

2ej.
21



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

CARACTERIZACION Y OPERACION DE UN REACTOR HOMOGENEO EN FASE LIQUIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:
SERGIO PINEDA GONZALEZ

DIRECTOR: ING. LUIS CEDEÑO CAERO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	PAGINA
I. INTRODUCCION	1
II. CARACTERIZACION DEL REACTOR	6
2.1. Introducción	6
2.2. Métodos estímulo-respuesta	7
2.3. Métodos para el cálculo de conversiones en reactores reales.	16
2.4. Otros modelos	20
2.5. Experimentación	25
2.6. Análisis y discusión de resultados	48
III. CINETICA DE UNA REACCION HOMOGENEA EN FASE LIQUIDA	51
3.1. Métodos de análisis de datos experimentales para la determinación de la ecuación cinética.	51
3.2. Experimentación	56
3.2.1. A temperatura y presión constantes con agitación.	56
3.2.2. A temperatura y presión constantes sin agitación.	65
3.3. Análisis y discusión de resultados	81
IV. USOS DE LAS EXPERIENCIAS ANTERIORES COMO - PRACTICAS DEMOSTRATIVAS.	93
4.1. Prácticas demostrativas	94
4.2. Manual de operación del reactor	100
4.2.1. Características	100

4.2.2. Límites de operación	101
4.2.3. Mantenimiento	101
4.2.4. Generalidades	101
4.2.5. Precauciones de operación	103
4.2.6. Procedimientos para el <u>man</u> tenimiento	104
4.2.7. Motoreductor	107
V. CONCLUSIONES	109
BIBLIOGRAFIA	111

CAPITULO I

¡Acepta los riesgos!
Toda la vida no es sino
una oportunidad. El hombre
que llega más lejos es, --
generalmente, el que quiere
y se atreve a hacerlo.

D.C.

I N T R O D U C C I O N

Debido a la importancia de conocer la operación de cualquier reactor, en la cual se lleva a cabo determinada reacción, es necesario hacer un estudio detallado para cada reactor en particular. Por lo tanto, para poder conocer las desviaciones del flujo ideal que se dan en un reactor, es necesario hacer una serie de investigaciones que puedan proporcionar esta información.

En todos los elementos del equipo de proceso, tales como intercambiadores de calor, columnas de relleno y reactores, deben evitarse estas desviaciones, que siempre originan una disminución en la eficacia de la instalación. Las desviaciones con respecto al flujo ideal, pueden clasificarse en dos tipos. En uno de ellos, los elementos del fluido pueden moverse através del reactor a diferentes velocidades causando canalizaciones y "zonas muertas". Para que ocurra este comportamiento, los elementos del fluido no deben mezclarse totalmente en algún sitio dentro del reactor, sino que tienen que permanecer segregados, cuando menos en forma parcial, a medida que se mueven en el reactor.

El otro tipo de desviación es el grado de mezclado local o micromezclado. Por ejemplo, puede haber algo de mezclado o difusión en la dirección del flujo en un reactor tubular.

Ya que estas desviaciones tienen diferente magnitud en diferentes tipos de reactores, se tiene que hacer un estudio en particular para el reactor R-1503 que se ubica en las nuevas instalaciones del Laboratorio experimental multidisciplinario (LEM-FESC-CAMPO 4); dicho estudio se hará en operación continua con el fin de conocer la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido, es decir, el tiempo que permanece cada una de las moléculas del fluido en el recipiente. Esta valiosa información se puede determinar por los métodos experimentales estímulo-respuesta.

Estos métodos son de gran ayuda, ya que proporcionan la información necesaria acerca de la existencia de los tipos de desviaciones del flujo ideal, mencionadas anteriormente.

En las técnicas estímulo-respuesta se considera el flujo estacionario de un solo fluido a través del reactor, sin reacción y sin cambios de densidad. Como se puede observar, estas técnicas nos proporcionan una herramienta para poder calcular la conversión real del reactor a estudiar, en éste caso, el R-1503. Así es que, esto permite operar el reactor más eficientemente.

Una vez que se ha caracterizado el reactor, es conveniente dirigir el estudio y enforcarlo hacia la investigación de la cinética de la siguiente reacción:

- Saponificación del acetato de etilo

Debido a que en los ensayos preliminares, se observó que se necesitaría una gran cantidad de reactivos (hidróxido de sodio y acetato de etilo) para operar el reactor y debido a que el costo de los mismos es muy elevado, esta determinación se hará a nivel laboratorio en operación por lotes o intermitente (batch), a temperatura ambiente y presión atmosférica.

De aquí en adelante solo se utilizará la palabra "reactor" para referirnos al R-1503. (Las características de este reactor se dan en el manual de operación, cap.4).

En esta parte del trabajo se permite conocer el efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción, ya que las corridas experimentales se realizaron con agitación y sin agitación.

Una vez analizado este efecto se procederá a establecer la ecuación cinética que describa el fenómeno adecuadamente. Esto se hace generalmente en dos etapas:

- 1.- Se determina la variación de la velocidad con la concentración a temperatura constante.
- 2.- Se determina la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura.

Pero como no se analiza la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura, la segunda etapa no

tiene importancia en este trabajo.

Estas etapas se pueden llevar a cabo de la siguiente manera:

- a) Siguiendo la marcha de la concentración de un de terminado componente.
- b) Siguiendo la variación de alguna propiedad fi---sica del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
- c) Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
- d) Siguiendo la variación de el volumen en un sistema a presión constante.

Ya con la información del orden de reacción y la --ecuación cinética completa, se puede evaluar una eficiencia del reactor "mas" real.

Esta información puede servir además, para implementar prácticas demostrativas para las materias de Ingeniería Química VII y VIII, dentro de la carrera de Ingeniero Químico; sin que se descarte la ayuda que proporciona para la formación de los alumnos en dicha materia, ya que el estudiante estaría operando directamente el reactor, dándose --cuenta de los problemas que podrían presentarse durante la experimentación.

Las prácticas implementadas en este trabajo serán como sigue:

Para la materia de Ingeniería Química VII, sería la determinación de la cinética de una reacción propuesta por el profesor.

Para la materia de Ingeniería Química VIII, se implementarían la práctica de caracterización de un reactor en una fase, trazando la curva de distribución de tiempos de residencia (RTD, RESIDENCE TIME DISTRIBUTION).

CAPITULO II

Bien está saber a dónde
queremos ir; pero también
hemos de mostrar que ahí
es por donde vamos.

E.Z.

CARACTERIZACION DEL REACTOR

2.1 INTRODUCCION

Para caracterizar el reactor, es necesario conocer una representación de la distribución de velocidades del fluido, y así poder predecir el comportamiento de dicho reactor, es decir, conocer la curva RTD. Antes de pasar a hacer dicha evaluación, se procederá a ilustrar un poco más a fondo el significado de esta distribución de "edades" del fluido que sale de un recipiente.

Como ya se había mencionado antes, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes en permanecer o en pasar a través del reactor, es decir, los diferentes elementos del fluido tendrán diferentes "edades".

Hay que entender por el término "edad" de un elemento, al tiempo que dicho elemento permaneció en el recipiente⁽⁹⁾.

La distribución de estos tiempos en la corriente del fluido que sale del recipiente, se denomina distribución de la edad a la salida, E.

Generalmente la curva RTD se representa de tal manera, que el área bajo la curva sea igual a la unidad; a esto

se le llama normalización de la distribución o de la curva.
En la fig. 1 se muestra esta curva normalizada.

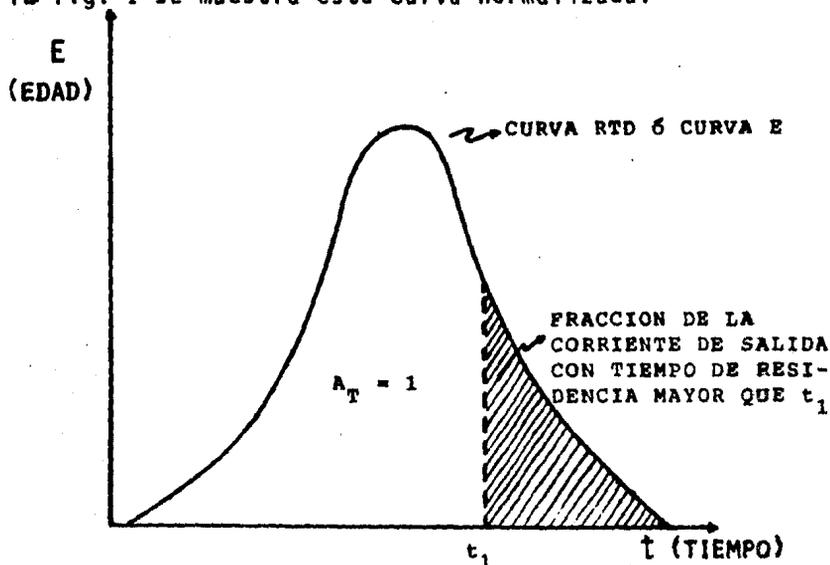


FIG. 1 CURVA DE DISTRIBUCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (RTD)

En donde A_T = área total bajo la curva

Esta curva expresada analíticamente es:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1$$

2.2 METODOS ESTIMULO - RESPUESTA

Para caracterizar el grado de flujo no ideal, se -- utilizarán los métodos usados en investigación llamados estímulo-respuesta. (9)

En este tipo de métodos se estimula el sistema mediante una perturbación que más tarde se analiza a la salí-

da del equipo; la interpretación de las respuestas dan la información requerida sobre el sistema.

En el estudio que se va a realizar, el estímulo es la inyección de un trazador en el fluido que entra al recipiente, mientras que la respuesta, es una representación -- del trazador a la salida del reactor frente al tiempo.



Fig. 2 - Técnica estímulo respuesta

En este caso puede usarse como trazador cualquier - sustancia que se pueda detectar y que no perturbe el tipo de flujo en el recipiente.

La señal de entrada o estímulo puede inyectarse de varias formas, por ejemplo, pueden ser: una señal al azar, una señal periódica, una señal en escalón o una señal en im pulso. En la fig. 3 se representan estas señales así como - sus respuestas características.

Aunque con todas estas formas de estimular el sistema, se puede obtener la misma información. Las señales en - impulso y escalón son las más sencillas para su tratamiento, por lo tanto, son las más comunmente utilizadas,

Antes de analizar como se comportan estas curvas pa

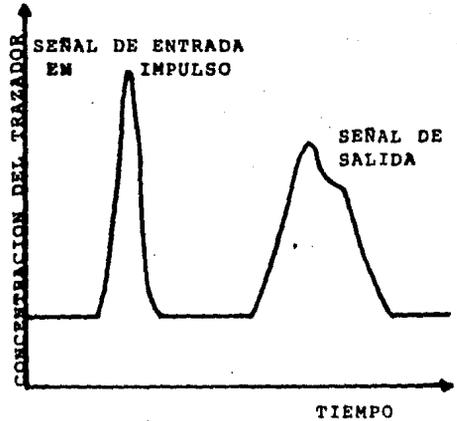
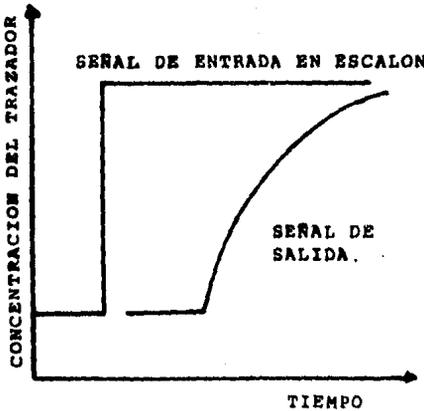
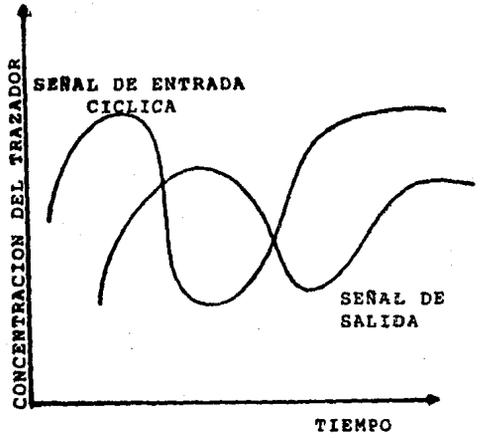


FIG.3 - Técnicas estímulo-respuesta empleadas para el estudio del flujo en recipientes.

ra los reactores tipo PFR y CSTR (flujo en pistón y mezcla completa respectivamente); pasaremos a explicar las características de cada uno de éstos.

El reactor PFR o mejor conocido como reactor de flujo en pistón o flujo tapón; es un reactor ideal del cual se mencionan las siguientes características:

En un reactor de flujo en pistón la corriente de alimentación entra por un extremo de un tubo cilíndrico y la corriente del producto sale por el otro.

Esta operación usualmente se efectúa en estado estable (excepto al inicio y al final de la operación), por lo que las propiedades son constantes con respecto al tiempo. En éste reactor la longitud del tubo y la ausencia de agitación, evitan el mezclado completo del fluido en el tubo, -- por lo tanto, las propiedades de la mezcla reaccionante vayan de punto a punto. En resumen en este reactor, se presentan variaciones de propiedades tanto en la dirección longitudinal como en la radial.

En este reactor no hay mezclado en la dirección longitudinal, es decir, en la dirección del flujo, además que el mezclado es completo en la dirección radial y que existe una velocidad uniforme a lo largo del radio.

El reactor CSTR o de mezcla completa, puede operarse en estado estable, por lotes y estado inestable o semi--

continuo.

La principal característica de este reactor ideal es que el mezclado es completo, por lo que las propiedades de la mezcla reaccionante son uniformes en todas las partes del recipiente y son, al mismo tiempo, iguales a la corriente de salida o de producto.

El comportamiento de las curvas para estos reactores se mostrarán en seguida, pero antes cabe aclarar que el análisis de estas gráficas se hará con las señales en escalón y en impulso. En las figuras 4 y 5 se observa dicho comportamiento. Se grafica concentración del trazador (C_t) contra tiempo (t).

Para un PFR las curvas características son las siguientes, (Fig. 4).

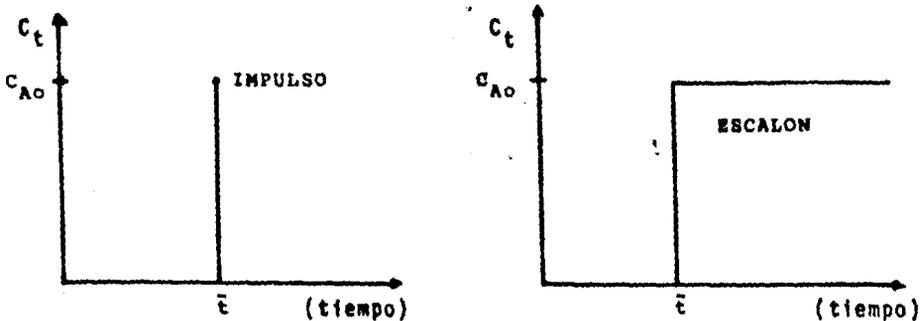


FIG. 4 - Comportamiento de curvas características para un reactor de flujo en pistón (PFR)

Ahora, para un CSTR las curvas son las siguientes,
(Fig. 5).

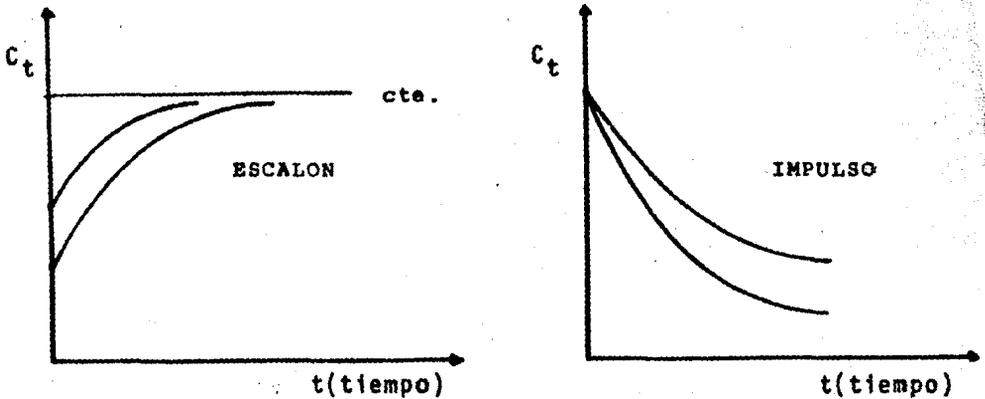


FIG. 5 - Comportamiento de curvas características para un reactor de mezcla completa.

Como se puede observar, los comportamientos de las graficas para cada caso son diferentes y fáciles de visualizar.

Bien, por lo tanto, se pasará a explicar las curvas llamadas F, C y E:

Se llama curva F, a la curva que representa la concentración del trazador introducido en forma de escalón a la salida del reactor frente al tiempo. La concentración del trazador a la salida del recipiente, se mide en función de su concentración de entrada, (c/c_0) .

La curva se muestra en la fig. 6

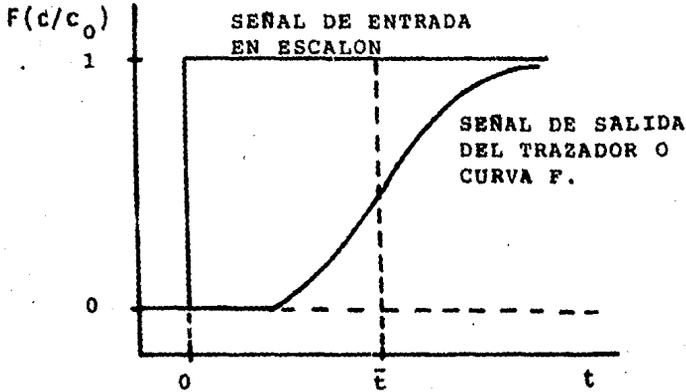


FIG. 6 Características de la curva F

Se puede observar en la fig. 6, que la curva es --- siempre ascendente desde cero hasta uno.

Para normalizar esta curva se grafican las pendientes en función del tiempo.

Ahora bien, se le llama curva C a la respuesta normalizada de una señal en impulso idealizada de trazador --- frente al tiempo.

La curva se muestra en la fig. 7

Para efectuar la normalización de la curva se divide la concentración del trazador por Q que es el área de la curva y se tiene:

$$Q = \int_0^{\infty} C dt \quad \text{y} \quad C = \frac{\int_0^{\infty} C_{\text{traz}} dt}{Q} = \frac{\int_0^{\infty} C_{\text{traz}} dt}{\int_0^{\infty} c dt} = 1$$

$$C = \frac{\sum C_{\text{traz}} dt}{\text{Area total}}$$

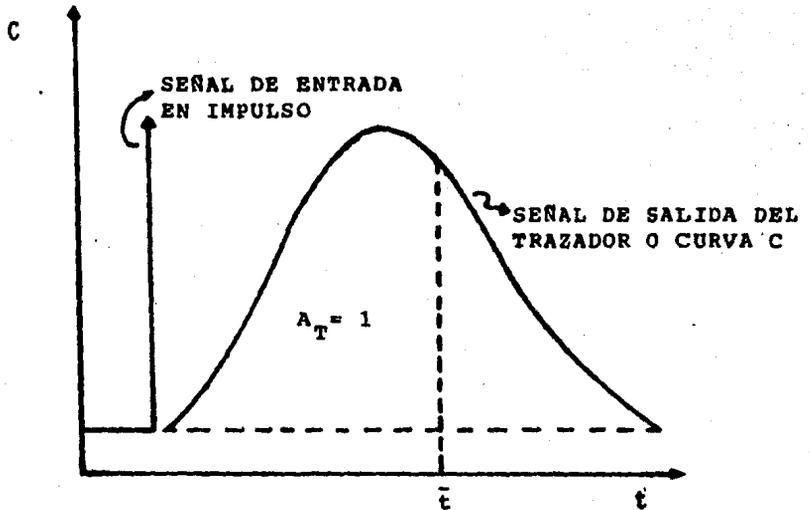


FIG. 7 - Características de la curva C.

Cabe agregar que para recipientes "cerrados", es decir, en donde el perfil de velocidades es plano, se tiene lo siguiente:

$$C = E \quad ; \quad F = \int_0^{\tau} E dt \quad \text{y} \quad \frac{dF}{dt} = E$$

Por lo tanto, la tendencia a comportarse de las curvas en una forma "mas" real, se muestra en la Fig. 8.

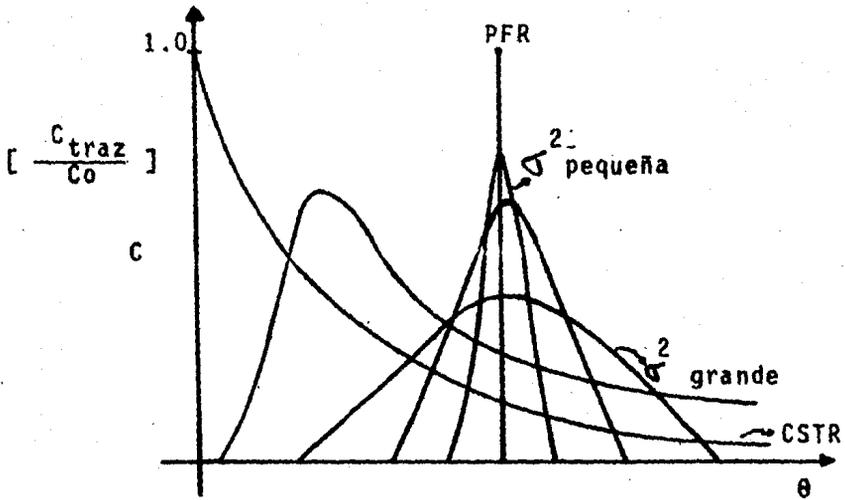


FIG. 8 - Diferentes curvas C en función de su varianza.

Por lo tanto, de la figura 8 se deduce que entre -- más grande es la varianza (σ^2), el comportamiento del reactor se acerca a un CSTR.

Para una señal en escalón; se presenta la fig. 9:

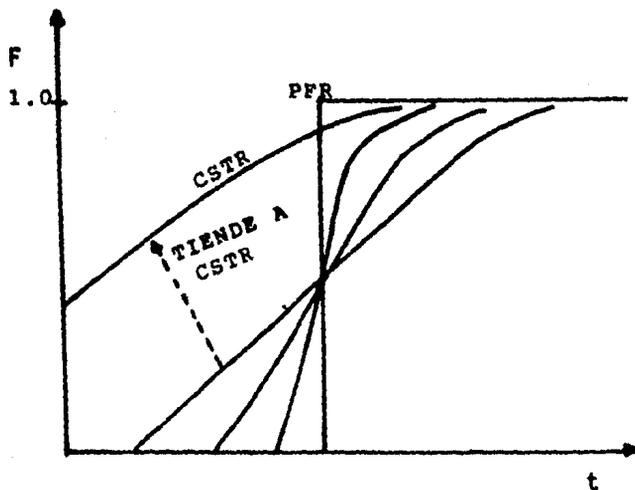


FIG. 9- Curva F y sus desviaciones para una señal en escalón.

En la fig. 9 se observa como se va tendiendo al comportamiento en CSTR cuando existe una señal en escalón.

En las dos ultimas figuras (8y9), se hace notar la influencia de la varianza en el tipo de curva que se analiza; pero es conveniente aclarar que su estudio se hará más a detalle cuando se estudien los diferentes modelos que existen para estimar las desviaciones con respecto al comportamiento ideal de los reactores.

2.3 METODOS PARA EL CALCULO DE CONVERSIONES EN REACTORES REALES.

Se consideran principalmente dos modelos para la estimación de las desviaciones con respecto al comportamiento ideal de los reactores. El primero considera el cálculo directo de la conversión a partir de la información del trazador. El segundo es el modelo llamado de dispersión o de flujo disperso, el cual considera un grado de dispersión longitudinal, es decir, solo en la dirección del flujo; asimismo, este modelo considera que el perfil de velocidades ya no es plano para un flujo en pistón ideal y además que la variación de este perfil plano es debida a fluctuaciones debidas a velocidades de flujo diferentes y a la difusión molecular turbulenta.

Este modelo representa una buena aproximación para la mayoría de los reactores tubulares con flujo turbulento,

puesto que las desviaciones con respecto al flujo tapón son pequeñas.

Entonces, ya que en este modelo se supone un grado de retromezcla o intermezcla, cuya magnitud es independiente de la posición dentro del recipiente, se puede decir que no existen "zonas muertas", ni hay desviaciones, o cortos - circuitos de fluido en el recipiente y además que variando las intensidades de turbulencia o las condiciones de intermezcla, las características de flujo pueden variar desde el flujo ideal en pistón hasta el flujo en mezcla completa, -- que es de donde se obtienen los modelos de tanques en serie, recirculación y modelos combinados.

Cabe mencionar que como el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos que se dan un número de veces considerable durante el flujo, se puede decir que estas perturbaciones son de naturaleza estadística.

Ya que este modelo considera la dispersión o difusividad longitudinal, es conveniente mencionar que dicha dispersión se puede describir por una expresión similar a la Ley de Fick, representada con parámetros adimensionales:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \left[\frac{D}{uL} \right] \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}$$

En donde:

C - es la concentración

Z - es la fracción de la longitud del reactor

θ - es el tiempo entre el tiempo promedio

y el término (D/uL) se llama modulo de dispersión (Md) del recipiente, este parámetro mide el grado de dispersión longitudinal.

Entre más grande sea este término el comportamiento tiende a un sistema de mezcla completa. Este modelo hace distinción en cuanto a la magnitud del modulo de dispersión es decir, si este modulo es pequeño (inferior a 0.02) el comportamiento tiende a flujo en pistón y la solución de la ecuación diferencial es:

$$E = C = [2(\sqrt{Md})]^{-1} \text{EXP} \left[- \frac{(1-\theta)^2}{4Md} \right]$$

En donde:

$$\theta = t/\bar{t}$$

Además si Md es pequeño, la curva del trazador no cambia significativamente y la varianza es:

$$\sigma^2 = 2 \left(\frac{DL}{u^3} \right) ; \quad \bar{t} = \frac{L}{u}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} = 2 \left(\frac{D}{uL} \right) = 2Md$$

$$\delta \quad Md = \frac{\sigma^2}{2\bar{\xi}^2}$$

Cuando el Md es grande el comportamiento tiende a mezcla completa y se obtienen dos soluciones para la varian-
za de la ecuación diferencial:

1) Sistema cerrado

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{\xi}^2} = 2Md - 2Md^2 [1 - \text{EXP}(1/Md)]$$

2) Sistema abierto

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{\xi}^2} = 2Md + 8Md^2$$

y

$$\theta_c = \frac{\bar{\xi}_c}{\bar{\xi}} = 1 + 2 \frac{D}{uL}$$

y

$$C_{\theta} = (2\sqrt{\pi\theta Md})^{-1} \text{EXP} \left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta Md} \right]$$

La fig. 10 muestra diferentes magnitudes de la dispersión y el comportamiento de las curvas C en función de ésta y de θ .

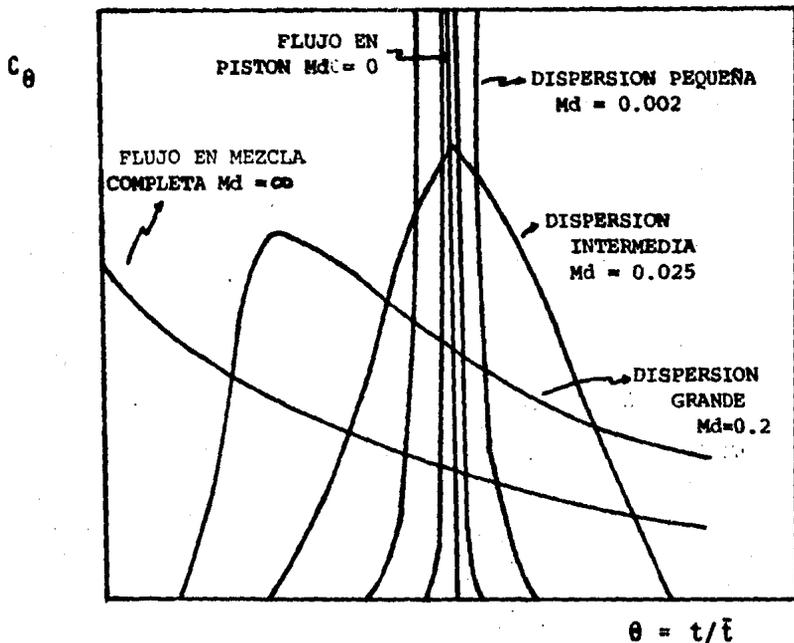


FIG. 10 - Curva C para diferentes valores de Md .

Por último, es necesario mencionar que aumentando la dispersión longitudinal es menos probable que el sistema real satisfaga las hipótesis del modelo de dispersión es decir, que este modelo en general representa satisfactoriamente el flujo cuando no se desvía demasiado del flujo en pistón.

2.4 OTROS MODELOS

Existe otro modelo que representa el flujo no ideal y que es llamado modelo de tanques en serie, que supone que

el reactor real puede representarse por varios tanques de mezcla completa ideal del mismo tamaño en serie y el único párametro es el número de tanques de mezcla completa.

Los datos de respuesta del reactor real, se utilizan para determinar el número de tanques en serie y posteriormente la conversión real.

Es necesario mencionar que el volumen total de los tanques es igual al del reactor real y que por lo tanto, para una determinada velocidad de flujo, el tiempo medio de residencia total es también el mismo.

Las ecuaciones utilizadas en este modelo para la varianza son:

$$\sigma^2 = N\bar{\tau}_1^2 = \frac{\bar{\tau}^2}{N} \quad \text{y} \quad \sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{N}$$

$$\sigma^2 = \frac{\bar{\tau}^2}{N}$$

Existen también otros modelos que pueden representar el flujo no ideal, que son un poco menos importantes -- que los anteriores por lo cual, solo se mencionarán algunas de sus características generales.

El reactor de flujo tapón con recirculación es otro modelo que puede representar el flujo no ideal. Este tipo de reactor se comporta como tubular ideal, pero la corriente de recirculación produce mezclado. Cuando la velocidad -

de recirculación es alta, se logra un funcionamiento ideal de tanque con agitación y cuando la recirculación no existe, resulta una operación de flujo en pistón. Los datos de respuesta en el reactor real se usan para evaluar la velocidad de recirculación y con esta calcular finalmente la conversión.

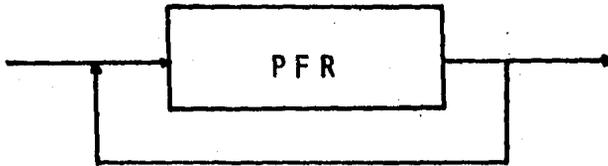


FIG. 11 - Reactor PFR con recirculación

Otro modelo similar a éste es el de tanques en serie con recirculación, que en general se puede representar satisfactoriamente con el modelo de dispersión.

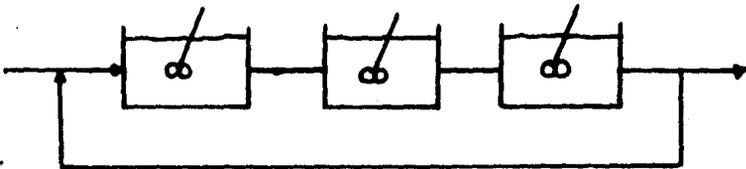
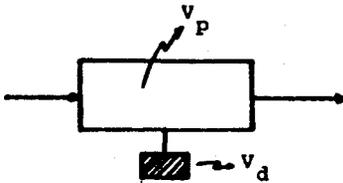


FIG. 12 - Modelo de tanques en serie con recirculación

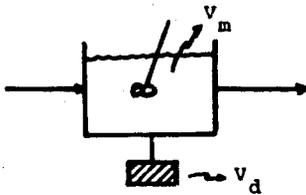
Finalmente mencionaremos algunos modelos combinados que tratan de explicar el flujo no ideal en casos especiales, es decir, cuando se considera que el reactor está constituido por una serie de regiones como pueden ser: de flujo en pistón, de flujo disperso en pistón, de flujo en mezcla completa, de aguas muertas, etc.

Estas regiones se encuentran interconectadas entre sí de diferentes formas, por ejemplo: flujo en "By Pass", - flujo con recirculación o flujo cruzado.

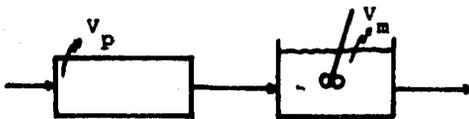
Las representaciones gráficas de estos modelos se representan en la fig. 13.



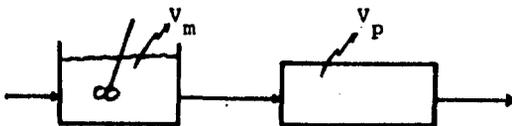
FLUJO EN PISTON CON ZONA DE AGUAS MUERTAS O DE AGUAS NO ACTIVAS.



FLUJO EN MEZCLA COMPLETA CON ZONA DE AGUAS MUERTAS O DE AGUAS NO ACTIVAS.



REACTORES DE FLUJO EN PISTON Y MEZCLA COMPLETA CONECTADOS EN SERIE.



REACTORES DE MEZCLA COMPLETA Y FLUJO EN PISTON CONECTADOS EN SERIE.

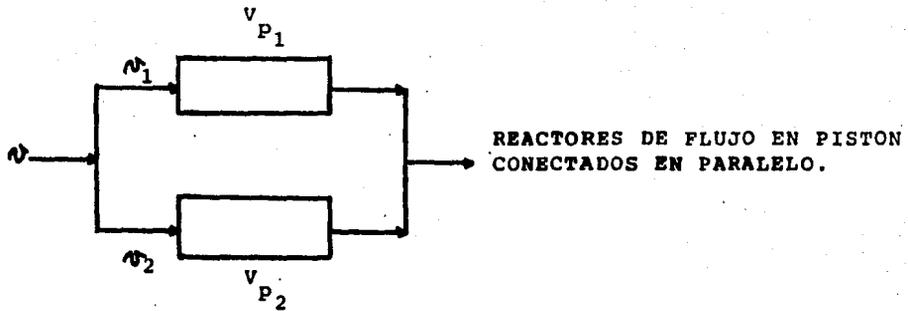


FIG. 13 - Modelos combinados

En donde:

V_p - volumen del reactor PFR

V_m - volumen del reactor CSTR

V_d - volumen de aguas muertas o no activas.

Y donde v_1 y v_2 son los flujos de cada reactor.

2.5 EXPERIMENTACION

Los experimentos que se llevarón a cabo, para caracterizar el reactor, consistieron en mantener un flujo estacionario de agua a través del equipo, es decir, por medio de un rotámetro previamente calibrado se mantuvo un flujo constante del fluido a la entrada y salida del recipiente, a su vez, se fijó un volumen arbitrario de 15 lt. Que se mantuvo aproximadamente constante una vez establecido el estado estacionario.

Una vez efectuado lo anterior, se agregó el trazador, que en este caso fue hidróxido de sodio; la adición de este trazador fue en forma de impulso, es decir, instantáneamente. La cantidad que se agregó fue de 1 lt de concentración 5.4M previamente valorado, posteriormente se procedió a tomar muestras a la salida del reactor cada 2 min.

Esta operación se efectuó a 3 flujos diferentes que fueron: 0.6 lt/min, 0.77 lt/min y 0.94 lt/min y a volumen constante de 16 lt.

Para cada flujo se realizarón tres corridas experimentales, es decir, un total de 9 corridas experimentales.

El tiempo de residencia promedio, $\bar{\tau}$, es la relación entre el volumen ocupado en el reactor y el flujo volumétrico manejado ($\bar{\tau} = V/v$).

Así para la primera corrida se tiene:

$$V_{\text{ocupado}} = 16 \text{ lt.}$$

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min.}$$

$$\tau_1 = \frac{16 \text{ lt.}}{0.6 \text{ lt/min}} = 26.7 \text{ min.}$$

Para la segunda corrida:

$$V_{\text{ocupado}} = 16 \text{ lt.}$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min.}$$

$$\tau_2 = \frac{16 \text{ lt}}{0.77 \text{ lt/min}} = 20.78 \text{ min}$$

Para la tercera corrida:

$$V_{\text{ocupado}} = 16 \text{ lt.}$$

$$v_3 = 0.94 \text{ lt/min.}$$

$$\tau_3 = \frac{16 \text{ lt}}{0.94 \text{ lt/min}} = 17.00 \text{ min}$$

El reactor se operó en condiciones de estado estable un tiempo igual a 2 veces el tiempo de residencia estimado .

Las muestras que fueron tomadas a lo largo de la -- operación del reactor fueron valoradas con ácido clorhídri-

co 0.1050 M previamente valorado con bicarbonato de sodio.

La concentración de una alícuota de 10 ml de la --- muestra puede ser evaluada con la siguiente expresión:

$$N_1 = \frac{0.1050 \times V_{agr.}}{10}$$

En donde:

N_1 = concentración molar de NaOH de la muestra.

V_{agr} = volumen agregado de HCl 0.1050 M, hasta el punto de equivalencia - mostrado por el indicador (rojo - neutro).

Los valores obtenidos en las corridas experimentales se reportan en las siguientes tablas:

TABLA I - Concentración del trazador a la salida del reactor.

la. corrida $U_1 = 0.6$ lt/min

MUESTRA	TIEMPO(min)	$V_{agr}(ml)$	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	29.0	0.3045
2	4	27.2	0.2856
3	6	25.2	0.2646
4	8	23.3	0.2446
			cont.

cont. Tabla I.

MUESTRA	TIEMPO(min)	V _{agr} (ml)	C _t (molar)
5	10	21.7	0.2278
6	12	20.2	0.2121
7	14	18.8	0.1974
8	16	17.7	0.1858
9	18	16.4	0.1722
10	20	15.3	0.1606
11	22	14.1	0.1480
12	24	13.2	0.1386
13	26	12.2	0.1281
14	28	11.3	0.1186
15	30	10.5	0.1102
16	32	9.8	0.1029
17	34	9.1	0.0955
18	36	8.1	0.0850
19	38	7.8	0.0819
20	40	7.3	0.0760
21	42	6.9	0.0724
22	44	6.3	0.0660
23	46	5.9	0.0619
24	48	5.5	0.0577
25	50	5.0	0.0525

TABLA II - Concentración del trazador a la salida del reactor.

2a. corrida $\bar{V}_1 = 0.6 \text{ lt/min}$

MUESTRA	TIEMPO(min)	$V_{agr}(ml)$	$C_t(\text{molar})$
	0		0.3375*
1	2	30.1	0.3160
2	4	27.4	0.2877
3	6	25.1	0.2635
4	8	22.7	0.2383
5	10	21.0	0.2205
6	12	19.8	0.2079
7	14	18.3	0.1921
8	16	17.0	0.1785
9	18	15.8	0.1659
10	20	14.6	0.1533
11	22	13.3	0.1396
12	24	12.4	0.1302
13	26	11.5 _a	0.1207
14	28	10.4	0.1092
15	30	9.7	0.1020
16	32	9.2	0.0966
17	34	8.4	0.0882
18	36	7.8	0.0819
19	38	7.2	0.0756
20	40	6.8	0.0714

cont.

cont. Tabla II.

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{agr} (ml)	C_t (molar)
21	42	6.3	0.0661
22	44	5.8	0.0609
23	46	5.2	0.0546
24	48	4.7	0.0493
25	50	4.5	0.0473

TABLA III - Concentración del trazador a la salida del reactor.

3a. corrida $v_1 = 0.6$ lt/min

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{agr} (ml)	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	29.2	0.3066
2	4	27.1	0.2845
3	6	25.0	0.2625
4	8	23.5	0.2467
5	10	21.5	0.2257
6	12	20.1	0.2110
7	14	18.7	0.1960
8	16	17.7	0.1858
9	18	16.4	0.1720
10	20	15.2	0.1596
11	22	14.4	0.1512
12	24	13.4	0.1407
13	26	12.5	0.1312
14	28	11.5	0.1207
15	30	10.7	0.1123
16	32	10.0	0.1050
17	34	9.4	0.0987
18	36	8.6	0.0903
19	38	8.0	0.0840
20	40	7.5	0.0787

cont.

cont. Tabla III

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{agr} (ml)	C_t (molar)
21	42	6.9	0.0724
22	44	6.4	0.0672
23	46	5.9	0.0619
24	48	5.5	0.0577
25	50	5.0	0.0525

TABLA IV - Concentración del trazador a la salida del reactor.

1a. corrida

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{Agr} (ml)	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	28.5	0.2992
2	4	26.0	0.2730
3	6	23.6	0.2478
4	8	20.9	0.2194
5	10	19.3	0.2026
6	12	17.6	0.1848
7	14	16.1	0.1690
8	16	14.8	0.1554
9	18	13.2	0.1386
10	20	12.0	0.1260
11	22	10.9	0.1144
12	24	10.0	0.1050
13	26	9.2	0.0966
14	28	8.2	0.0861
15	30	7.5	0.0787
16	32	6.8	0.0714
17	34	6.3	0.0661
18	36	5.8	0.0609
19	28	5.2	0.0546
20	40	4.7	0.0493

TABLA V - Concentración del trazador a la salida del reactor.

2a. corrida

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

MUESTRA	TIEMPO(min)	$V_{agr}(ml)$	$C_t(\text{molar})$
	0		0.3375*
1	2	29.0	0.3045
2	4	26.3	0.2761
3	6	23.7	0.2488
4	8	22.0	0.2310
5	10	19.9	0.2089
6	12	18.1	0.1900
7	14	16.5	0.1732
8	16	15.2	0.1596
9	18	13.7	0.1438
10	20	12.3	0.1291
11	22	11.2	0.1176
12	24	10.3	0.1081
13	26	9.2	0.0966
14	28	8.5	0.0892
15	30	7.7	0.0808
16	32	6.9	0.0724
17	34	6.3	0.0661
18	36	5.8	0.0609
19	38	5.2	0.0546
20	40	4.7	0.0493

TABLA VI - Concentración del trazador a la salida del reactor.

3a corrida

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{agr} (ml)	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	28.7	0.3013
2	4	26.5	0.2732
3	6	24.0	0.2520
4	8	21.8	0.2289
5	10	19.9	0.2089
6	12	18.0	0.1890
7	14	16.6	0.1743
8	16	15.1	0.1585
9	18	13.8	0.1449
10	20	12.6	0.1323
11	22	11.3	0.1186
12	24	10.3	0.1081
13	26	9.2	0.0966
14	28	8.5	0.0892
15	30	7.8	0.0819
16	32	7.1	0.0745
17	34	6.4	0.0672
18	36	5.9	0.0619
19	38	5.3	0.0556
20	40	4.9	0.0514

TABLA VII - Concentración del trazador a la salida del reactor.

1a. corrida $v_3 = 0.94$ lt/min

MUESTRA	TIEMPO(min)	V_{agr} (ml)	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	27.8	0.2919
2	4	24.9	0.2614
3	6	22.3	0.2341
4	8	19.7	0.2068
5	10	17.7	0.1858
6	12	15.7	0.1648
7	14	14.1	0.1480
8	16	12.5	0.1312
9	18	10.9	0.1144
10	20	9.9	0.1039
11	22	8.8	0.0924
12	24	8.0	0.0840
13	26	7.0	0.0735
14	28	6.3	0.0661
15	30	5.7	0.0598
16	32	5.0	0.0525

TABLA VIII - Concentración del trazador a la salida del reactor.

2a. corrida $v_3 = 0.94$ lt/min

MUESTRA	TIEMPO(min)	$V_{agr}(ml)$	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	28.5	0.2992
2	4	25.4	0.2667
3	6	22.8	0.2394
4	8	20.6	0.2163
5	10	18.5	0.1942
6	12	16.8	0.1764
7	14	14.9	0.1564
8	16	13.6	0.1428
9	18	12.1	0.1270
10	20	11.2	0.1176
11	22	10.1	0.1060
12	24	9.1	0.0955
13	26	8.2	0.0861
14	28	7.3	0.0766
15	30	6.6	0.0693
16	32	6.0	0.0630

TABLA IX - Concentración del trazador a la salida del reactor.

3a. corrida $v_3 = 0.94$ lt/min

MUESTRA	TIEMPO(min)	$V_{agr}(ml)$	C_t (molar)
	0		0.3375*
1	2	28.2	0.2961
2	4	25.3	0.2656
3	6	22.8	0.2394
4	8	20.5	0.2152
5	10	18.5	0.1942
6	12	16.7	0.1753
7	14	15.0	0.1575
8	16	13.4	0.1407
9	18	12.1	0.1270
10	20	11.0	0.1155
11	22	9.9	0.1039
12	24	9.0	0.0945
13	26	8.1	0.0850
14	28	7.4	0.0777
15	30	6.6	0.0693
16	32	5.9	0.0619

Las concentraciones promedio de cada flujo se dan en la siguiente tabla:

TABLA X- Concentraciones promedio para cada flujo utilizado (0.6lt/min , 0.77lt/min y 0.94lt/min respectivamente).

MUESTRA	TIEMPO(min)	\bar{c}_t	\bar{c}_t	\bar{c}_t
	0	0.3375	0.3375	0.3375*
1	2	0.3090	0.3016	0.2957
2	4	0.2859	0.2757	0.2645
3	6	0.2635	0.2495	0.2376
4	8	0.2432	0.2264	0.2127
5	10	0.2246	0.2068	0.1914
6	12	0.2103	0.1879	0.1721
7	14	0.1942	0.1721	0.1539
8	16	0.1833	0.1578	0.1382
9	18	0.1708	0.1424	0.1228
10	20	0.1578	0.1291	0.1121
11	22	0.1462	0.1168	0.1007
12	24	0.1365	0.1070	0.0913
13	26	0.1266	0.0966	0.0815
14	28	0.1161	0.0881	0.0734
15	30	0.1098	0.0804	0.0661
16	32	0.1015	0.0727	0.0591
17	34	0.0941	0.0664	
18	36	0.0857	0.0612	
19	38	0.0805	0.0549	
20	40	0.0773	0.0500	
21	42	0.0703		
22	44	0.0668		
23	46	0.0594		
24	48	0.0549		
25	50	0.0507		

* Esta concentración es la máxima que puede existir dentro del reactor en todas las corridas experimentales, - es decir, 5.4 moles en 16 litros (0.3375 M); asimismo se - considera el tiempo igual a cero, como el tiempo en el --- cual todo el trazador ha sido agregado completamente.

Suponiendo que la variación de la concentración y la edad, están dadas por una función exponencial del tipo:

$$C_t = \beta \text{ EXP } (-\alpha t)$$

que es similar a:

$$E = \frac{1}{\tau} \text{ EXP } (- t/\tau)$$

definida por Levenspiel 0.⁽⁹⁾ para un tanque de mezcla -- completa (N = 1).

Se puede decir que los datos experimentales se pueden ajustar a la función antes mencionada, la cual se puede linearizar tomando logaritmos de los dos lados de la ecuación quedando :

$$\text{Ln } C_t = \text{Ln } \beta - \alpha t$$

$$Y = b - mX$$

Por ejemplo, si para el flujo de 0.94 lt/min se grafica $\text{Ln } C_t$ vs. t y se obtiene una correlación mayor del - 98%, puede decirse que la función exponencial satisface -- ampliamente la variación de la concentración del trazador con respecto al tiempo, así, se tiene la tabla XI:

TABLA XI - Correlación $\ln C_t$ vs. C_t para $v_3 = 0.941t/\text{min}$

TIEMPO (min)	C_t (molar)	$\ln C_t$
0	0.3375	-1.0862
2	0.2957	-1.2184
4	0.2645	-1.3299
6	0.2376	-1.4372
8	0.2127	-1.5479
10	0.1914	-1.6534
12	0.1721	-1.7597
14	0.1539	-1.8715
16	0.1382	-1.9791
18	0.1228	-2.0972
20	0.1121	-2.1884
22	0.1007	-2.2956
24	0.0913	-2.3936
26	0.0815	-2.5072
28	0.0734	-2.6118
30	0.0661	-2.7166
32	0.0591	-2.8285

Estos datos se representan en la fig. 14.

Datos obtenidos con calculadora TI-55-II:

Correlación = 99.98%

$b = \ln \beta = -1.1119$

$m = \alpha = -0.0537$

por lo tanto, $\beta = 0.3289$

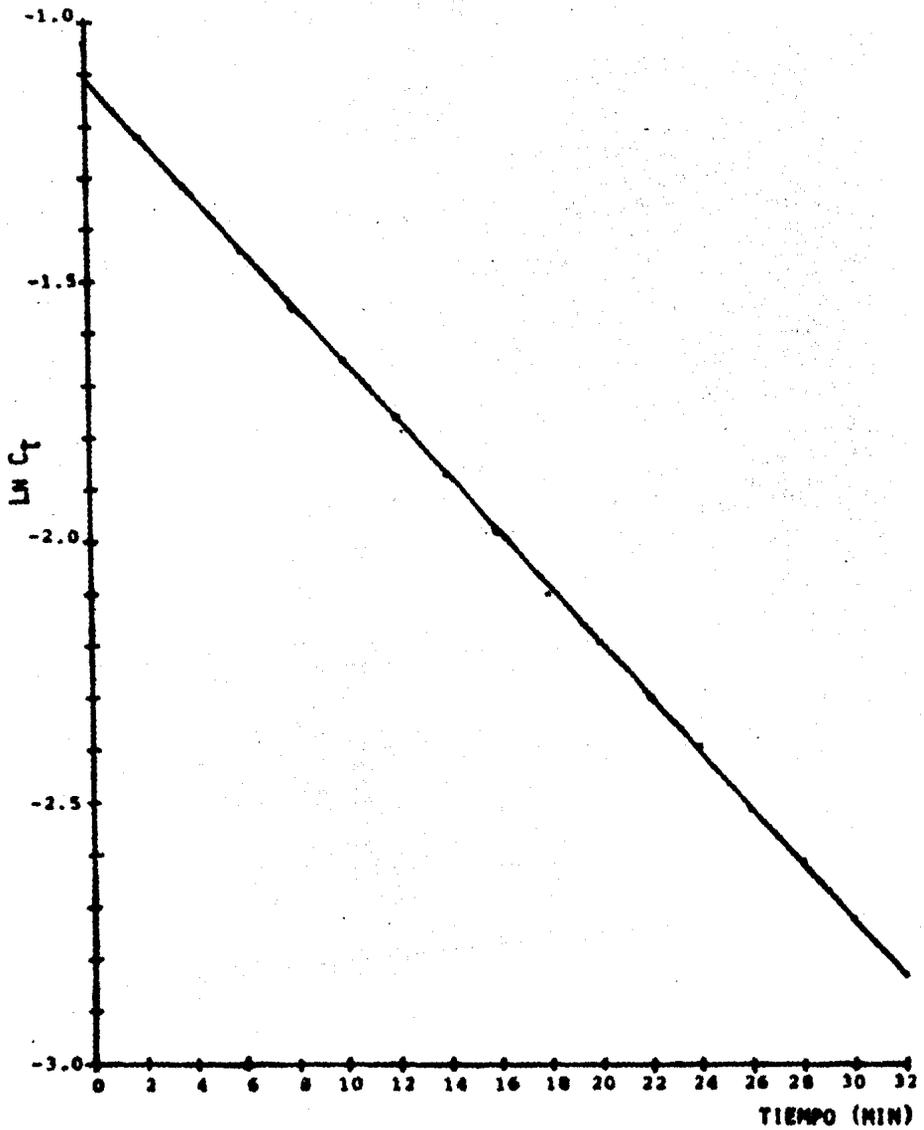


FIG.14 - Correlación $\ln \bar{C}_t$ vs \bar{C}_t para flujo de 0.94lt/min.

Como se puede observar, el ajuste es adecuado por lo que se hizo lo mismo para los flujos $v_1 = 0.6$ lt/min y $v_2 = 0.77$ lt/min, obteniéndose los siguientes datos:

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

$$\text{Correlación} = 99.97\%$$

$$\text{Correlación} = 99.99\%$$

$$b = \text{Ln } \beta = -1.1057$$

$$b = \text{Ln } \beta = -1.0990$$

$$m = \alpha = -0.0371$$

$$m = \alpha = -0.0474$$

Por lo tanto

Por lo tanto

$$\beta = 0.3310$$

$$\beta = 0.3332$$

Por lo tanto, con las constantes de cada flujo y la función exponencial, se pueden obtener las curvas teóricas experimentales para los tres flujos operados.

Si se grafican las correlaciones y los datos experimentales se tienen las figs. 15, 16 y 17 para los tres flujos respectivamente.

Donde en las figuras 15,16 y 17 la curva continua representa los datos correlacionados para los tres flujos manejados.

Ahora bien, para representar las curvas anteriores en función del término E, se dividen todas las concentraciones entre el área bajo la curva que se habfa definido en la sección 2.2 de éste capítulo, quedando:

$$Q = \int_0^{\infty} C dt \qquad Q = \sum C_i \Delta t$$

y

$$E = \frac{C}{Q}$$

Por lo tanto, el área bajo la curva concentración tiempo, se calcula para cada curva promedio de cada flujo y se obtiene lo siguiente:

$$V_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$Q = \sum C \Delta t = (0.3375 + 0.3090 + 0.2859 + \dots 0.0507) 2$$

$$Q = (3.9565) 2 = 7.913 \text{ mol min/lt}$$

$$V_2 = 0.771 \text{ lt/min}$$

$$Q = \sum C \Delta t = (0.3375 + 0.3016 + 0.2757 + \dots 0.05) 2$$

$$Q = (3.1809) 2 = 6.3618 \text{ mol min/lt}$$

$$V_3 = 0.94 \text{ lt/min}$$

$$Q = \sum C \Delta t = (0.3375 + 0.2957 + 0.2645 + \dots 0.0591) 2$$

$$Q = (2.7106) 2 = 5.4212 \text{ mol min/ lt}$$

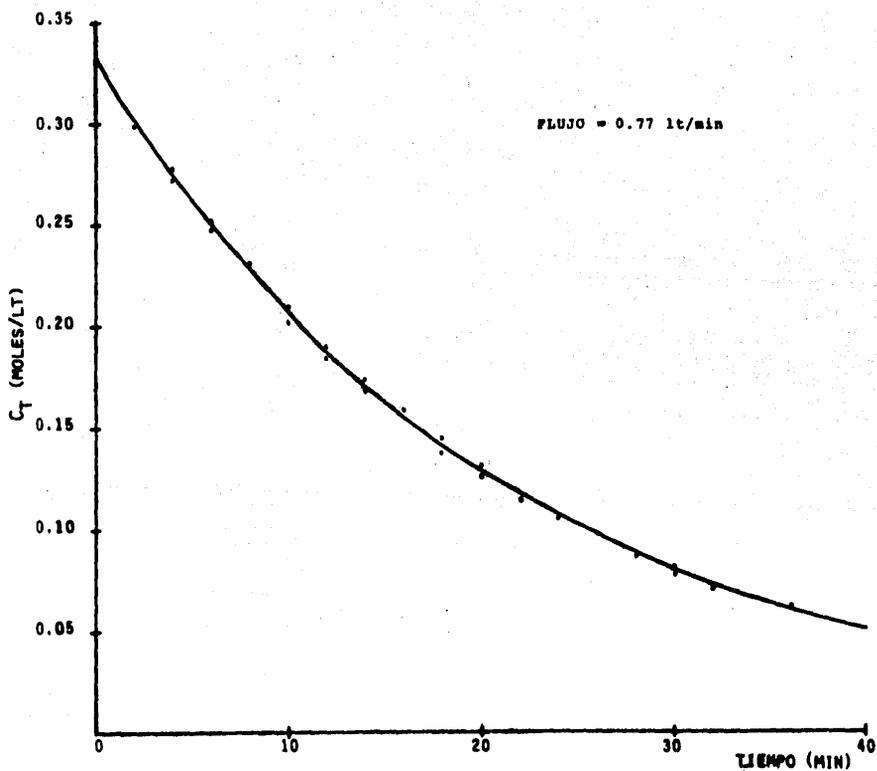


FIG. 14 - Concentración del trazador en función del tiempo

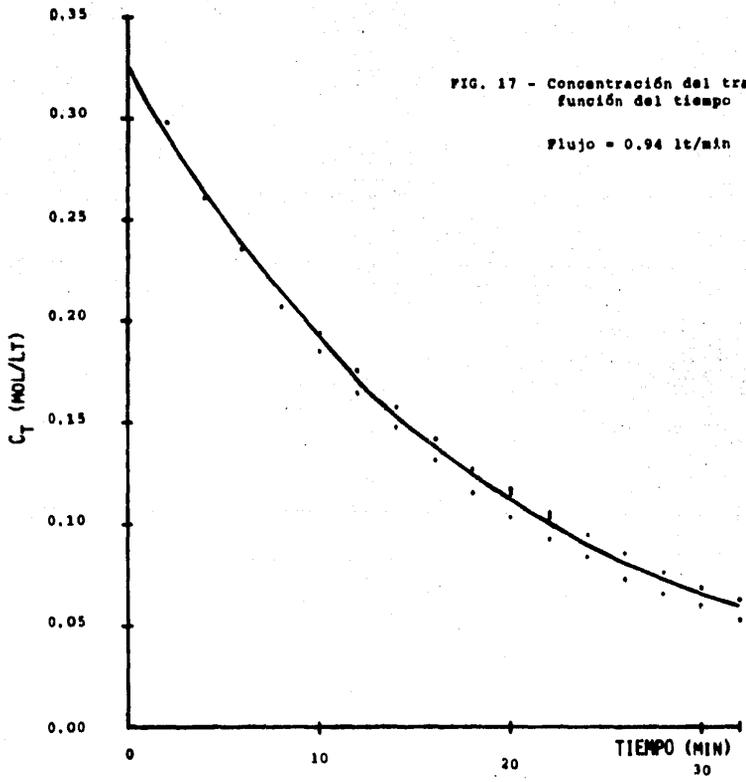


FIG. 17 - Concentración del trazador en función del tiempo

Flujo = 0.94 lt/min

Por lo tanto, se calculan las curvas E para los respectivos flujos con la ecuación $E = C_t/Q$ y se obtiene la tabla XII.

TABLA XII - Valores de E para los tres flujos manejados

TIEMPO(min)	E_{v_1}	E_{v_2}	E_{v_3}
0	0.0427	0.0531	0.0623
2	0.0390	0.0474	0.0545
4	0.0361	0.0433	0.0488
6	0.0333	0.0392	0.0438
8	0.0307	0.0356	0.0392
10	0.0284	0.0325	0.0353
12	0.0266	0.0295	0.0317
14	0.0245	0.0271	0.0284
16	0.0232	0.0248	0.0255
18	0.0216	0.0224	0.0227
20	0.0199	0.0203	0.0207
22	0.0185	0.0184	0.0186
24	0.0173	0.0168	0.0168
26	0.0160	0.0152	0.0150
28	0.0147	0.0138	0.0135
30	0.0139	0.0126	0.0122
32	0.0128	0.0114	0.0109
34	0.0119	0.0104	
36	0.0108	0.0096	
38	0.0102	0.0086	
40	0.0098	0.0079	
42	0.0089		
44	0.0084		
46	0.0075		
48	0.0069		
50	0.0064		

$E = \text{min}^{-1}$

Se pueden obtener las curvas E teóricas en función del tiempo. Para hacer esto se pasará a calcular los tiempos medios de residencia para cada flujo en función de las concentraciones experimentales promedio.

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} = \text{tiempo medio de residencia} = \tau$$

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$\sum C_i = (0.3375 + 0.3090 + \dots 0.0507) = 3.9565$$

$$\sum t_i C_i = (0.3375 \times 0) + (0.3090 \times 2) + \dots (0.0507 \times 50) = 67.7466$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

$$\sum C_i = (0.3375 + 0.3016 + \dots 0.05) = 3.1809$$

$$\sum t_i C_i = (0.3375 \times 0) + (0.3016 \times 2) + \dots (0.05 \times 40) = 42.8178$$

$$v_3 = 0.94 \text{ lt/min}$$

$$\sum C_i = (0.3375 + 0.2957 + \dots 0.0591) = 2.7106$$

$$\sum t_i C_i = (0.3375 \times 0) + (0.2957 \times 2) + \dots (0.0591 \times 32) = 30.029$$

$$\bar{t} = \frac{67.7466}{3.9565} = 17.1229 \text{ min} = \tau_1$$

$$\bar{t} = \frac{42.8178}{3.1809} = 13.4609 \text{ min} = \tau_2$$

$$\bar{t} = \frac{30.029}{2.7106} = 11.0784 \text{ min} = \tau_3$$

Con la ecuación de la edad en función del tiempo para un reactor de mezcla completa se calcula E para un reactor de mezcla completa ideal (N=1)

$$E = \frac{1}{\tau} \text{ EXP } (-t/\tau) \dots\dots\dots(A)$$

En las figs. 18,19 y 20 se representan la ecuación (A) y la tabla XII.

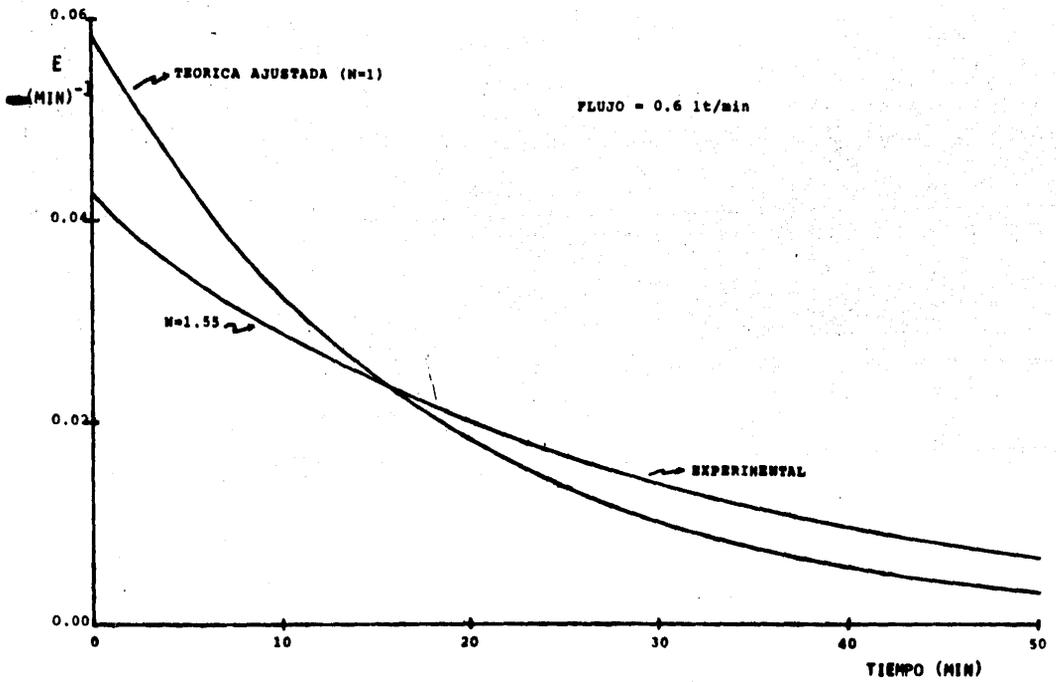


FIG. 18 - Distribución de la edad en función del tiempo

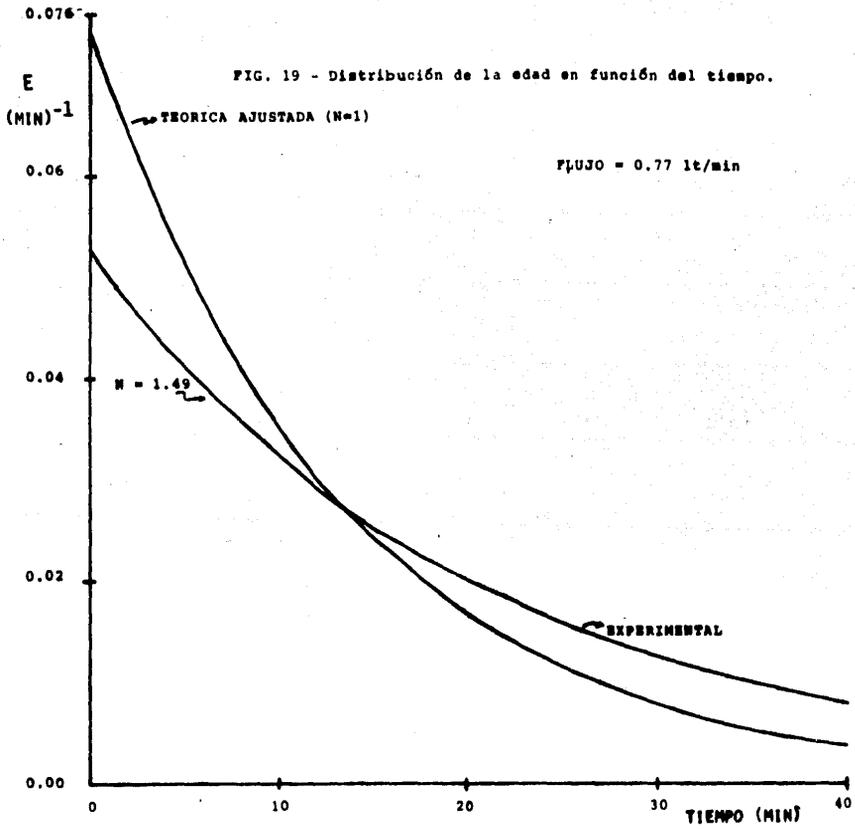
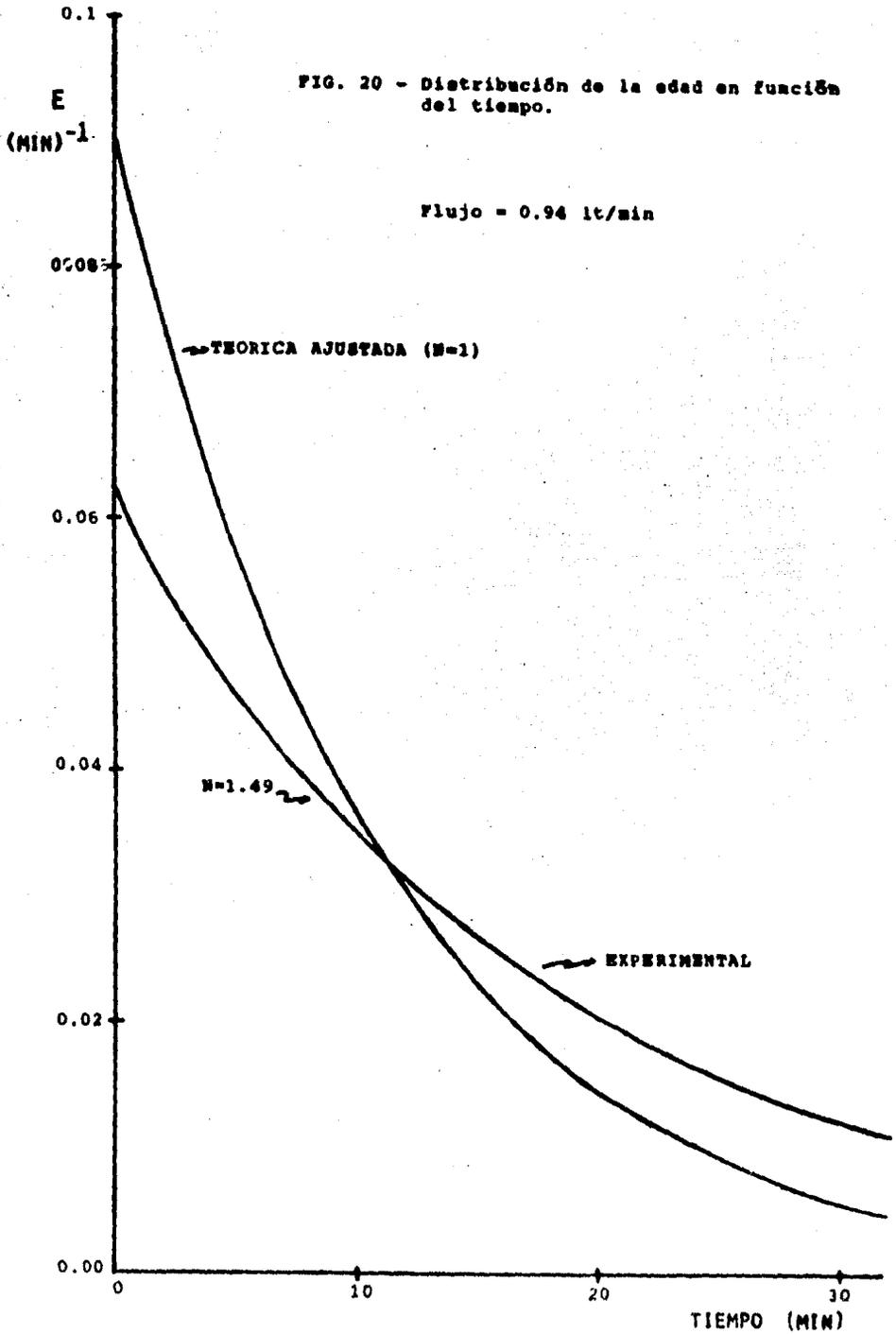


FIG. 20 - Distribución de la edad en función del tiempo.



Como se puede observar en las figuras 18,19 y 20 se aprecian las curvas E para un CSTR y las curvas experimentales; que para saber si el reactor representado todo por éstas opera en flujo de mezcla completa o flujo en pistón, es necesario utilizar los modelos de dispersión y de tanques en serie antes mencionados.

Para hacer esto, es necesario definir la varianza que según Levenspiel⁽⁹⁾ se da por:

$$\sigma^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \bar{t}^2 = \frac{\sum t_i^2 C_i}{\sum C_i} - \left[\frac{\sum t_i C_i}{\sum C_i} \right]^2$$

por lo tanto, se calcula $\sum t_i^2 C_i$ para cada flujo

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (0.3375 \times 0^2) + (0.3090 \times 2^2) + \dots (0.0507 \times 50^2) = 1907.8292 \text{ min}^2$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (0.3375 \times 0^2) + (0.3016 \times 2^2) + \dots (0.05 \times 40^2) = 963.422 \text{ min}^2$$

$$v_3 = 0.94 \text{ lt/min}$$

$$\sum t_i^2 C_i = (0.3375 \times 0^2) + (0.2957 \times 2^2) + \dots (0.0591 \times 32^2) = 555.99 \text{ min}^2$$

Si se asume que el reactor estudiado es un recipiente -- cerrado y que el modulo de dispersión es grande, se utilizan las ecuaciones mostradas anteriormente (sección 2.3).

Así, para cada flujo se tiene:

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$\sigma^2 = \frac{1\,907.8292}{3.9565} - \left[\frac{67.7466}{3.9565} \right]^2 = 189.0089$$

$$\sigma_0^2 = \frac{\sigma^2}{t^2} = 2 \text{ Md} - 2 \text{ Md}^2 (1 - \text{EXP}(-1/\text{Md}))$$

$$\sigma_0^2 = \frac{189.0089}{(17.1229)^2} = 0.6447 = 2 \text{ Md} - 2 \text{ Md}^2 (1 - \text{EXP}(-1/\text{Md}))$$

Entonces haciendo iteraciones, $\text{Md} = 0.6718$ que es mucho mayor que 0.2, por lo tanto, según el modelo de dispersión el comportamiento del reactor estudiado se acerca a uno de mezcla completa ideal.

Si ahora se toma en cuenta el modelo de tanques en serie, se tiene:

$$\sigma_0 = \frac{1}{N} \quad N = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{0.6447} = 1.55$$

Es decir, que el reactor trabaja como 1.55 reactores de mezcla completa ideales conectados en serie, para el primer flujo ensayado; se hará el mismo análisis para los otros flujos.

$$\text{Para } v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

$$\sigma^2 = \frac{963.422}{3.1809} - \left[\frac{42.8178}{3.1809} \right]^2 = 121.6811$$

$$\sigma_0^2 = \frac{121.6811}{(13.4609)^2} = 0.6715 = 2 \text{ Md} - 2 \text{ Md}^2 (1 - \text{EXP}(-1/\text{Md}))$$

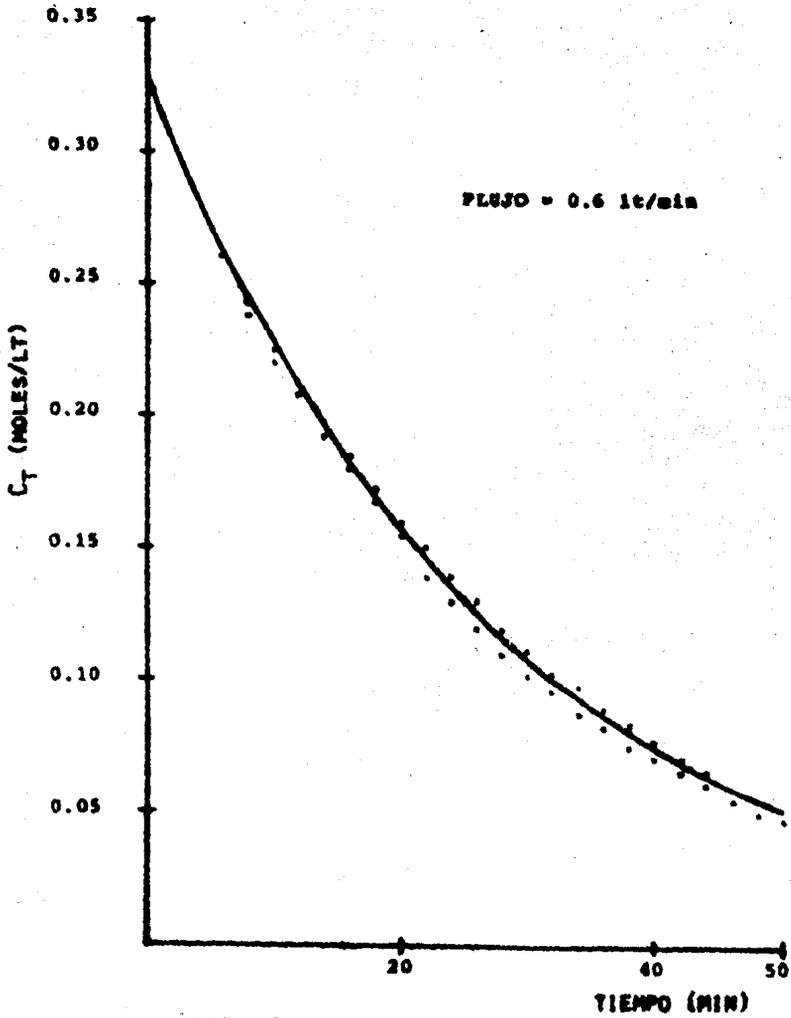


FIG. 15 - Concentración del transdor en función del tiempo.

Por iteraciones $Md = 0.7499$

$$\sigma_0 = \frac{1}{N} \quad N = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{1}{0.6715} = 1.49$$

para $v_3 = 0.94$ lt/min

$$\sigma^2 = \frac{555.65}{2.7106} - \left[\frac{30.029}{2.7106} \right]^2 = 82.2615$$

$$\sigma_0^2 = \frac{82.3900}{(11.0784)^2} = 0.6713 = 2 Md - 2 Md^2 (1 - \text{EXP}(-1/Md))$$

Por iteraciones $Md = 0.7493$

$$\sigma_0 = \frac{1}{N} \quad N = \frac{1}{\sigma_0} = 1.49$$

Entonces por los resultados anteriores se puede decir que el reactor se acerca mucho a uno de mezcla completa ideal.

Ahora bien, en las figs. 18, 19 y 20 las curvas E experimentales representan a un reactor con $N = 1.55$, $N = 1.49$ y $N = 1.49$ respectivamente.

2.6 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Como puede observarse de los resultados anteriores, la caracterización del reactor tuvo un mínimo de error experimental, ya que las correlaciones obtenidas fueron mayores -- del 98% para los tres flujos operados, por lo tanto, se puede decir que las ecuaciones que describen el comportamiento de las curvas en las figs. 15, 16 y 17 son bastante precisas y son las siguientes:

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min}$$

$$C_t = 0.3310 \text{ EXP } (-0.0371 t)$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min}$$

$$C_t = 0.3332 \text{ EXP } (-0.0474 t)$$

$$v_3 = 0.94 \text{ lt/min}$$

$$C_t = 0.3289 \text{ EXP } (-0.0537 t)$$

Puede afirmarse que las curvas de la edad en función del tiempo, también son adecuadas y aceptables.

En cuanto a la aplicación de los modelos de dispersión y de tanques en serie, puede decirse que el modelo de dispersión predice un comportamiento cercano al flujo en mezcla completa, según los módulos de dispersión calculados para cada flujo y que son los siguientes:

$$v_1 = 0.6 \text{ lt/min} \quad Md = 0.6718$$

$$v_2 = 0.77 \text{ lt/min} \quad Md = 0.7499$$

$$v_3 = 0.94 \text{ lt/min} \quad Md = 0.7493$$

De estos resultados se observa que el módulo de dispersión aumenta cuando aumenta el flujo manejado, a excepción del último que disminuyó un poco con respecto al obtenido para el flujo 2; esto se puede suponer como un valor constante, es decir, que para el flujo 3 se obtuvo una dispersión semejante a la obtenida en el flujo 2, también se debe suponer --

algún error experimental.

El modelo de tanques en serie predice que el reactor estudiado se comporta como 1.55 reactores de mezcla completa conectados en serie para el primer flujo, 1.49 para el segundo flujo y 1.49 para el tercer flujo respectivamente.

Entonces en general tomando el promedio de los resultados anteriores se considera, que el reactor se comporta como 1.5 reactores de mezcla completa conectados en serie.

Los errores introducidos en el manejo experimental pudieron ser varios, pero los más apreciables fueron los siguientes: controlar el flujo estacionario constante (esto se hizo manualmente); también puedo variar la densidad mínimamente. En realidad se supone que no hay errores que nos marquen una gran variación en nuestros resultados experimentales, pero siempre cabe la posibilidad de cometer alguno de estos.

Por último es preciso mencionar que en las figs. 18, 19 y 20 el punto de intersección de las curvas nos marca el tiempo de residencia promedio así como la edad promedio de las partículas del fluido.

CAPITULO III

Quien se sienta en el fondo
de un pozo a contemplar el
cielo, lo encontrará pequeño.

H.Y.

CINETICA DE UNA REACCION HOMEGENEA EN FASE LIQUIDA

Como se había mencionado en el capítulo I, la cinética de una reacción se sigue, evaluando ciertas etapas, a determinadas condiciones de operación.

Para analizar los datos cinéticos se emplean los métodos diferencial e integral, los cuales dan la información requerida para establecer la ecuación cinética que describa la velocidad de cierta reacción. Para aplicar los métodos es conveniente operar el reactor en forma discontinua o por cargas (batch) el cual opera isotérmicamente y a volumen constante normalmente.

3.1 METODOS DE ANALISIS DE DATOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA ECUACION CINETICA

Tanto el método integral como el método diferencial tienen en particular, que analizan la ecuación cinética mediante un análisis parcial en donde se obtienen varias partes de la ecuación cinética a partir de diferentes experimentos. A su vez éste análisis parcial se subdivide en cuatro métodos que se explicarán brevemente.

Metodo de desmenuamiento.- en éste método se efectúan experiencias cinéticas en ausencia de ciertos componentes de la reacción. Por ejemplo, las experiencias se inician partiendo del reactante puro y

se concluyen antes de que las concentraciones de los productos sean apreciables y viceversa. Esto se hace para reacciones reversibles. (9)

Método de velocidades iniciales.- En este método se hacen una serie de mediciones experimentales de concentración contra el tiempo para diferentes composiciones de la alimentación y cada experiencia se extrapola hasta las condiciones iniciales para encontrar la velocidad inicial de reacción. (9)

Método de mínimos cuadrados.- Se utiliza para probar ecuaciones del tipo $-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^a C_B^b$ en donde K, a y b se determinan a partir de la matriz generada. (9)

Método de componentes en exceso.- En expresiones como la anterior se calculan independientemente cada uno de los órdenes a, b, ..., etc; uno cada vez, en experimentos realizados en presencia de gran exceso de todos los componentes excepto el que se examina. Así para los componentes en exceso puede considerarse que la concentración es constante y puede resolverse representando la variación de la concentración con respecto al tiempo, contra la concentración en escala doble logarítmica. (9)

A continuación se procederá a explicar con algún detalle los métodos diferencial e integral.

Método integral.- En este método se selecciona una -

forma de ecuación cinética y se integra; posteriormente ya integrada se eligen las variables que han de tomarse para que la representación del tiempo frente a una función de la concentración sean una recta. Si estos datos se distribuyen sobre una recta, se dice que es correcta la ecuación seleccionada. Específicamente este método contiene las siguientes etapas:

1.- En un sistema de volumen constante la expresión cinética para la desaparición del reactante A, se escribe:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = F(K, C)$$

Como K no depende de la concentración se puede escribir:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KF(C)$$

2.- Si se separan variables:

$$-\frac{dC_A}{F(C)} = Kdt$$

En donde F(C) solamente contiene la concentración en función del reactante A.

Si se integra:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{F(C_A)} = K \int_0^{t'} dt = Kt$$

Puede graficarse, obteniéndose la fig. 21

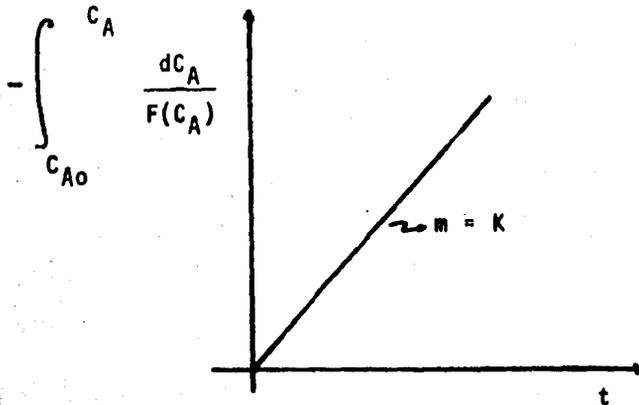


FIG. 21- Ensayo de una ecuación cinética por el método integral de análisis.

En donde la ordenada al origen es igual a 0 y la pendiente es igual a K .⁽⁹⁾

Si los datos se ajustan a una recta, la ecuación seleccionada es la correcta, si no, se ensaya otra ecuación.

Método diferencial. En éste método se emplea directamente la ecuación diferencial a ensayar; se evalúan todos los términos de la ecuación, incluida la derivada de la concentración con respecto al tiempo de un determinado componente y se ensaya la "bondad" del ajuste de la ecuación con los datos experimentales.

El análisis de la ecuación cinética por el método diferencial se puede resumir en las siguientes etapas:

- 1.- Se supone un mecanismo y se obtiene la ecuación cinética, que puede ser de las formas:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KF(C)$$

o

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = F(K,C)$$

- 2.- Experimentalmente se obtienen los datos de concentración contra el tiempo y se grafican. (C_A vs. t)
- 3.- Se traza la curva continua ajustada a los puntos representados.
- 4.- Se determinan las pendientes de esta curva para distintos valores de la concentración tomados a intervalos regulares. Estas pendientes son las -- velocidades de reacción para las concentraciones consideradas.
- 5.- Se evalúa $F(C)$ para cada concentración.
- 6.- Se representan las derivadas en función de la concentración. Si se obtiene una recta que pasa por el origen, la ecuación cinética satisface los datos, si no es una recta, se ensaya otra ecuación.

Cabe mencionar que si hay un error en el trazado de la curva, concentración vs. tiempo ésto originará un error en las pendientes calculadas, por lo cual se -- aconseja hacer la representación en una escala adecuada.

3.2 EXPERIMENTACION

3.2.1 A TEMPERATURA Y PRESION CONSTANTES CON AGITACION

La experimentación que se llevó a cabo fue la siguiente, primero se hizo reaccionar con agitación hidróxido de sodio y acetato de etilo en un volumen de 210 ml. en las siguientes cantidades: $[NaOH] = C_{B0} = 1$ M (previamente valorado) y $[EtAc] = C_{A0} = 0.5$ M, dándose como productos acetato de sodio y etanol.

Como la estequiometría de la reacción es de 1:1 el curso de la reacción se siguió mediante la valoración del exceso de hidróxido de sodio, con ácido clorhídrico 0.22 M (valorado); la alícuota tomada para cada muestra fue de 5 ml cada dos minutos. La concentración de cada alícuota se calculó con la siguiente ecuación:

$$C_B = \frac{0.22 V_{agr}}{5}$$

Donde:

C_B = concentración molar de NaOH
 V_{agr} = volumen agregado en ml de HCl 0.22 M hasta el punto de equivalencia señalado por el indicador rojo neutro.

Los resultados de las corridas experimentales con agitación fueron los siguientes, reportados en las tablas XIII y XIV:

TABLA XIII - Saponificación del acetato de etilo
1a. corrida (con agitación)

TIEMPO (min)	V_{agr} (ml)	C_B (mol/lt)	C_A (mol/lt)
0		1.0000*	0.5000*
2	17.7	0.7788	0.2788
4	14.5	0.6380	0.1380
6	12.4	0.5456	0.0456
8	11.7	0.5148	0.0148
10	11.5	0.5060	0.0060
12	11.4	0.5016	0.0016
14	11.4	0.5016	0.0016
16	11.4	0.5016	0.0016

TABLA XIV - Saponificación del acetato de etilo
2a. corrida (con agitación)

TIEMPO (min)	V_{agr} (ml)	C_B (mol/lt)	C_A (mol/lt)
0		1.0000*	0.5000*
2	17.9	0.7876	0.2876
4	14,6	0.6424	0.1424
6	12.5	0.5500	0.0500
8	11.8	0.5192	0.0192
10	11.6	0.5104	0,0104

Cont.

Cont. tabla XIV

TIEMPO (min)	$V_{agr}(ml)$	$C_B(mol/lt)$	$C_A(mol/lt)$
12	11.5	0.5060	0.0060
14	11.5	0.5060	0.0060
16	11.5	0.5060	0.0060

*Concentraciones iniciales de los reactivos

En donde $C_A = 0.5 - (1 - C_B)$

Una vez obtenidos los datos experimentales, se graficó C_B vs. t para cada corrida obteniéndose las graficas que se muestran en las figs. 22 y 23.

Si se asume que la cinética es una de tipo normal⁽³⁾ y que está dada por la ecuación empírica de orden n para la reacción estequiométrica:



se tiene:

$$-\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -r_A = KC_A^n$$

En donde:

$$a = b = 1$$

siendo:

$-r_A$ = velocidad de reacción

C_A = concentración del reactante que de saparece

n = orden de reacción (9)

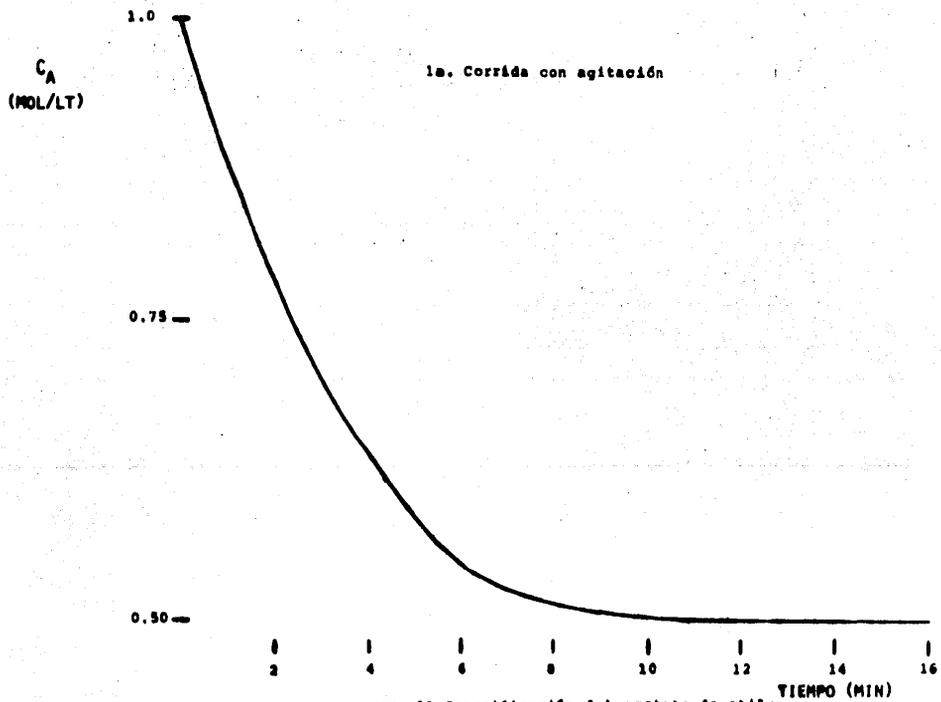


FIG. 22 Saponificación del acetato de etilo

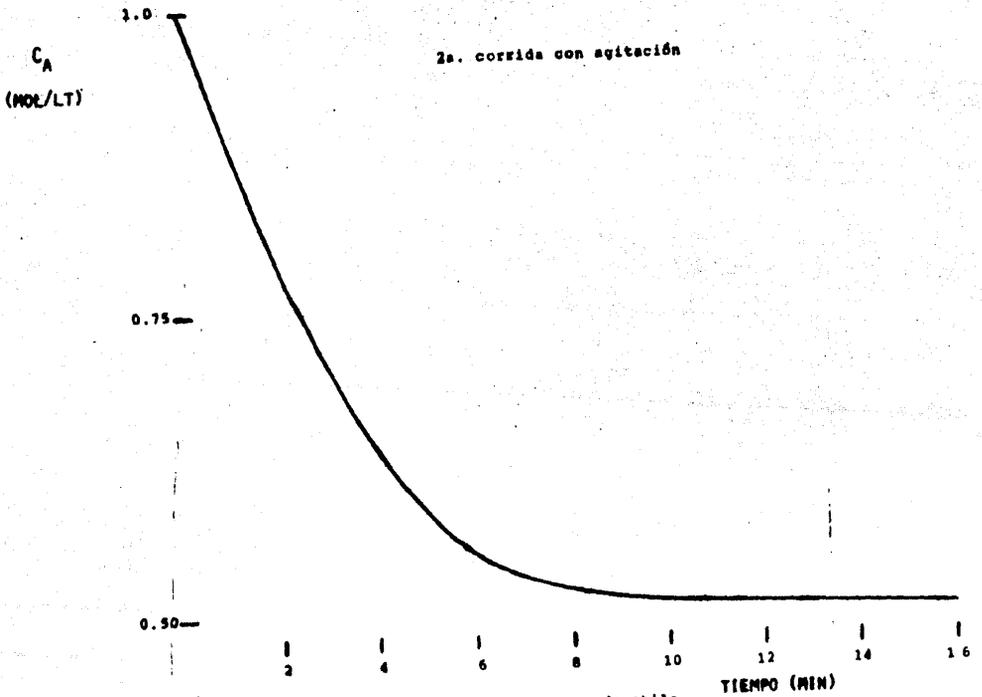


FIG. 23 - Saponificación del acetato de etilo

Utilizando el método diferencial, se puede linealizar la ecuación anterior, quedando:

$$\text{Log} (-r_A) = \text{Log} K + n \text{Log} C_A$$

De la ecuación anterior, puede deducirse, que si se grafica $\text{Log} (-r_A)$ vs. $\text{Log} C_A$, se puede calcular gráficamente la constante de velocidad de reacción (K) y el orden de reacción (n). La velocidad de reacción puede calcularse por medio de las pendientes en cada punto experimental, ya que las pendientes son iguales a la derivada de la concentración con respecto al tiempo ($-dC_B/dt$) conociendo dichas pendientes, se conoce la velocidad de reacción.

Los cálculos de las pendientes se hacen a partir de sus respectivas gráficas, obteniéndose los siguientes datos; reportados en las sigs. tablas(XV y XVI).

TABLA XV - Velocidades de reacción (ambas corridas)

A partir de las Figs. 22 y 23

TIEMPO (min)	$-r_{A_1}$	$-r_{A_2}$	$\text{Log}(-r_{A_1})$	$\text{Log}(-r_{A_2})$
0				
2	1.8939	2.1380	0.2774	0.3300
4	1.4634	1.4018	0.1654	0.1467
6	0.7742	0.6001	-0.1111	-0.2218
8	0.2400	0.1825	-0.6198	-0.7387
10	0.0787	0.0513	-1.1040	-1.2899
12	0.0175	0.0224	-1.7570	-1.4000
14	0.0175	0.0224	-1.7570	-1.4000
16	0.0175	0.0224	-1.7570	-1.4000

Si ahora se obtiene $\text{Log } C_A$, se puede correlacionar y obtener los datos deseados, así para la primera corrida se tiene la tabla XVI:

TABLA XVI - Concentración de los reactivos a lo largo de la primera corrida (con agitación)

TIEMPO (min)	C_{B_1}	C_{A_1}	$\text{Log } C_{A_1}$	$\text{Log } C_{A_1} C_{B_1}$
0				
2	0.7788	0.2788	-0.5547	-0.6633
4	0.6380	0.1380	-0.8601	-1.0553
6	0.5456	0.0456	-1.3410	-1.6042
8	0.5148	0.0148	-1.8297	-2.1181
10	0.5060	0.0060	-2.2218	-2.5177
12	0.5016	0.0016	-2.7959	-3.0955
14	0.5016	0.0016	-2.7959	-3.0955
16	0.5016	0.0016	-2.7959	-3.0955

Así correlacionando $\text{Log } (-r_{A_1})$ vs. $\text{Log } C_{A_1}$ se obtienen fácilmente los valores de $\text{Log } K$ y n , que son la ordenada al origen y la pendiente respectivamente.

Con calculadora TI-55-II

$$\text{Corr} = 99.05\%$$

$$b = \text{Log } K = 1.00$$

$$m = n = 0.9652$$

Como la correlación es mayor del 98%, puede decirse - que el ajuste es adecuado y por lo tanto $K = 10$ y $n = 0.9652$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 10 C_A^{0.9652}$$

Ahora bien, si se ensaya la ecuación cinética de segundo orden ($-r_A = K C_A C_B$); usando el método diferencial y linearizando, se tiene:

$$\text{Log}(-r_A) = \text{Log} K + \text{Log} C_A C_B$$

efectuando la correlación, se tiene:

$$\text{Corr} = 98.52\%$$

$$b = \text{Log} K = 1.1049$$

$$m = 0.8990$$

por lo tanto, $K = 12.7321$ y la ecuación cinética completa es:

$$-r_A = 12.7321 C_A C_B$$

si se hace lo mismo para la segunda corrida, se tiene la tabla XVII.

TABLA XVII - Concentraciones de los reactivos a lo largo de la segunda corrida (con agitación).

TIEMPO (min)	C_{B_2}	C_{A_2}	$\text{Log} C_{A_2}$	$\text{Log} C_{A_2} C_{B_2}$
0				
2	0.7876	0.2876	-0.5412	-0.6449
4	0.6424	0.1424	-0.8465	-1.0387
6	0.5500	0.0500	-1.3010	-1.5607
8	0.5192	0.0192	-1.7167	-2.0014
10	0.5104	0.0104	-1.9830	-2.2751
12	0.5060	0.0060	-2.2218	-2.5177
14	0.5060	0.0060	-2.2218	-2.5177
16	0.5060	0.0060	-2.2218	-2.5177

Correlacionando $\text{Log} (-r_{A_2})$ Vs $\text{Log} C_{A_2}$, se obtiene:

$$\text{Corr} = 98.99\%$$

$$b = \text{Log} K = 1.0463$$

$$m = n = 1.0989$$

Por lo tanto $K = 11.1258$

Y la ecuación cinética completa es;

$$-r_A = 11.1258 C_A^{1.0989}$$

Ensayando la ecuación cinética de segundo orden:

$$-r_A = K C_A C_B$$

y correlacionando $\text{Log } -r_{A_2}$ vs. $\text{Log } C_{A_2} C_{B_2}$, se obtiene:

$$\text{Corr} = 98.55\%$$

$$b = \text{Log } K = 1.1308$$

$$m = 0.9964$$

Por lo tanto, $K = 13.5134$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 13.5134 C_A C_B$$

3.2.2 A TEMPERATURA Y PRESION CONSTANTES SIN AGITACION

Se hizo reaccionar sin agitación las siguientes cantidades: $[\text{NaOH}] = C_{B_0} = 1.232$ Molar (previamente valorado); $[\text{EtAc}] = C_{A_0} = 0.6$ Molar, dándose como productos acetato de sodio y etanol, como la estequiometría de la reacción es de 1:1, el curso de la reacción se siguió mediante la valoración del exceso de NaOH con HCl 0.22 Molar (valorado); la alícuota tomada para cada muestra fue de 5 ml cada 24 horas. La concentración de cada alícuota se calculó con la siguiente ecuación:

$$C_B = \frac{0.22 V_{agr}}{5}$$

Donde:

C_B = concentración molar de NaOH

V_{agr} = volumen agregado en ml de HCl 0.22 M, - hasta el punto de equivalencia señalado por el indicador rojo neutro.

C_A se calcula con $C_A = 0.6 - (C_{B_0} - C_B)$

Los resultados de las corridas experimentales - sin agitación fueron las siguientes; tablas XVIII y XIX:

TABLA XVIII - Saponificación del acetato de etilo sin agitación.
1a. corrida.

TIEMPO (Hrs)	V_{agr} (ml)	C_B (mol/lt)	C_A (mol/lt)
0		1.2320*	0.6000*
23	28.0	1.2320	0.6000
47	28.0	1.2330	0.6000
95	27.4	1.2056	0.5736
167	23.5	1.0340	0.4020
191	18.8	0.8272	0.1952
215	16.2	0.7128	0.0808
239	15.2	0.6688	0.0368
263	14.9	0.6556	0.0236
335	14.5	0.6380	0.0060

* Concentraciones iniciales de los reactivos.

TABLA XIX - Saponificación del acetato de etilo sin agitación.
2a. corrida

TIEMPO (Hrs)	V_{agr} (ml)	C_B (mol/lt)	C_A (mol/lt)
0		1.2320*	0.6000*
23	28.0	1.2320	0.6000
47	28.0	1.2320	0.6000
95	27.5	1.2100	0.5780
167	23.4	1.0296	0.3976
191	19.0	0.8360	0.2040
215	16.3	0.7172	0.0852
239	15.2	0.6688	0.0368
263	14.8	0.6512	0.0192
335	14.4	0.6336	0.0016

Las gráficas de estas corridas experimentales, se muestran en las figuras 24 y 25.

Las velocidades de reacción se calculan midiendo la pendiente para cada punto experimental. Así, se tiene -- para cada corrida experimental la tabla XX:

TBALA XX- Velocidades de reacción de la primera y segunda - corridas sin agitación.

TIEMPO (Hrs)	$-r_{A_1}$	$-r_{A_2}$
23	0.0402	0.0349
47	0.0524	0.0419
95	0.1584	0.1405
167	1.2800	1.4019
191	1.2799	1.3764
215	0.5658	0.5890
239	0.2035	0.2773
263	0.0787	0.0963
335	0.0316	0.0200

En donde $-r_{A_1}$ son las velocidades de reacción para la primera corrida, y $-r_{A_2}$ las velocidades de reacción para la segunda corrida. En donde las unidades son mol/l \cdot hrs..

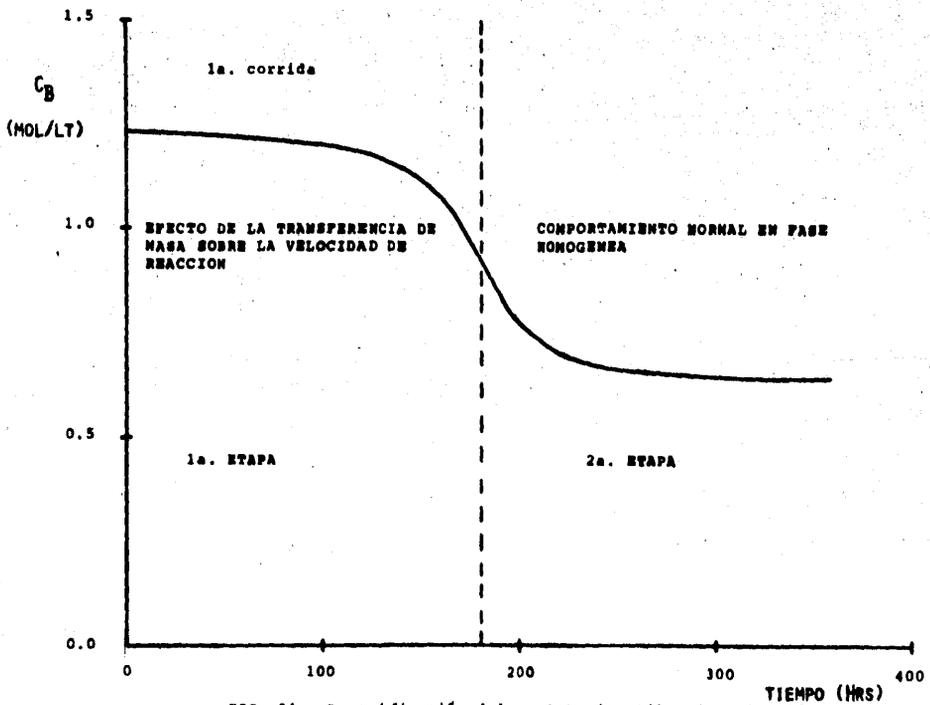


FIG. 24 - Saponificación del acetato de etilo sin agitación

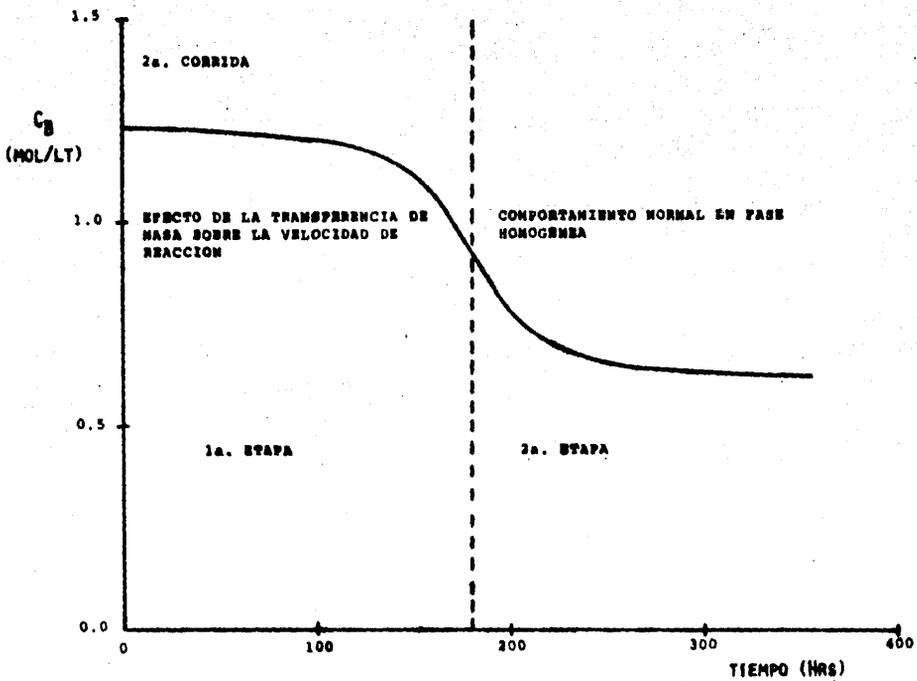


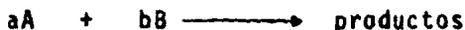
FIG. 25- Saponificación del acetato de estilo sin agitación

Si se asume de las figs. 24 y 25, que la cinética - se lleva a cabo en dos etapas y que en la primera, se encuentra principalmente el efecto de la transferencia de masa, y en la segunda etapa la cinética se comporta como una de tipo normal⁽³⁾ en fase homogénea; podemos explicar la cinética proponiendo dos ecuaciones (una para cada etapa).

Así, el límite entre las dos etapas se toma en el punto de inflexión de la curva experimental para ambas corridas experimentales.

Ahora bien, es conveniente analizar primero la segunda etapa, para cada corrida experimental con el fin de visualizar más rápidamente el comportamiento cinético y establecer una ecuación que explique esta etapa.

Así para la reacción irreversible de estequiometría dada (segunda etapa, ambas corridas)



La ecuación empírica es:

$$-\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -r_A = KC_A^n$$

Donde:

- r_A = velocidad de reacción
- C_A = concentración del reactivo que desaparece
- n = orden de reacción
- $a = b = 1$

Entonces la ecuación cinética es: $-r_A = KC_A^n$; ahora utilizando el método diferencial se puede linearizar la ecuación anterior, quedando:

$$\text{Log} (-r_A) = \text{Log} K + n \text{Log} C_A$$

de la cual podemos observar que si se grafica $\text{Log} (-r_A)$ vs. $\text{Log} C_A$ y obtenemos una recta con una correlación mayor del 98%, puede decirse que el ajuste es adecuado. Los cálculos se dan en la tabla XXI:

TABLA XXI - Concentraciones a lo largo de la segunda etapa. 1a. corrida.

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$\text{Log} (-r_A)$	$\text{Log} C_A$	$\text{Log} C_A C_B$
191	0.1952	0.1072	-0.7095	-0.7919
215	0.0808	-0.2473	-1.0926	-1.2396
239	0.0368	-0.6914	-1.4342	-1.6089
263	0.0236	-1.1040	-1.6271	-1.8104
335	0.0060	-1.5000	-2.2218	-2.4170

Correlacionando $\text{Log} (-r_A)$ vs. $\text{Log} C_A$ se obtiene:

$$\text{Corr} = 98.58\%$$

$$b = \text{Log} K = 0.8922 \text{ y por lo tanto } K = 7.8013$$

$$m = n = 1.1145$$

La ecuación cinética sería:

$$-r_A = 7.8013 C_A^{1.1145}$$

Ahora, si se supone una cinética de 2o. orden del tipo - $r_A = K C_A C_B$ y se lineariza, se tiene:

$$\text{Log} (-r_A) = \text{Log} K + \text{Log} C_A C_B$$

Así correlacionando $\text{Log} (-r_A)$ vs. $\text{Log} C_A C_B$, se tiene;

$$\text{Corr} = 98.68\%$$

$$b = \text{Log} K = 0.9508 \text{ y por lo tanto } K = 8.9289$$

$$m = 1.0409$$

y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 8.9289 C_A C_B$$

Para la segunda corrida, se tiene la tabla XXII:

TABLA XXII - Concentraciones a lo largo de la segunda --
etapa.
2a. corrida.

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$\text{Log} (-r_A)$	$\text{Log} C_A$	$\text{Log} C_A C_B$
191	0.2040	0.1387	-0.6904	-0.7682
215	0.0852	-0.2299	-1.0696	-1.2139
239	0.0368	-0.5571	-1.4342	-1.6089
263	0.0192	-1.0164	-1.7167	-1.9030
335	0.0016	-1.7000	-2.7959	-2.9941

Correlacionando $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log} C_A$, se tiene:

$$\text{Corr} = 98.85\%$$

$$b = \text{Log} K = 0.6868 \text{ y por lo tanto} \\ K = 4.8618$$

$$m = n = 0.8822$$

y la ecuación cinética sería:

$$-r_A = 4.8618 C_A^{0.8822}$$

Suponiendo una cinética de 2o. orden del tipo:

$$-r_A = K C_A C_B \text{ y linearizando, se tiene:}$$

$$\text{Log.}(-r_A) = \text{Log} K + \text{Log} C_A C_B$$

Así, correlacionando $\text{Log} -r_A$ vs $\text{Log} C_A C_B$, se obtiene:

$$\text{Corr} = 99.09\%$$

$$b = \text{Log} K = 0.7560 \text{ y por lo tanto} \\ K = 5.7018$$

$$m = 0.8417$$

y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 5.7018 C_A C_B$$

Bien, ahora se pasará a analizar la primera etapa de ambas corridas experimentales. Cabe señalar, que todas las ecuaciones cinéticas ensayadas para explicar esta parte de las curvas experimentales fuerón tomadas de las referencias 9 y 10.

Así mismo, se utilizarón los métodos diferencial e

integral: en el ensayo. Los cálculos hechos están referidos a C_A .

1a. corrida (1a. etapa)

Si se supone una cinética de 1o. orden del tipo :
 $-r_A = dC_A / dt = KC_A$. Entonces, por el método integral se correlaciona $-\ln C_A/C_{A0}$ Vs. t (9),(10), y si se obtiene una recta que pasa por el origen y una correlación mayor del 98%, la ecuación propuesta es aceptable. Para esta ecuación cinética los cálculos se dan en la tabla XXIII.

TABLA XXIII -Datos para correlacionar $-\ln C_A/C_{A0}$ vs t

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$-\ln C_A/C_{A0}$
23	0.6000	0
47	0.6000	0
95	0.5736	0.0450
167	0.4020	0.4005

Corr = 92.54%

b = -0.1232

m = 0.0028

en donde $m = K = 0.0028$

Ahora, se supone una cinética de 2o. orden del tipo
 $-r_A = KC_A C_B$, que analizando por el método integral y corre

lacionando $\ln C_B/C_A$ vs $t^{(9)}$, (10), se obtiene:

TABLA XXIV - Datos para correlacionar $\ln C_B/C_A$ vs t

TIEMPO(hrs)	C_A (mol/lit)	$-\ln C_A/C_{A0}$
23	0.6000	0.7195
47	0.6000	0.7195
95	0.5736	0.7428
167	0.4020	0.9447

Corr = 92.22%

b = 0.6499

m = 0.0016

en donde $b = \ln M = \ln C_{B0}/C_{A0}$ y $m = (C_{B0} - C_{A0}) K$ y --
 por lo tanto $K = 0.0025$ y $C_{B0}/C_{A0} = 1.9153$

Ahora, analizando la ecuación anterior por el método diferencial, se tiene : $-r_A = KC_A C_B$

linearizando la ecuación anterior, se obtiene:

$$\text{Log} (-r_A) = \text{Log} K + \text{Log} C_A C_B$$

por lo tanto, si se correlaciona $\text{Log} (-r_A)$ vs $\text{Log} C_A C_B$ se tiene la tabla XXV:

TABLA XXV - Datos para correlacionar $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log} C_A C_B$

TIEMPO (Hrs)	C_B	C_A	$\text{Log} C_A C_B$	$\text{Log}(-r_A)$
23	1.2320	0.6000	-0.1312	-1.3958
47	1.2320	0.6000	-0.1312	-1.2807
95	1.2056	0.5736	-0.1602	-0.8002
167	1.0340	0.4020	-0.3813	0.1072

Las unidades de C_B y C_A se dan en mol/lit.

$$\text{Corr} = -96.21\%$$

$$b = -1.9348$$

$$m = -5.4355$$

en donde $b = \text{Log} K$ y $m = -5.4355$ y por consiguiente
 $K = 0.0116$

Ahora, si se correlaciona $1/C_A^2$ vs t para una reacción de 3er. orden del tipo $-r_A = K C_A C_B^2$ cuando $M = 2^{(9)}$ se obtiene la tabla XXVI.

TBALA XXVI - Datos para correlacionar $1/C_A^2$ vs t

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$1/C_A^2$
23	0.6000	2.7778
47	0.6000	2.7778
95	0.5736	3.0394
167	0.4020	6.1880

$$\text{Corr} = 91.25\%$$

$$b = 1.7086$$

$$m = 0.0239$$

en donde $b = 1/C_{A0}^2$ y $m = 8 K$ (ver ref. (9)).

entonces $C_{A0} = 0.7650$ y $K = 0.0030$

Ahora, bien ensayando la ecuación empírica:

$-r_A = KC_A^n$ por el método diferencial, se --
tiene:

$$-r_A = KC_A^n$$

linearizando :

$$\text{Log} (-r_A) = \text{Log} K + n \text{Log} C_A$$

Entonces si al graficar $\text{Log} (-r_A)$ vs $\text{Log} C_A$, se obtiene una correlación mayor del 98%, la ecuación es aceptable, los cal
culos se muestran en la tabla XXVII:

Tabla XXVII - Datos para correlacionar $\text{Log} (-r_A)$ vs $\text{Log} C_A$

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$\text{Log} (-r_A)$	$\text{Log} C_A$
23	0.6000	-1.3958	-0.2218
47	0.6000	-1.2807	-0.2218
95	0.5736	-0.8002	-0.2414
167	0.4020	0.1072	-0.3958

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= -96.12\% \\ b &= -2.9498 \\ m &= -7.7996 \end{aligned}$$

en donde:

$$\begin{aligned} b &= \text{Log } K = -2.9498 \text{ y por lo tanto} \\ &K = 0.0011 \\ m &= n = -7.7996 \end{aligned}$$

También se ensayó una ecuación cinética, en donde se supone un cambio de orden de reacción y que es del tipo⁽⁹⁾

$$-r_A = \frac{K_1 C_A}{1 + K_2 C_A}$$

Para esta ecuación, existen dos tipos de correlaciones a ensayar por el método diferencial, una es $-r_A$ vs $-r_A/C_A$ y la otra es $-1/r_A$ vs $1/C_A$

Para $-r_A$ vs $-r_A/C_A$

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 99.96\% \\ b &= 0.0266 \\ m &= 0.3941 \end{aligned}$$

en donde $b = K_1/K_2 = 0.0266$

y $-m = 1/K_2$ como las constantes deben de ser positivas, entonces $K_2 = 2.5374$ y $K_1 = 0.0675$

y para $-1/r_A$ VS $1/C_A$

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= -77.46\% \\ b &= 53.6066 \\ m &= -21.5979 \end{aligned}$$

en donde $b = K_2/K_1 = 53.6066$

y $m = 1/K_1 = -21.5979$, entonces

$K_1 = 0.0463$ y $K_2 = 2.4820$

2a. corrida (1a. etapa)

Se hicieron los mismos ensayos que para la 1a. corrida (1a. etapa), resultando:

Cinética de 1er. orden (método integral) $-r_A = KC_A$

TABLA XXVIII - Datos para correlacionar $-\ln C_A/C_{A0}$ vs t

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$-\ln C_A/C_{A0}$
23	0.6000	0.0000
47	0.6000	0.0000
95	0.5780	0.0374
167	0.3976	0.4115

Corr = 91.77%

$b = -0.1280$

$m = 0.0029$

en donde $m = K = 0.0029$

Cinética de 2o. orden (método integral) $-r_A = KC_A C_B$

TABLA XXIX - Datos para correlacionar $\text{Ln}C_B/C_A$ vs t

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	C_B (mol/lit)	$\text{Ln}C_B/C_A$
23	0.6000	1.2320	0.7195
47	0.6000	1.2320	0.7195
95	0.5780	1.2100	0.7388
167	0.3976	1.0296	0.9515

Corr = 91.49%

b = 0.6470

m = 0.0016

en donde $b = \text{Ln } M = \text{Ln } C_{B0}/C_{A0}$ y $m = (C_{B0} - C_{A0})K$ y
 por lo tanto $K = 0.0025$ y $C_{B0}/C_{A0} = 1.9098$

Ecuación cinética anterior (método diferencial)

$$-r_A = KC_A C_B$$

TABLA XXX - Datos para correlacionar $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log}C_A C_B$

TIEMPO (Hrs)	C_B (mol/lit)	C_A (mol/lit)	$\text{Log}(-r_A)$	$\text{Log } C_A C_B$
23	1.2320	0.6000	-1.4572	-0.1312
47	1.2320	0.6000	-1.3778	-0.1312
95	1.2100	0.5780	-0.8523	-0.1553
167	1.0296	0.3976	0.1467	-0.3879

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= -96.06\% \\ b &= -2.0293 \\ m &= -5.6811 \end{aligned}$$

en donde $b = \text{Log } K$ y por lo tanto $K = 0.0093$

Cinética de 3er. orden (método integral)

$$-r_A = KC_A C_B^2$$

TABLA XXXI - Datos para correlacionar $1/C_A^2$ vs t

TIEMPO(Hrs)	C_A (mol/lit)	$1/C_A^2$
23	0.6000	2.7778
47	0.6000	2.7778
95	0.5780	2.9933
167	0.3976	6.3257

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 90.64\% \\ b &= 1.6559 \\ m &= 0.0249 \end{aligned}$$

en donde $b = 1/C_{A0}^2$ y $m = 2K$

entonces $C_{A0} = 0.7771$ y $K = 0.0031$

Ahora ensayando la ecuación empírica de orden n :

$$-r_A = KC_A^n$$

(método diferencial)

TABLA XXXII - Datos para correlacionar $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log} C_A$

TIEMPO (Hrs)	C_A (mol/lit)	$\text{Log}(-r_A)$	$\text{Log} C_A$
23	0.6000	-1.4572	-0.2218
47	0.6000	-1.3778	-0.2218
95	0.5780	-0.8523	-0.2381
167	0.3976	0.1467	-0.4006

$$\text{Corr} = -95.98\%$$

$$b = -3.0888$$

$$m = -8.1442$$

en donde $b = \text{Log} K = -3.0888$ y por lo tanto $K = 0.0008$

$$m = n = -8.1442$$

Cinética donde se supone un cambio de orden de reacción

Para $-r_A$ vs $-r_A/C_A$

$$\text{Corr} = 99.97\%$$

$$b = 0.0237$$

$$m = 0.3912$$

en donde $b = K_1/K_2 = -0.0600$ y $m = -1/K_2$

entonces, $K_2 = 2.5562$ y $K_1 = 0.0606$.

Para $-1/r_A$ vs $1/C_A$

$$\text{Corr} = -76.72\%$$

$$b = 61.7253$$

$$m = -24.6157$$

En donde $b = K_2/K_1 = 61.7253$ y $m = -1/K_1 = -24.6157$
y por lo tanto $K_1 = 0.0406$ y $K_2 = 2.5076$

3.3 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Como se puede observar para la cinética con agitación, el comportamiento de la curva experimental es similar a la curva de una cinética normal homogénea; y por lo tanto, -- puede decirse que la cinética estudiada se comporta como -- tal; es decir, que las composiciones de reactantes y productos son las mismas en cualquier punto del recipiente en --- donde se lleva a cabo la reacción.

Con lo que respecta a los resultados experimentales, se puede decir que no se introdujo un error apreciable, ya que para las cinéticas propuestas para explicar el comportamiento de las curvas, se obtuvieron correlaciones mayores del - 98% para las dos corridas. Es conveniente mencionar que se propusieron una ecuación cinética empírica de orden n y una de segundo orden (ver secc. 3.2.1) y que ambas se ensayaron por el método diferencial; así también los resultados experimentales se ensayaron en otras ecuaciones cinéticas propuestas por el método integral, pero no se incluyeron en el trabajo ya que algunas de ellas daban correlaciones menores del 98% y otras, resultados incoherentes.

Para la ecuación empírica de orden n ; $-r_A = KC_A^n$ se obtuvieron los siguientes resultados para las dos corridas experimentales:

1a. corrida

$$\text{Corr} = 99.05\%$$

$$b = \text{Log } K = 1.00$$

$$m = n = 0.9652$$

en donde $b = \text{Log } K$ y $m = n$

y por lo tanto, $K = 10$ y $n = 0.9652$

y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 10C_A^{0.9652}$$

2a. corrida

$$\text{Corr} = 98.99\%$$

$$b = \text{Log } K = 1.0463$$

$$m = n = 1.0989$$

en donde $K = 11.1258$ y $n = 1.0989$

y por lo tanto, la ecuación cinética es:

$$-r_A = 11.1258 C_A^{1.0989}$$

Analizando los resultados anteriores se observa que los coeficientes cinéticos se asemejan mucho en magnitud, así como los órdenes de reacción obtenidos. La variación entre los coeficientes cinéticos se puede explicar por pequeños errores experimentales, ya que las muestras se tomaron cada 2 min y debido a que cada muestra se valoraba, puede decirse que fue un poco rápido el trabajo experimental; además pudo haber un pequeño error en el trazado de las curvas y

por consiguiente algún error en el cálculo de las pendientes; éste es el único inconveniente en la utilización del método diferencial, es decir, el trazado de la curva tiene que ser lo más exacto posible así como el cálculo de las pendientes para evaluar la velocidad de reacción; es conveniente mencionar que un pequeño error en el cálculo de las pendientes origina errores apreciables en los cálculos.

La ecuación cinética de la saponificación del acetato de etilo con agitación, se obtiene promediando coeficientes cinéticos y órdenes de reacción, quedando:

$$-r_A = 10.5629 C_A^{1.0321}$$

En donde K puede aproximarse a 10.6 y n a 1.00, es decir que la cinética es de primer orden con respecto al reactivo A (Acetato de etilo).

Para la ecuación cinética de segundo orden $-r_A = K C_A C_B$ -- los resultados para las dos corridas experimentales son los siguientes:

1a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 98.52\% \\ b &= \text{Lóg } K = 1.1049 \\ m &= 0.8990 \end{aligned}$$

en donde $K = 12.7321$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 12.7321 C_A C_B$$

2a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 98.55\% \\ b &= \text{Log } K = 1.1308 \\ m &= 0.9964 \end{aligned}$$

en donde $K = 13.5134$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 13.5134 C_A C_B$$

Así, observando los resultados anteriores, se puede decir que hay más error en los resultados de la 1a. corrida ya que la pendiente obtenida es diferente de 1.0. Esto se deduce de la ecuación de 2o. orden linearizada.

$$-r_A = K C_A C_B$$

$$\begin{aligned} \text{Log } (-r_A) &= \text{Log } K + \text{Log } C_A C_B \\ Y &= b + mX \end{aligned}$$

Así, la pendiente de la segunda corrida se acerca más a uno y puede deducirse que la ecuación tiene menor error experimental.

La variación de los coeficientes de éste ensayo de segundo orden, se puede deber a las causas antes indicadas y debido al uso del método diferencial; la diferencia entre el coeficiente obtenido con la ecuación empírica de orden n y el obtenido con la ecuación de segundo orden, puede deberse a que ésta última incluye el término C_B y debido a que este componente está en exceso, puede originar un pe--

queño error. Así la ecuación cinética para el ensayo de -- segundo orden por el método diferencial es obtenida promediando los coeficientes cinéticos.

$$-r_A = 13.1228 C_A C_B$$

De la ecuación anterior se define que la cinética es - de un orden global igual a 2, es decir, que con respecto a cada reactivo el orden es igual a uno.

Cabe mencionar que las ecuaciones anteriores sólo son válidas a presión atmosférica absoluta de 580 mmHg y a -- temperatura ambiente de 20°C .

Con lo que respecta a la saponificación sin agitación puede observarse que la reacción se lleva a cabo en dos - etapas, la primera en donde se contempla la transferencia de masa entre las dos fases, y la segunda donde ocurre el comportamiento normal homogéneo. La división de estas dos etapas se hizo en el punto de inflexión de la curva experimental (ver. figs.24 y 25, secc.3.2.2); es decir, que - aproximadamente después de 180 Hrs. de reacción, la cinética se comporta normal y en fase homogénea.

Es conveniente aclarar que la interfase desapareció aproximadamente a las 72 Hrs de reacción, entonces, es de suponerse que a partir de ese momento debió haber existido un comportamiento cinético normal⁽³⁾ en fase homogénea, pero en realidad ocurrió hasta las 180 Hrs. o quizá un --

poco antes según la gráfica; esto se puede explicar suponiendo que una vez que desapareció la interfase, la composición del acetato de etilo no era uniforme todavía en el recipiente debido a que no se había difundido totalmente.

Para la segunda etapa se obtuvieron los siguientes resultados para las dos corridas experimentales.

Ecuación empírica de orden n del tipo $-r_A = KC_A^n$, correlación $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log} C_A$.

1a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 98.58\% \\ b &= \text{Log } K = 0.8922 \\ m &= n = 1.1145 \end{aligned}$$

En donde $K = 7.8013$ y $n = 1.1145$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 7.8013 C_A^{1.1145}$$

2a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 98.85\% \\ b &= \text{Log } K = 0.6868 \\ m &= n = 0.8822 \end{aligned}$$

En donde $K = 4.8618$ y $n = 0.8822$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 4.8618 C_A^{0.8822}$$

Promediando de los resultados anteriores, se concluye la ecuación cinética siguiente:

$$-r_A = 6.3316 C_A^{0.9984}$$

Como se aprecia el orden de reacción con respecto al reactivo A (acetato de etilo) se puede aproximar a uno y $K = 6.33$ para la segunda etapa de la cinética. Debido a que se utilizó el método diferencial y además de los posibles errores experimentales se puede explicar la diferencia entre los coeficientes cinéticos y los órdenes de reacción para la primera y segunda corridas experimentales.

Ecuación cinética de segundo orden del tipo $-r_A = K C_A C_B$
correlación $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log} C_A C_B$

1a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 98.68\% \\ b &= \text{Log } K = 0.9508 \\ m &= 1.0409 \end{aligned}$$

En donde $K = 8.9289$ y la ecuación cinética es:

$$-r_A = 8.9289 C_A C_B$$

2a. corrida

$$\begin{aligned} \text{Corr} &= 99.09\% \\ b &= \text{Log } K = 0.7560 \\ m &= 0.8417 \end{aligned}$$

En donde $K = 5.7018$ y la ecuación cinética es:

$$- r_A = 5.7018 C_A C_B$$

De los resultados anteriores se concluye que en la -- primera corrida, la pendiente se acerca más a uno, cosa - que no ocurre en la segunda corrida, por lo que puede de- cirse que la primera corrida es más adecuada en éste ensa- yo.

La ecuación cinética promedio sería:

$$- r_A = 7.3154 C_A C_B$$

Si se compara este coeficiente cinético con el obte-- nido del ensayo de la ecuación empírica de orden n, se -- observa que es un poco más alto, esto se puede deber como ya se mencionó al exceso del reactivo B(NaOH). Entonces se establece que el orden global es igual a 2, con órden- nes individuales igual a 1 con respecto a los reactivos.

Para la primera etapa se obtuvieron los siguientes re- sultados para las dos corridas experimentales:

Cinética primer orden del tipo $-r_A = KC_A$, correlación

- $\ln C_A/C_{A0}$ vs t (método integral)

1a. corrida

Corr = 92.54%

b = -0.1232

m = 0.0028

2a. corrida

Corr = 91.77%

b = -0.1280

m = 0.0029

En donde $m_1 = K_1 = 0.0028$

$m_2 = K_2 = 0.0029$

El sub-índice se refiere a la corrida experimental.

De los resultados anteriores, observamos que las correlaciones son muy bajas, y que además $b \neq 0$ (Ver ref.9)

Cinética 2o. orden del tipo $-r_A = K_A C_B$. Correlación $\ln C_B/C_A$ vs. t (método integral)

1a. corrida

2a. corrida

Corr = 92.22%

Corr = 91.49%

$b = 0.6499$

$b = 0.6470$

$m = 0.0016$

$m = 0.0016$

En donde $b = \ln M = 2 \ln C_{Bo} / C_{Ao}$

y $m = (C_{Bo} - C_{Ao}) K$

y $K_1 = 0.0025$; $K_2 = 0.0025$

y además $(C_{Bo} / C_{Ao})_1 = 1.9153$; y $(C_{Bo} / C_{Ao})_2 = 1.9098$

De estos resultados, observamos que las correlaciones son bajas, aunque los valores predichos de M son cercanos al teórico calculado $[(1.232/0.6) = 2.0533]$

Cinética 2o. orden del tipo $-r_A = K_A C_B$; correlación $\log (-r_A)$ vs $\log C_A C_B$ (método diferencial)

1a. corrida

2a. corrida

Corr = -96.21%

Corr = -96.06%

$b = -1.9348$

$b = -2.0293$

$m = -5.4355$

$m = -5.6811$

En donde $b = \text{Log } K$ y por lo tanto $K_1 = 0.0116$ y $K_2 = 0.0093$

Ahora puede concluirse que aunque la correlación se acerca más a 98% las pendientes son muy pequeñas, ya que en éste ensayo la pendiente debe ser igual a 1.

Cinética 3er. orden del tipo $-r_A = K C_A C_B^2$, correlación $-1/C_A^2$ vs t (método integral).

1a. corrida

Corr = 91.25%
b = 1.7086
m = 0.0239

2a. corrida

Corr = 90.64%
b = 1.6559
m = 0.0249

En donde $b = 1/C_{A0}^2$ y $m = 8 K$, por lo tanto $C_{A01} = 0.7650$ y $K_1 = 0.0030$; $C_{A02} = 0.7771$ y $K_2 = 0.0031$

En este ensayo las correlaciones son muy bajas y el valor predicho de C_{A0} es un poco más alto que el calculado ($C_{A0} = 0.6 M$)

Cinética empírica del orden n del tipo $-r_A = K C_A^n$; correlación $\text{Log}(-r_A)$ vs $\text{Log } C_A$ (método diferencial)

1a. corrida

Corr = -96.12%
b = -2.9498
m = -7.7996

2a. corrida

Corr = -95.98%
b = -3.0888
m = -8.1442

En donde $b = \text{Log } K$ y $m = n$ y $K_1 = 0.0011$; $n_1 = -7.7996$
 $K_2 = 0.0008$; $n_2 = -8.1442$

En éste caso las correlaciones se aproximan a 98%, pero los órdenes de reacción son muy pequeños; Sin embargo, se hace notar que si existen órdenes de reacción negativos.

Cinética en donde cambia el orden de reacción del tipo:

$$-r_A = K_1 C_A / 1 + K_2 C_A \quad \text{correlación } -r_A \text{ vs } -r_A / C_A$$

1a. corrida

$$\text{Corr} = 99.96\%$$

$$b = 0.0266$$

$$m = 0.3941$$

2a. corrida

$$\text{Corr} = 99.97\%$$

$$b = 0.0237$$

$$m = 0.3912$$

En donde $b = K_1 / K_2$, y $-m = 1 / K_2$ por lo tanto

$$K_2 = 2.5374 ; K_1 = 0.0675 \quad (\text{primera corrida})$$

$$K_2 = 2.5562 ; K_1 = 0.0606 \quad (\text{segunda corrida})$$

Las constantes se dan en orden para la 1a. y 2a. corrida respectivamente.

En éste ensayo la pendiente debe ser negativa de acuerdo a la ecuación dada por Levenspiel 0. (9) Por lo tanto, el ensayo anterior da la ecuación cinética promedio siguiente:

$$-r_A = \frac{0.0641 C_A}{1 + 2.5468 C_A}$$

De la cual se puede deducir junto con los datos experimentales, que 1 no es mucho mayor que $K_2 C_A$ y que $K_2 C_A$ no es mucho mayor que 1 en el intervalo de concentraciones manejado (0.6 - 0.4 aprox.) . Entonces se puede rechazar la ecuación propuesta.

Se probó también para la ecuación anterior la siguiente correlación: $-1/r_A$ vs $1/C_A$, pero la correlación dió sumamente baja como se puede observar en los datos experimentales (secc. 3.2.2).

Para finalizar podemos decir que la ecuación que mejor explica la cinética en ésta etapa es la ecuación cinética - empírica de orden n : $-r_A = KC_A^n$, ya que es la que mejor predice las velocidades de reacción obtenidas experimentalmente; ésta ecuación introduce un error promedio del 30%. - Así mismo, podemos afirmar que la cinética en esta etapa es infinitamente lenta⁽⁹⁾ debido a los coeficientes cinéticos obtenidos y comparando con la saponificación con agitación.

CAPITULO IV

No se ve bien sino con
el corazón; lo esencial
es invisible para los -
ojos.

A. S de E.

USO DE LAS EXPERIENCIAS ANTERIORES COMO PRACTICAS

DEMOSTRATIVAS

En éste capítulo se implementarán, dos prácticas demostrativas para Ingeniería de reactores (Ingeniería Química VII y VIII), valiendose de las experiencias anteriores.

Como se habia mencionado anteriormente (cap. I), dichas prácticas demostrativas serán de una gran ayuda para complementar y ampliar la enseñanza del estudiante, ya que en la materia de Ingeniería Química VII, se adquirirá un mayor y más profundo conocimiento acerca del estudio de la cinética de una reacción en fase líquida. Este estudio puede hacerse variando las condiciones de operación, para analizar diferentes aspectos de los parámetros (temperatura, agitación, etc.) que influyen en la cinética de una reacción.

Con lo que respecta a Ingeniería Química VIII, el estudiante tendrá una mayor comprensión de las desviaciones de la idealidad y a su vez del efecto que pueden ocasionar las mismas.

Estas prácticas serán también de una gran utilidad, porque el estudiante tendrá un contacto directo con el reactor y aprenderá la operación del mismo a diferentes condiciones

preestablecidas; para ayudar a que la operación del reactor sea adecuada, en éste capítulo se incluye un manual de operación del reactor que ayuda a conocer las limitaciones y condiciones de operación, así como el mantenimiento que debe darse al mismo.

4.1 PRACTICAS DEMOSTRATIVAS

Las prácticas demostrativas propuestas, son las siguientes:

INGENIERIA QUIMICA VIII

CARACTERIZACION DE UN REACTOR EN FASE LIQUIDA

OBJETIVOS:

- Que el estudiante defina para que sirve la caracterización de un reactor como equipo de proceso.
- Que el estudiante logre elegir el método estímulo respuesta adecuado para la caracterización
- Que el estudiante comprenda que es una curva RTD.
- Que el estudiante utilice los métodos para el cálculo de conversiones en reactores reales.
- Que el estudiante ubique el reactor estudiado dentro de los distintos modelos de flujo existentes.

PREGUNTAS PREVIAS

- a) ¿Qué se le llama tiempo de residencia?
- b) ¿Cuál es la diferencia entre el flujo en pistón y el flujo en mezcla completa?
- c) ¿Qué se entiende por desviaciones del comportamiento ideal?
- d) ¿Para qué sirve la caracterización de un equipo de -- proceso?
- e) ¿Qué son los métodos estímulo-respuesta? citar algunos de éstos.
- f) ¿Qué es una curva RTD? explicar.
- g) Explicar los modelos "directamente del trazador", -- "modelo de dispersión" y "modelo de tanques en serie"

INTRODUCCION

La caracterización de los equipos de proceso, se hace -- con el fin de detectar las desviaciones del comportamiento -- ideal y a partir de estas definir eficiencias reales en los equipos estudiados.

En ésta práctica se pretende realizar un análisis del -- patrón de flujo seguido por el reactor' estudiado, cuando se opera en estado contínuo y sin cambio apreciable de densidad al agregar un trazador.

EJEMPLO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

- a) Se establece un flujo estacionario de agua en el rea -- ctor, a un volumen igual a 15 lt definido.

- b) Se calcula el tiempo de residencia con $\tau = 15 \text{ lt}/v$ donde v es el flujo manejado.
- c) Una vez controlado el estado estacionario se agrega el trazador en forma de impulso que en éste caso es NaOH. El estudiante hará los cálculos necesarios -- para tener una concentración dentro del reactor --- igual a 0.3 molar aprox.
- d) Una vez que se agregó el trazador se comienza a tomar muestras durante un tiempo igual a dos veces el tiempo de residencia.
- e) Se valorán las muestras con HCl previamente valorado (0.1 M aprox.); para detectar el punto de equivalencia se utiliza indicador rojo neutro.
- f) Los pasos a,b,c,d se hacen para otros flujos (dos - mínimo).

Esta parte experimental está sujeta a modificaciones - parciales o totales propuestas por el estudiante para igularla o mejorarla.

PREGUNTAS - GUIA (REPORTE)

- 1.- Trazar las curvas C_t vs t y E vs t teóricas y experimentales.
- 2.- Aplicar el modelo de dispersión y calcular M_d .
- 3.- Aplicar el modelo de tanques en serie y calcular N real.

- 4.- Discutir las diferencias entre las curvas predichas y las obtenidas.
- 5.- Para una reacción dada, calcule la conversión real que se obtendría en éste reactor para los distintos modelos (modelo de dispersión, tanques en serie, etc.).
- 6.- Conclusiones acerca de las experiencias anteriores.

INGENIERIA QUIMICA VIII

DETERMINACION DE LA CINETICA DE LA SAPONIFICACION DEL ACETATO DE ETILO

OBJETIVOS:

- Que el estudiante utilice el método diferencial e integral. Para obtener una ecuación cinética que
- represente los resultados experimentales.
- Que se analice el efecto de la transferencia de masa en la cinética estudiada.

PREGUNTAS PREVIAS

- a) ¿Qué es velocidad de reacción?
- b) Defina el método integral de análisis de datos.
- c) Defina el método diferencial de análisis de datos.
- d) ¿Cómo se sigue la cinética de una reacción determinada?
- e) Explique la influencia de la transferencia de masa en la cinética estudiada.

INTRODUCCION

El estudio cinético de una reacción determinada, se hace con el fin de conocer la velocidad de reacción, para así poder estimar tiempos de residencia dentro de los reactores. También el estudio facilita el conocimiento de como varia es ta velocidad cuando alteramos condiciones de operación.

En esta práctica se pretende que el estudiante, estudie la influencia de la transferencia de masa, sobre la velocidad de reacción de la saponificación del acetato de etilo a temperatura ambiente y presión atmosférica. La cinética se seguirá mediante la valoración del exceso de NaOH (reacción 1:1).

PARTE EXPERIMENTAL

Con agitación

- a) Se hacen reaccionar las siguientes cantidades de reactivos:

$$[\text{NaOH}] = 1 \text{ M}$$

$$[\text{EtAc}] = 0.5 \text{ M}$$

(el estudiante hará los cálculos necesarios para tener estas concentraciones en un volumen dado).

- b) Una vez empezada la reacción se tomarán muestras cada dos minutos. (Alícuota seleccionada por el estudiante); valorándose inmediatamente con HCl (concentración calculada y valorada por el alumno); el punto de equivalencia se detecta con indicador rojo-neutro.

Sin agitación

Repetir inciso a y b.

PREGUNTAS GUIA (REPORTE)

- 1.- Trazar las curvas C_A VS t , observar su comportamiento.

- 2.- Aplicar los métodos diferencial e integral para establecer una ecuación cinética que explique el fenómeno.
- 3.- Concluir acerca de la influencia de la transferencia de masa en la velocidad de reacción.

4.2 MANUAL DE OPERACION DEL REACTOR

El manual de operación para el reactor(R-1503) ubicado en las nuevas instalaciones del LEM, consta principalmente de una guía para que el estudiante pueda operar el reactor sin ningún tipo de riesgo.

Luego, entonces, conociendo los límites de operación del reactor, el mantenimiento a los elementos principales que lo componen, se puede prolongar la vida del reactor.

4.2.1 CARACTERISTICAS

- Reactor de acero inoxidable de tapa engoznada con chaqueta de 19 lt de capacidad de trabajo , (construido por Pfäudler, S.A de C.V)
- Lubricador de presión para sellos mecánicos.
- Manómetro (metron modelo 11510) bourdon bronce, de 115 mm (4 1/2") de caratula. Conexiones inferiores de 6.4 mm.; intervalo 0-2Kg/cm² (de 0-30 psig) con sello químico, brida superior en acero al carbón, anillo de limpieza, diafragma, brida inferior en acero inoxidable 316.

- termopar tipo "J" con termopozo bridado de barra perforada de 38 mm (1½") de diámetro y longitud de 267 mm (10½") en acero inoxidable 316.
- Motoreductor vertical con brida de fijación y eje de salida hacia abajo (TIPO MAV 12) 1750 -- RPM a 87 RPM.

4.2.2 LIMITES DE OPERACION

- Presión máxima de recipiente 2 Kg/cm² (30psig)
- Presión máxima de lubricador de presión (350 psig)
- Capacidad de trabajo 19 lt (5 gal)
- Presión máxima interior 4.2 Kg/cm² man.
- Presión máxima chaqueta 6.3 Kg/cm² man.
- Temperatura de diseño 200°C

Precaución, no exceda los límites de operación indicados.

4.2.3 MANTENIMIENTO

El mantenimiento del reactor se limita principalmente al moto reductor y al lubricador de presión, esto no implica restarle importancia a los demás elementos del reactor. El lubricador de presión fue construido por Pfaudler S.A. de C.V, y a continuación se dan generalidades, precauciones de operación y procedimientos para el mantenimiento.

4.2.4 GENERALIDADES

El lubricador de presión Pfaudler que se muestra en la fig. 26, opera normalmente igual a uno de tipo convec-

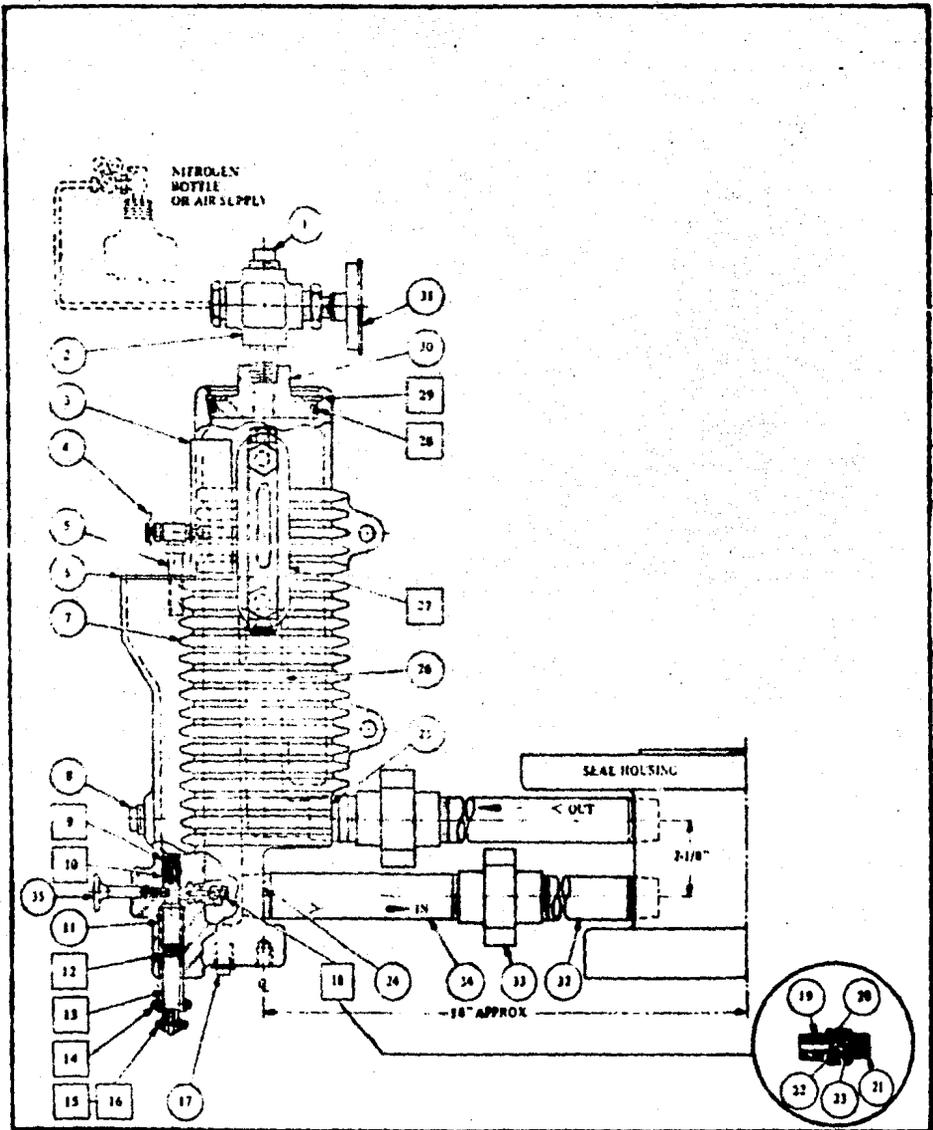


FIG. 26 - Lubricador de presión Pfaudler.

cional. El lubricante calentado por la fricción del sello y por el calor del recipiente, entra por la parte superior (25), y sube por el conducto (26) e inunda la cámara interior del lubricante (7). Enfriado el flujo desciende y retorna hacia el alojamiento de los sellos a través de la parte inferior (24). Para asegurar un rendimiento adecuado, las conexiones del lubricador (cualquiera de las dos) deben ser colocadas a un nivel más alto o igual que el de las conexiones del alojamiento de los sellos.

Durante la operación, el nivel del lubricante debe ser mantenido en la marca del vidrio indicador de nivel (27). Si el nivel cae por debajo del máximo del conducto que lleva al lubricante hacia arriba, la circulación se detendrá y podrá originar un sobrecalentamiento. Asimismo, un nivel alto de lubricante podrá causar sobrepresión, en dado caso una bolsa de aire, debe ser mantenida para permitir la expansión del lubricante cuando éste es calentado.

La presión requerida por los sellos es suministrada por aire externo o por un suministro de gas inerte conectado al lubricante. Notese que la bomba manual es para ser usada solamente para adicionar lubricante a la cámara en caso de una fuga en el sistema, o para que una reacción pueda ser terminada antes de parar por reparaciones (nunca debe ser usada para regular la presión). La presión de operación del lubricador debe exceder 25 psi -

la presión del recipiente; para evitar que la presión escape por los sellos, primero se debe fijar la presión de operación del lubricador.

El lubricante puede ser alguno de los siguientes:

- 1.- 50% etilenglicol y 50% agua
- 2.- aceite mineral
- 3.- aceite hidráulico
- 4.- aceite SAE 10
- 5.- Agua a PH = 9

La capacidad del lubricador es de 2 lt aproximadamente.

4.2.5 PRECAUCIONES DE OPERACION

- Siempre presurice los sellos antes de presurizar el recipiente. De lo contrario el sello y el asiento del sello más lento pueden ser dañados.
- Nunca use la bomba manual para presurizar los sellos. Esta es para ser usada solamente para adicionar lubricante en caso de un nivel bajo.
- Verifique el nivel del lubricante regularmente. Un nivel persistentemente bajo indica una fuga en la unión del sello.
- Para completar una operación por lotes cuando el nivel es bajo, operar la bomba manual para restaurar el nivel a la marca sobre el vidrio indicador.

- Nunca incremente el nivel del lubricante sobre la marca del vidrio indicador. Una bolsa de -- aire puede ser mantenida para la expansión del lubricante.
- No exceda el máximo de presión estimado para el lubricador (350 psig).
- Si la válvula de bola muestra fuga, use la válvula de cierre manual (35) para sellar la cámara. Reabra solamente cuando se éste usando la -- bomba manual para adicional lubricante.

4.2.6 PROCEDIMIENTOS PARA EL MANTENIMIENTO

- 1.- Cierre el suministro de aire o gas inerte.
- 2.- Descargue la presión a través de la válvula -- (4).
- 3.- Quite el tapon macho (17) y drene el lubricante dentro de un recipiente adecuado.
- 4.- Desconecte los conductos y quite el lubricador desde el alojamiento de los sellos o desde el soporte.
- 5.- Remueva los conductos desde la parte inferior -- (24).
- 6.- Con una llave de tuercas apropiada quite la válvula ensamblada desde el lubricador (18) .
- 7.- Quite el reten (21) desde el cuerpo de la vál--vula.

8.- Limpie y reensamble el balín (22) , resorte (23), y el asiento (20). Reemplace las partes que observe dañadas.

9.- Reensamble la válvula (18) dentro del lubricador, usando sellante para tubería. Asegúrese de que pueda remover la válvula posteriormente, -- usando el sellante adecuado.

10.- La válvula de respiración (10), raramente requiere servicio. Para limpiarla, se siguen los siguientes pasos:

a) quite los anillos de agarre (16) desde el botón de articulación del émbolo (15) y quite el émbolo (13).

b) inserte dos clavillos dentro de la válvula ensamblada y desatornillela.

c) reemplace el aro de agarre (12) en el émbolo.

d) limpie la válvula y reensamble válvula y émbolo.

11.- Reensamble el lubricador y póngalo en servicio.

Para visualizar estos procedimientos, observe la figura del lubricador (fig. 26).

PARTES INDICADAS EN LA FIGURA DEL LUBRICADOR DE PRESION

- 1.- Toma de conducto
- 2.- Cruz
- 3.- Placa de fabricante
- 4.- Válvula
- 5.- Tubo (retorno del lubricante)
- 6.- Cubierta o tapa
- 7.- Compartimiento
- 8.- Toma de conducto
- 9.- Asiento de válvula
- 10.- Válvula de retención
- 11.- Manguillo
- 12.- Aro de émbolo
- 13.- Émbolo
- 14.- Pasador engoznado
- 15.- Pasador engoznado
- 16.- Aro de agarre
- 17.- Toma de conducto (drenar)
- 18.- Válvula de retención ensamblada
- 19.- Cuerpo de la válvula
- 20.- Asiento de la válvula
- 21.- Reten
- 22.- Balín
- 23.- Resorte
- 24.- Salida del lubricante, del lubricador de presión
- 25.- Entrada del lubricante al lubricador de presión

- 26.- Soporte de tubería
- 27.- Vidrio indicador
- 28.- Aro de cubierta
- 29.- Roldana de reten
- 30.- Cubierta
- 31.- Manómetro
- 32.- Niple
- 33.- Unión
- 34.- Niple
- 35.- Válvula de aguja

4.2.7 MOTOREDUCTOR

El motoreductor es del tipo MAV 12 de 3/4 lt aprx. El lubricante usado es aceite SAE-140. La posición del motoreductor es vertical con brida de fijación y eje de salida hacia abajo, la lubricación es en baño de aceite por borboteo y en ciertos casos por bomba; a continuación se hacen algunas recomendaciones para el mantenimiento.

- A las 500 Hrs. de servicio cambiese el lubricante, teniendo cuidado en que quede totalmente eliminado el viejo y todas las impurezas que contenga. Después el cambio puede hacerse cada 2 000 Hrs.
- En los reductores verticales, verifíquese periódicamente la estopada apretandola cuando se observen indicios de pérdida del lubricante, ésta operación consiste en reajustar los tornillos de la platina y del eje lento-

del reductor.

- Cuidese de verificar constantemente el nivel, rehaciéndolo periódicamente.
- Al poner en servicio un reductor, hay que verificar -- por la intensidad de marcha normal (amperímetro), si éste trabaja dentro de los límites fijados al calcularlo.

CAPITULO V

La perseverancia no es una carrera de larga distancia; consiste en muchas carreras cortas, sucesivas.

W.E.

C O N C L U S I O N E S

Con la realización de éste trabajo, podemos concluir -- que los métodos estímulo-respuesta y la experimentación con trazadores ayuda a predecir el comportamiento de un equipo - de proceso, tal fue el caso del reactor estudiado en éste -- trabajo, también éste tipo de estudio da la información acer - ca de las desviaciones del flujo ideal y de la existencia de canalizaciones o zonas muertas.

La caracterización del reactor, dió como resultado que en realidad, el equipo no opera como un reactor de mezcla - completa, sino como 1.55 reactores de mezcla completa conec - tados en serie (según el modelo de tanques en serie), para el flujo de 0.6 lt/min; cuando el reactor se operó a un flu - jo de 0.77 lt/min, se observó que se comporta como 1.49 re - actores de mezcla completa conectados en serie, este mismo resultado se obtuvo para el flujo de 0.94 lt/Min ($N=1.49$). Se puede concluir en general que el reactor se comporta co - mo 1.5 reacoers de mezcla completa conectados en serie.

El modelo de dispersión sólo indica que el comporta--- miento se acerca a uno de mezcla completa, debido a los mo - dulos de dispersión obtenidos para cada flujo ($Md_1 = 0.6718$, $Md_2 = 0.7499$ y $Md_3 = 0.7493$); ya que todos son mayores de - 0.2.

Con lo que respecta a la cinética de la saponificación del acetato de etilo con agitación, se concluye que la ciné

tica es de segundo orden global y de primer orden con respecto a cada reactivo individual (NaOH y EtAc).

La saponificación del acetato de etilo sin agitación se dividió en dos etapas para facilitar el análisis cinético obteniéndose para la segunda etapa de ambas corridas que el comportamiento es de tipo normal y homogéneo y que la cinética es de segundo orden global y de primer orden individual con respecto a los reactivos.

La primera etapa de ambas corridas se comportó como una cinética infinitamente lenta definida por Levenspiel 0.⁽⁹⁾ y a pesar de que todas las ecuaciones ensayadas no explicarían satisfactoriamente los resultados obtenidos, se adoptaron -- aquellas que tuvieran el menor error en la predicción de -- los resultados experimentales.

Es conveniente mencionar que los coeficientes cinéticos con agitación y sin agitación, difieren en unidades siendo -- los primeros referidos a minutos y los segundos a horas.

El manual de operación que se incluyó, así como las -- prácticas demostrativas, se espera que sean de gran utilidad para las asignaturas de Ingeniería de reactores. Así, también se espera que este trabajo ayude a una mejor comprensión del funcionamiento de un reactor como equipo de proceso.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A. FROST. "Kinetics and mechanism". John Wiley and Sons, Inc. 1953 2a. Ed.
- 2.- ARIS RUTHERFORD. "Análisis de Reactores". Ed. Alhambra. Madrid 1973.
- 3.- CARBERRY JAMES. "Ingeniería de las reacciones químicas" Ed. Reverté. España 1979. - Cap. 3.
- 4.- EUGENE E. PETERSEN. "Chemical reaction analysis". - Prentice Hall Inc. Englewood -- Cliff. N.J. 1965.
- 5.- GORDON M. HARRIS. "Cinética Química". Ed. Reverté, S.A. España 1973.
- 6.- H. SCOTT FOGLER. "The elements of chemical kinetics and reactor calculations". Prentice Hall, Inc. Englewood Cliff. N.J. -- 1974.
- 7.- HOUGEN AND WATSON. "Chemical Process Principles". - Parte III, Kinetics and Catalysis. John Wiley and Sons Inc. - 1947.

- 8.- KEITH J. LAIDLER. "Cinética de Reacciones". Ed. -
Alhambra, S.A. 2a. Ed. 1979.
- 9.- LEVENSPIEL O. "Ingeniería de las reacciones químicas". Ed. Reverté. España 1979. -
Cap. 3 y 9.
- 10.- SMITH J.M. "Ingeniería de la cinética química". -
Cfa. Ed. Continental. México 1980. --
Cap. 6 y 2.
- 11.- CHEM. ENG. SCI. 1969. Vol 24 pp. 1131-1137. M.J. -
Hopkins, A.J. Sheppard y Paul Eisenklam.
- 12.- CHEM. ENG. SCI. 1969. Vol.24 pp. 1461-1470. E.B.--
Nauman.
- 13.- CHEM. ENG. SCI. 1969. Vol.24 pp. 1097-1111. J. --
Villiermaux y W.P.M. Van Swaaij.