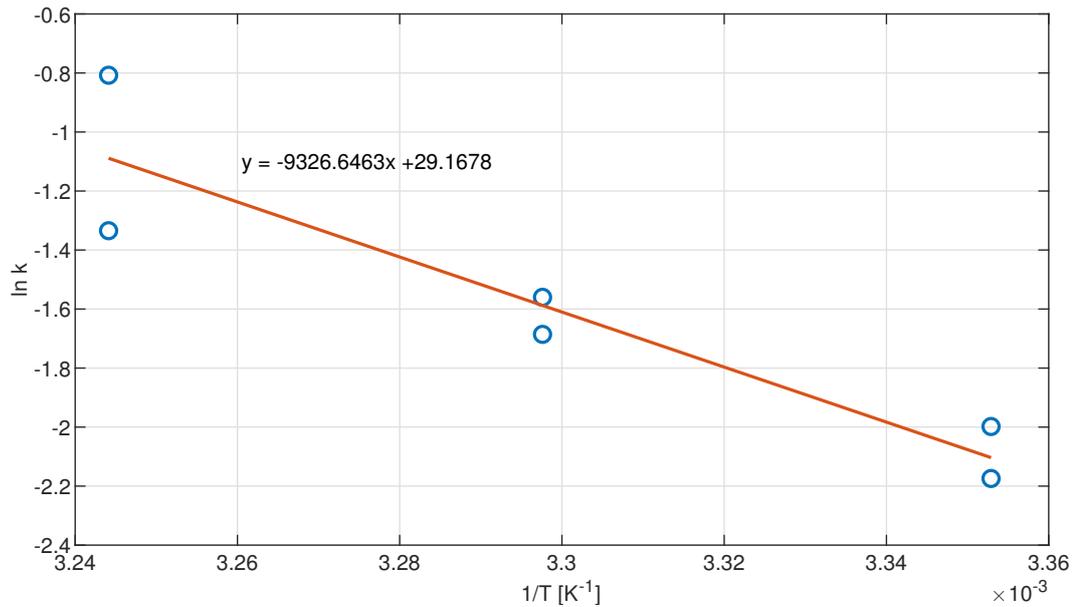


Figura 5.12: Ajuste de Arrhenius

solo habrá que elevar la ordenada en el origen al número e, dando lugar a un valor de $4,65 \cdot 10^{12}$ J/mol. Comparando estos valores con literatura escrita: en el artículo [23], Sahoo et al. obtienen valores de E_a alrededor de 40 kJ mol^{-1} , Tsujikawa et al. [24] obtienen valores de E_a de 48 kJ mol^{-1} y sin embargo Smith et al. [25] reporta valores mayores de hasta 62 kJ mol^{-1} . Es decir, se puede comprobar que hay diferencias entre los diferentes estudios. Aún así, comparando los valores de k a una misma temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y de una mezcla estequiométrica con los obtenidos en el artículo [23], se puede comprobar que mientras en este trabajo tiene un valor $0,125 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en el artículo es de $0,10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. En el caso de este trabajo, hay que tener en cuenta que solo se han realizado ensayos a tres temperaturas diferentes, que es lo mínimo aconsejable, y probable fuente de esta mínima diferencia respecto a alguna de la literatura citada así como la disparidad en algunos datos obtenidos en el valor de la constante cinética.

5 4

Regresión múltiple no lineal

El objetivo de esta sección es hacer un modelo de regresión múltiple, a través del cual de una manera directa se calculen los valores de A , E_a y α . Partiendo de la ecuación 2.17, o de manera más clara 5.1, a la cual proporcionando valores de C_0 y temperatura de cada ensayo se obtiene la curva que minimiza la suma de los errores al cuadrado (con la ayuda de la herramienta Curve Fitter del software Matlab). De esta manera se va a obtener para cada ensayo un valor de E_a , A y α , y no uno de manera conjunta, pero que como comparativa básica puede ser buen indicador. Las figuras 5.13 y 5.14 muestran el ajuste conseguido respecto a los datos experimentales, siendo ambos ensayos en mezcla estequiométrica pero a diferentes temperaturas, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $35 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Los resultados obtenidos para el primero de los ensayos es un orden de reacción de 1,92, una energía de activación de $78,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ y de $4,306 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para el factor de frecuencia. En el segundo de los ensayos son de 1,8, $79,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ y de $4,64 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente. Como es trivial deducir, valores muy

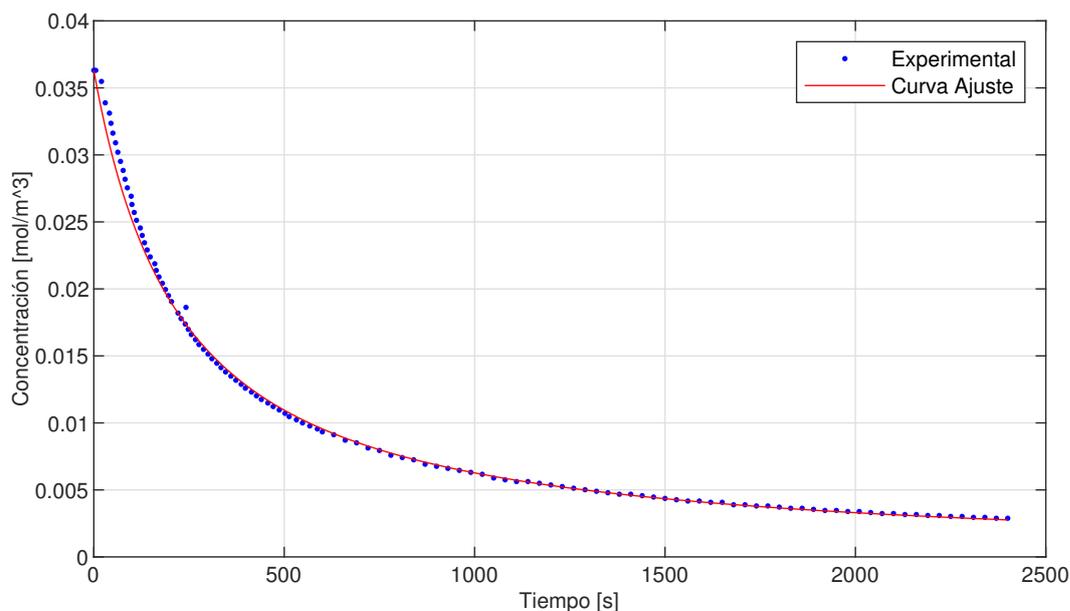


Figura 5.13: Curva de ajuste mediante regresión

similares a los obtenidos experimentalmente, tal y como se ve en las figuras.

Cabe destacar que si fuese de manera conjunta, hay que tener en cuenta la variación de la temperatura entre cada ensayo, así como de la concentración inicial, lo que lo hace un tanto más complejo.

5 5

Diseño reactor

En último lugar, se presenta la Figura 5.15, en la que se ha usado la ecuación 2.24 para modelar un reactor de mezcla perfecta de flujo continuo y representar la evolución de la concentración en el reactor conforme aumenta el tiempo espacial. Si uno comprende el término explicado en el capítulo 2 de tiempo espacial, es trivial que los resultados que se muestran son los esperados. Cuanto más tiempo pase en tratar el caudal de alimentación la variación entre la concentración de salida y entrada será mayor. Las líneas discontinuas representan que en la 2.24 se han utilizado los valores de E_a , A obtenidos a través de la ecuación de Arrhenius, mientras que las continuas reflejan esa misma ecuación pero sustituyendo por el valor de k obtenido mediante el método integral de cada ensayo. En general ambas gráficas tienen la misma tendencia, pero en aquellos donde la concentración entrada es mayor, la variación de la concentración de salida se acentúa.

5 6

Conclusiones

Dado el objetivo que en este trabajo se propone al inicio del mismo y como motivación, se van a destacar una serie de conclusiones, algunas de confirmación de lo que a través de la literatura se podía estimar y otras como base para estudios futuros en este mismo sistema:

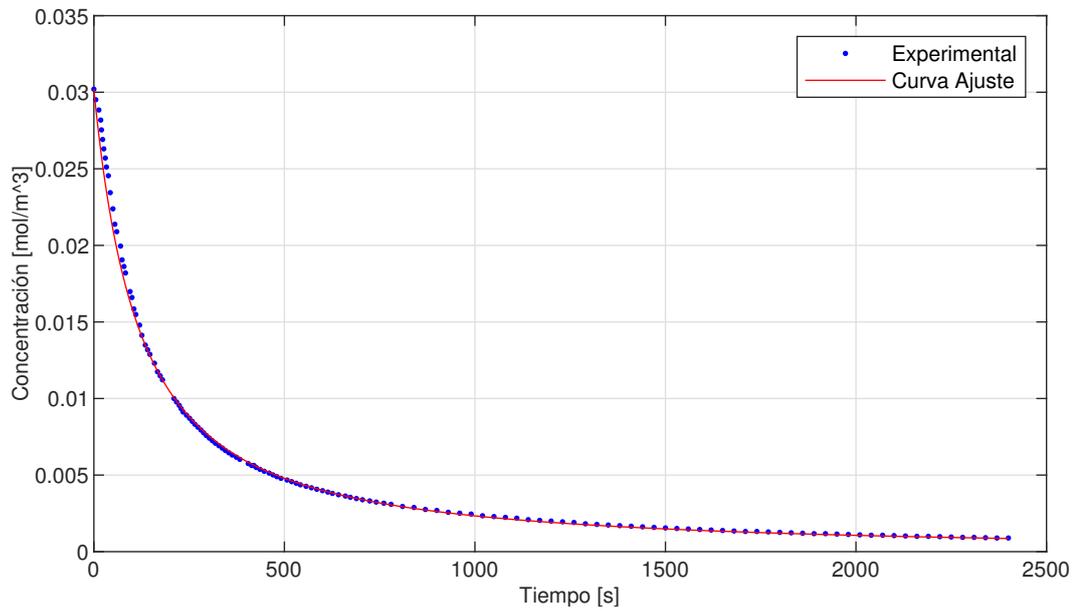


Figura 5.14: Curva de ajuste mediante regresión

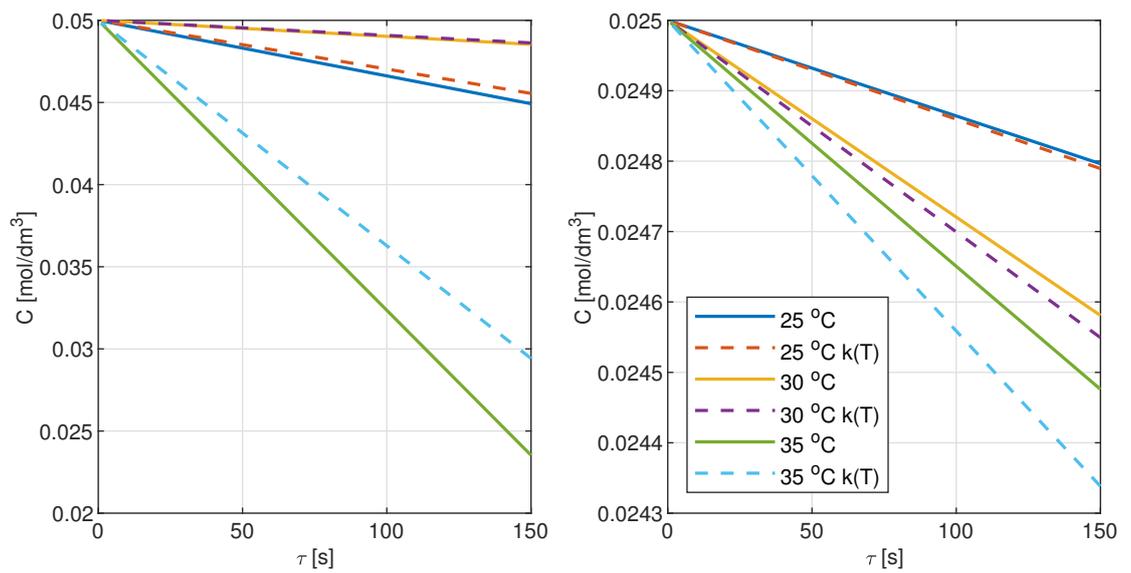


Figura 5.15: Concentración de salida en el reactor con respecto al tiempo espacial

- La velocidad de reacción de los ensayos con exceso de acetato de etilo es notablemente mayor que aquellas con igualdad de concentraciones.
- En valores de temperatura más elevados, la velocidad de reacción tiende a aumentar.
- Las medidas a través de valores de pH se relacionan mejor con los métodos integral y diferencial que las de conductividad.
- Los métodos diferencial e integral proporcionan valores de la constante cinética similares, acrecentándose la diferencia según aumenta la temperatura.
- Los valores de la constante cinética en los ensayos en exceso de acetato proporcionados a través de los métodos utilizados no son coherentes.
- El orden de reacción de los ensayos estequiométricos es de 1, mientras que en las de exceso el orden de la reacción es 2.
- Cuanto mayor es el valor del tiempo espacial y mayor es la concentración inicial, más variación habrá en la concentración de salida del reactor.

5 7

Futuras líneas de investigación

Las futuras líneas de investigación en base a los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Máster que pueden ser consideradas son:

- Diseñar el experimento de manera más robusta añadiendo réplicas de cada ensayo y aleatorización en la organización.
- Realizar un trabajo similar donde se tenga en cuenta como factor la velocidad de agitación del reactor y se añadan más niveles de temperatura.
- Realizar un modelo de regresión múltiple conjunto para todos los ensayos.
- Realizar un diseño de reactor donde se conecten varios en serie.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jesús Biel Gayé. *Curso sobre formalismo y los métodos de la termodinámica*, 1997.
- [2] Petrucci et al. *Química General*. Pearson, 10^a edición, 2011.
- [3] Pihkola H Deviatkin I Mannila J Tenhunen A Minkkinen H Pohjakallio M Laine-Ylijoki J Oasmaa A, Qureshi MS. Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 2020.
- [4] AliReza Rahimi and Jeannette M. García. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1(46), 2017.
- [5] Wan Mohd Ashri Wan Daud Mohamed Kheireddine Aroua Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal Abnisa. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115:308–326, 2016.
- [6] Park H.S. Kim H.J. et al. Kim, B.H. Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell. *Appl Microbiol Biotechnol*, 63:672–681, 2004.
- [7] Andrzej I. Stankiewicz and Hakan Nigar. Beyond electrolysis: old challenges and new concepts of electricity-driven chemical reactors. *The Royal Society of Chemistry*, 5:1005–1016, 2020.
- [8] G.P. Ellis. The maillard reaction. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 14:63–134, 1959.
- [9] Tomás Opravil Petr Ptáček and Frantisek Soukal. *Introducing the Effective Mass of Activated Complex and the Discussion on the Wave Function of this Instanton*. IntechOpen, 1^a edición, 2018.
- [10] Fonseca P and Revez M. Temperature dependence of cicada songs (homoptera, cicadoidea). *Journal of Comparative Physiology*, 187(12):971–976, 2002.
- [11] DeMore W.B. Rate constant and possible pressure dependence of the reaction hydroxyl. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(1):121–126, 1982.
- [12] D. Peña. *Regresión y diseño de experimentos*. Alianza Editorial, 4^a edición edición, 2002.
- [13] Joe Mauk Smith. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw Hill, 6^a edición edición, 1991.

- [14] T. Garetto y M. Sad A. Castro, S. de Miguel. *Reactores Químicos: Curso Introductorio*. Ediciones UNL, 1^a edition, 2020.
- [15] J.M. Nougues M.D. Grau and L. Puigjaner. Comparative study of two chemical reactions with different behaviour in batch and semibatch reactors. *Chemical Engineering Journal*, (88):225–232, 2002.
- [16] Alime Çitak and Arif Kivrak. Determination of the expression rate of ethyl acetate hydrolysis reaction depending on the temperature. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(1):382–388, 2019.
- [17] Prosper Ikhazuangbe and Oni aisosa Babalola. Reaction rate and rate constant of the hydrolysis of ethyl acetate with sodium hydroxide. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 6(1):1–4, 2015.
- [18] Tamer T. El-Idreesy M. A. Sadek Ghobashy M., Gadallah M. and Hany A. Elazab. Kinetic study of hydrolysis of ethyl acetate using caustic soda. *International Journal of Engineering and Technology*, 7(4):1995–1999, 2018.
- [19] M. Danisha M. K. Al Mesfera and M. M. Alamb. Optimization of performance model of ethyl acetate saponification using multiple regression analysis. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(11):1895–1904, 2018.
- [20] Aljana Petek and Majda Kranjnc. The enthalpy and entropy of activation for ethyl acetate saponification. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44(10):692–698, 2011.
- [21] Victor M. Rivera Hector Puebla Eliseo Hernandez-Martinez Rolando Zenteno-Catemaxca, Jazael G. Moguel-Castañeda. Monitoring a chemical reaction using ph measurements: An approach based on multiscale fractal analysis. *Chaos, Solitons and Fractals*, 152:–, 2021.
- [22] K.L. Kapoor. *A Textbook of Physical Chemistry*. McMillan, 2004.
- [23] M. Sai Baba N. Murali P. Swaminathan Kuheli Das, P. Sahoo. Kinetic studies on saponification of ethyl acetate using an innovative conductivity-monitoring instrument with a pulsating sensor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43(19):648–656, 2011.
- [24] Tsujikawa Hiroo and Inoue Hakuai. The reaction rate of the alkaline hydrolysis of ethyl acetate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39(9):1837–1842, 1966.
- [25] Hilton A. Smith and H. S. Levenson. Kinetics of the saponification of the ethyl esters of normal aliphatic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 61(5):1172–1175, 1939.

Anexos

Código de Matlab utilizado para las gráficas de concentración vs tiempo, y las posteriores usando los métodos integral y diferencial

```
clc
clear
close
%Se cargan los ensayos (datos experimentales) con la concentración inicial
%particular y la temperatura.
Ttest = [25 25 30 30 35 35]+273;
Cc = [0.05 0.025 0.05 0.025 0.05 0.025];
for jj = 1:6
    clear time CNAOH
    if jj == 1
load('datos_28_06_01.mat')
time = datos_28_06_01(:,1);
CNAOH = datos_28_06_01(:,3);
    elseif jj == 2
load('28_06_02.mat')
time = t_28_06_02(:,1);
CNAOH = concpH_28_06_02(:,1);
    elseif jj == 3
load('04_07_01.mat')
time = t_04_07_01(:,1);
CNAOH = concpH_04_07_01(:,1);
    elseif jj == 4
load('04_07_02.mat')
time = t_04_07_02(:,1);
CNAOH = concpH_04_07_02(:,1);
    elseif jj == 5
load('18_07_01.mat')
time = t_18_07_01(:,1);
CNAOH = concpH_18_07_01(:,1);
    else
load('18_07_02.mat')
time = t_18_07_02(:,1);
CNAOH = concpH_18_07_02(:,1);
    end
end
```

Derivada

```
%Datos necesarios para los cálculos, obtenidos experimentalmente
dCNAOH_dt = gradient(CNAOH)./gradient(time);
Ea = 77542.2;
R = 8.314;
A = 4.65e12;
T = Ttest(jj);
```

Diferencial

```
p = []; %Vector donde se introduce el orden de reacción
k = []; %Vector donde se introduce los valores de k obtenidos por el método integral
```

Integral

```
p2 = 2*ones(6,1);
k2 = []; %Vector donde se introduce los valores de k obtenidos por el método diferencial
```

$$C_{\text{NaOH}} = \sqrt[1-n]{C_{\text{NaOH},0}^{1-n} + (n-1)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} C_{\text{AcE}}^m t}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \sqrt[1-n-m]{C_{\text{NaOH},0}^{1-n-m} + (n+m-1)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} t}$$

```
%Se ejecuta un bucle con los seis ensayos y se representa los valores de la
%concentración en función del método.
for ii = 1:6
% CNAOH_calc(:,ii) = (CNAOH(1,1)^(-n(ii,1)+1)+(-1+n(ii,1))*...
% A(ii,1)*exp(-Ea(ii,1)/(R*T(ii,1)))*CAc(ii,1)^m(ii,1).*time(:,1)).^(1/(1-n(ii,1)));
CNAOH_calc = (CNAOH(1,1)^(-p(ii,1)+1)+(-1+p(ii,1))*...
    A*exp(-Ea/(R*T)).*time(:,1)).^(1/(1-p(ii,1)));
CNAOH_calc2 = (CNAOH(1,1)^(-p2(ii,1)+1)+(-1+p2(ii,1))*...
    A*exp(-Ea/(R*T)).*time(:,1)).^(1/(1-p2(ii,1)));

% (CNAOH^(-n+1)+(-1+n)*A*exp(-Ea/(R*T)))*CAc^m.*time(:,1)).^(1/(1-n));
end
figure
plot(time,CNAOH, '.', 'LineWidth',1.2); hold on
plot(time,CNAOH_calc, 'LineWidth',1.2); hold on
plot(time,CNAOH_calc2, 'LineWidth',1.2); grid on
xlabel('Tiempo [s]');ylabel('Concentración [mol/dm^3]')
% title(['T ', num2str(Ttest(jj))-273, '^oC Concentración ', num2str(Cc(jj)), 'M'])
legend('Experimental', 'Diferencial', 'Integral')
end

texp = t_28_06_02(2:55,1);
Cexp = smooth(concpH_28_06_02(2:55,1));

t = texp(1):15:texp(end);
C = interp1(texp,Cexp,t);
dC_dt=gradient(C)/15;
%Se realizan las derivadas y cálculos necesarios para los métodos integral
%y diferencial
L_dC_dt = log(-dC_dt);
L_C = log(C);
[p,rr] = polyfit(L_C,L_dC_dt,1);
r_dC_dt = p(1)*L_C+p(2);

Lint = log(C(1)./C(2:end));
```

```

p2 = polyfit(t(2:end),Lint,1);
r_int = p2(1)*t(2:end)+p2(2);

Lint2 = 1./C(2:end)-1/C(1);
p3 = polyfit(t(2:end),Lint2,1);
r_Lint2 = p3(1)*t(2:end)+p3(2);

%Se representa la figura del método diferencial
figure
plot(log(C), log(-dC_dt),'.','LineWidth',1.2);hold on
plot(L_C, r_dC_dt,'LineWidth',1.2);grid on
xlabel('ln C');ylabel('ln (-dC/dt)')
text_lab = ['y = ',num2str(p(1)), 'x ',num2str(p(2))];
% text(-7.9,-8.5,text_lab)
text(-5.1,-10.75,text_lab)

%Se representa la figura del método integral
figure
plot(t(2:end), Lint,'.','LineWidth',1.2);hold on
plot(t(2:end), r_int,'LineWidth',1.2);grid on
xlabel('Tiempo [s]');ylabel('ln (C_0/C)')
text_lab = ['y = ',num2str(p2(1)), 'x ',num2str(p2(2))];
% text(25,3.5,text_lab)
text(210,1.1,text_lab)

%Se representa otra figura del método integral
figure
plot(t(2:end), Lint2,'.','LineWidth',1.2);hold on
plot(t(2:end), r_Lint2,'LineWidth',1.2);grid on
xlabel('Tiempo [s]');ylabel('1/C-1/C_0')
text_lab = ['y = ',num2str(p3(1)), 'x ',num2str(p3(2))];
% text(25,3.5,text_lab)
text(210,110,text_lab)

```

Código de Matlab utilizado para representar el ajuste de Arrhenius

```
%Se introducen los datos obtenidos en los ensayos
clc
clear
t_inv=[0.003352892 0.003352892 0.003297609 0.003297609 0.00324412 0.00324412];
lnk=[-1.998045903 -2.174191878 -1.560171671 -1.685779146 -0.807660567 -1.334461212];
%Se ajusta por medio de un polinomio de un grado.
p2 = polyfit(t_inv,lnk,1);
r_int = p2(1)*t_inv+p2(2);
%Se representan los valores y se agregan detalles como los ejes
figure
plot(t_inv,lnk,'o','LineWidth',1.2); hold on
plot(t_inv,r_int,'LineWidth',1.2); grid on
%polyfit(t_inv,lnk,1)
%refline
text_lab = ['y = ',num2str(p2(1)), 'x +',num2str(p2(2))];
% text(-7.9,-8.5,text_lab)
text(3.2605e-3,-1.1,text_lab)
xlabel('1/T [K^{-1}]'); ylabel('ln k')
ylim([-2.4 -0.6])
```

Código de Matlab utilizado para la regresión no lineal múltiple.

```
%Variables de entrada: tiempo y concentración de la sosa
% Variables de salida: A, Ea, n+m (vienen dentro de los vectores de salida)

function [fitresult, gof] = ajuste_AEaNM(time, CNAOH)
[xData, yData] = prepareCurveData( time, CNAOH );

%Aquí se introduce la ecuación que se quiere ajustar proporcionandole tanto
%la C0 (concentración inicial) como la T (temperatura) de cada ensayo.

% Set up fitype and options.
ft = fitype( '(C0^(-n+1)+(-1+n)*A*exp(-P/(8.314*T))*x)^(1/(1-n))',...
    'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Algorithm = 'Levenberg-Marquardt';
opts.Display = 'Off';

%Aquí se le introduce la semilla (valores para los que se limita la
%regresión)
opts.Lower = [465000000000 70000 1];
opts.Robust = 'LAR';
opts.StartPoint = [465000000000 77000 1.2];
opts.Upper = [465000000000 80000 2];

% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );

%Ahora se representa los datos y se programan algunos detalles como el
%lugar de la leyenda o los ejes.

% Plot fit with data.
figure( 'Name', 'untitled fit 1' );
h = plot( fitresult, xData, yData );
legend( h, 'Experimental', 'Curva Ajuste', 'Location', 'NorthEast',...
    'Interpreter', 'none' );
% Label axes
xlabel( 'Tiempo [s]', 'Interpreter', 'none' );
ylabel( 'Concentración [mol/dm^3]', 'Interpreter', 'none' );
grid on
```

Código de Matlab utilizado para el diseño del reactor

```
clc
clear
close

%Condiciones iniciales y carga de ensayos
load('datos_perfecta.mat')
[n_test,~] = size(datos_perfecta);
C0 = datos_perfecta(:,2); % Concentración inicial
n = datos_perfecta(:,4);
m = datos_perfecta(:,5);
CNAOH = datos_perfecta(:,2);
CAc = datos_perfecta(:,2);
k = datos_perfecta(:,3);
V = 1.5; % Volumen reactor
Q(:,1) = 0.01:0.05:1.5; %Caudal volumétrico
tau =V./Q; %tiempo espacial
Ttest(:,1) = [25 25 30 30 35 35]+273;
Ea = 77542.2;
R = 8.314;
A = 4.65e12;
```

$$C = C_0 - \tau k(T) C_{\text{NaOH}}^n C_{\text{AcEt}}^m$$

```
for jj = 1:length(Q)
    for ii=1:n_test
        C(ii,jj)=C0(ii,1)-tau(jj,1)*k(ii,1)*(CNAOH(ii,1)^n(ii,1))*(CAc(ii,1)^m(ii,1));
        C2(ii,jj)=C0(ii,1)-tau(jj,1)*A.*exp(-Ea./(R*Ttest(ii,1))).*(CNAOH(ii,1)^n(ii,1))...
            *(CAc(ii,1)^m(ii,1));
    end
end
```

```
%Representación de los valores obtenidos en el bucle anterior
figure
subplot(1,2,1)
for iii = 1:2:n_test
    plot(tau,C(iii,:), 'LineWidth',1.2); hold on
    plot(tau,C2(iii,:), '--', 'LineWidth',1.2); hold on
end
grid on
xlabel('\tau [s]');ylabel('C [mol/dm^3]')
% legend('25 ^oC', '25 ^oC k(T)', '30 ^oC', '30 ^oC k(T)', '35 ^oC k(T)', '35 ^oC',...
%       'Location', 'southwest')
% legend('25 ^oC', '30 ^oC', '35 ^oC',...
%       'Location', 'southwest')
% title('Concentración 0.05 M')
subplot(1,2,2)
for iii = 2:2:n_test
```

```
plot(tau,C(iii,:), 'LineWidth',1.2); hold on
plot(tau,C2(iii,:), '--', 'LineWidth',1.2); hold on
end
grid on
xlabel('\tau [s]');ylabel('C [mol/dm^3]')
legend('25 ^oC', '25 ^oC k(T)', '30 ^oC', '30 ^oC k(T)', '35 ^oC', '35 ^oC k(T)',...
      'Location','southwest')
```