

870118  
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE  
GUADALAJARA

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ESTUDIO DE UNA REACCION DE PSEUDO-PRIMER ORDEN  
EN UN REACTOR TUBULAR DE FLUJO DE PISTON,  
CON MEZCLADOR DOSIFICADOR**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

**JAVIER PRECIADO MARTINEZ**

Asesor: MA. DEL CONSUELO LOPEZ L.  
GUADALAJARA, JAL. 1989



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.

# Í N D I C E

	PAG.
INTRODUCCIÓN -----	1
SIMBOLOGÍA -----	3
CAPÍTULO 1 TEORÍA -----	5
CAPÍTULO 2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO -----	15
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL -----	18
CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS -----	23
CAPÍTULO 5 COMPARACIÓN CON LOS MODELOS IDEALES -----	40
CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS -----	48
RESUMEN -----	57
CONCLUSIONES -----	59
BIBLIOGRAFÍA -----	60
APÉNDICE I CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO VISIBLE -----	61
APÉNDICE II CALIBRACIÓN DE LOS ROTÁMETROS -----	66
APÉNDICE III DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE 1 -----	71
APÉNDICE IV DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE 2 -----	73

## INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

En esta época de grandes cambios, sobre todo tecnológicos y económicos, la actividad de la investigación ha tomado una importancia muy grande, debido a la necesidad de optimizar operaciones, métodos, sistemas, etc. para obtener la mayor ganancia con el menor esfuerzo.

Es por eso que la labor del ingeniero químico en este campo debe ser determinante y, sobre todo, apoyada con los medios necesarios para poder desarrollarla de una manera eficaz.

Los trabajos de tesis y las publicaciones científicas deben ser tomadas en cuenta como una aportación a este campo de la investigación, pues son armas valiosas en la conclusión de trabajos científicos que, de hacerlos una sola persona, llevaría mucho tiempo y dinero.

Tal es el caso de este trabajo que tiene como principal objetivo el dar a conocer más información, obtenida de manera experimental, sobre la reacción producida cuando se combinan hidróxido de sodio en exceso y violeta cristal, que es un tinte o colorante cristalino de la familia de las aminas, para dar por resultado un derivado carbinol incoloro, en una reacción de pseudo-primer orden, llamada así porque uno de los reactivos, en este caso el hidróxido de sodio, se encuentra en exceso y, por lo tanto, se puede considerar que su concentración no varía conforme avanza la reacción.

En este caso, dicha reacción se va realizando a través de un reactor tubular de flujo de pistón acomodado helicoidalmente sobre un cilindro de hojalata, en posición horizontal y operable a temperatura ambiente.

La dosificación de los reactivos hacia un mezclador esférico de cristal y luego hacia el reactor se realizó por medio de bombas.

Se probaron 2 diseños experimentales en los cuales permaneció la misma relación molar pero diferente relación de flujo entre los mismos, registrando la temperatura ambiente en cada corrida y para cada diseño experimental. A partir de parámetros observados se calcularon otros parámetros como son, la conversión de reactivos en producto, la constante cinética de pseudo-primer orden y se comparó con los valores predichos por el modelo idealizado de flujo de pistón. Asimismo se comparó un diseño experimental con el otro, para establecer una relación o explicación de las diferencias en las conversiones, calculando para ello los coeficientes cinéticos de reacción y, con los registros de temperatura, determinar si era debido a la temperatura, a la diferencia de concentración o a la diferencia en el mezclado, antes de entrar al reactor; ya que por la diferente relación de flujos, se encontrarían esas diferencias.

Se han hecho varios estudios previos sobre este tema, pero en ellos no se ha registrado la temperatura exacta a la que está ocurriendo la reacción, ni se han enfocado al estudio de la influencia del mezclado de los reactivos antes de entrar al reactor, parámetros muy importantes y por medio de los cuales se puede encontrar respuesta a varias interrogantes que se tienen todavía acerca de esta reacción.

Es un campo extenso que deben aprovechar investigadores y tesisistas para conocer más sobre esta interesante reacción.

## SIMBOLOGÍA

## SIMBOLOGÍA

- A : Constante de la ecuación de Arrhenius.
- AUS : Absorbancia, nm.
- C : Concentración, mol/m<sup>3</sup>.
- C<sub>Ai</sub> : Concentración del violeta cristal en la entrada del reactor, mol/m<sup>3</sup>.
- C<sub>Af</sub> : Concentración del violeta cristal en la salida del reactor, mol/m<sup>3</sup>.
- C<sub>Io</sub> : Concentración inicial de hidróxido de sodio, mol/m<sup>3</sup>.
- d : Diferencial.
- E : Exponencial ( Notación Científica ).
- E<sub>a</sub> : Energía de activación, Julios/mol.
- ΔHR<sub>A</sub> : Unidades marcadas en la escala del rotámetro del violeta cristal.
- ΔHR<sub>B</sub> : Unidades marcadas en la escala del rotámetro del hidróxido de sodio.
- k : Constante cinética de reacción, m<sup>3</sup>/mol s.
- K' : Constante de pseudo-primer orden, 1/s.
- L : Longitud del reactor, m.
- LABS<sub>i</sub> : Lectura de absorbancia medida en la entrada del reactor, nm.
- LABS<sub>f</sub> : Lectura de absorbancia medida en la salida del reactor, nm.
- M : Concentración molar.
- R : Constante de los gases, Julios/mol °K.
- t : Tiempo.
- T : Temperatura.
- T<sub>e</sub> : Temperatura de entrada al reactor, °C.
- T<sub>s</sub> : Temperatura de salida del reactor, °C.
- V : Volumen del reactor tubular, m<sup>3</sup>.



- $V_0$  : Caudal de alimentación, m<sup>3</sup>/s.  
 $V_{0A}$  : Flujo del violeta cristal, m<sup>3</sup>/s.  
 $V_{0B}$  : Flujo del hidróxido de sodio, m<sup>3</sup>/s.  
 $V_{0T}$  : Flujo total, m<sup>3</sup>/s.  
 $X_A$  : Fracción del violeta cristal, convertida en producto.  
 $\bar{X}$  : Conversión promedio para cada corrida.  
 $\tau$  : Tiempo espacial, s.  
 $\lambda$  : Longitud de onda, nm.

#### SUBÍNDICES.

- A : Violeta cristal.  
 A0 : Inicial de violeta cristal.  
 B : Hidróxido de sodio.  
 B0 : Inicial de hidróxido de sodio.  
 i : Inicial.  
 f : Final.  
 1 : Diseño experimental parte 1.  
 2 : Diseño experimental parte 2.

CAPÍTULO UNO  
TEORÍA

## T E O R Í A

### 1. A.- REACTORES QUÍMICOS. ( 9 )

Puesto que los procesos químicos giran en torno al reactor químico, uno de los factores más importantes para determinar la economía general de un proceso es el diseño o selección del mismo.

Contrariamente a lo que sucede con el equipo para procesos de transferencia de masa y de calor, no existe ningún método directo para diseñar o seleccionar equipos en los que se pueda desarrollar una reacción química.

Esto se debe a que el diseño o selección de un reactor químico está regido primordialmente por el sistema de reacción específico de que se trate.

Los reactores químicos utilizados en diversos procesos industriales existen en una gran variedad de diseños, que no siempre tienen ninguna relación específica con la clase de reacción o el tipo de operación. Con frecuencia se emplean equipos de diferentes diseños para la misma reacción.

Los reactores químicos se han clasificado de una manera general en dos formas, una que se relaciona con el tipo de operación y la otra según sus características de diseño.

La primera clasificación se asocia primordialmente con reacciones homogéneas y divide a los reactores en:

- **Discontinuos:** Este tipo admite todos los reactivos al principio y los procesa según un curso predeterminado de reacción durante el cual no se alimenta o se extrae ningún material. Por lo común el reactor tiene la forma de un tanque, con o sin agitador.
- **Continuos:** Este tipo de reactor es con el que se realizó el presente trabajo y, en general, se diferencia de los demás porque los reactivos se introducen y los productos se extraen simultáneamente y en forma continua en los reactores de esta índole. Este puede tener la forma de un tanque, una estructura tubular o una torre, y tiene multitud de aplicaciones en plantas a gran escala con el propósito de reducir costos de operación, y facilitar el control de la calidad del producto.
- **Semicontinuos:** A esta categoría pertenecen aquellos reactores que no satisfacen por completo las 2 clases antes mencionadas.

Los reactores químicos se han clasificado también de acuerdo con sus características de diseño de la manera siguiente:

- Reactor tanque: Este es quizá el tipo de reactor de uso más común en la industria química. En la mayoría de los casos, está equipado con algún medio de agitación, así como de elementos para la transferencia de calor.
- Reactor tubular: Este tipo de reactor es con el que se realizó el presente trabajo y, en general, se caracterizan por estar constituidos ya sea de un solo tubo continuo o varios tubos en paralelo. Los reactivos penetran por un extremo del reactor y el producto sale por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla de reacción entre estos dos puntos.
- Reactor en torre: Esta clase de reactor se caracteriza por su estructura cilíndrica vertical con una relación grande entre la altura y el diámetro. Puede tener desviadores o rellenos sólidos (reactivos, catalizadores o inertes), o bien, quizá se limite sencillamente a una torre vacía, y se utiliza para procesos continuos de reacciones heterogéneas.
- Reactor de lecho fluidizado: Se trata de un depósito cilíndrico vertical que contiene partículas sólidas finas que son catalizadores o reactivos. La corriente del fluido se introduce en la base del reactor a una velocidad tal que los sólidos flotan en la corriente del mismo sin salir del sistema. En estas condiciones, el lecho de partículas se comporta como un líquido en ebullición que tiende a igualar la composición de la mezcla de reacción y la temperatura a lo largo del lecho (es decir, se crea cierto grado de retromezclado).
- Reactor para fases dispersadas: Este tipo de reactor se caracteriza por una columna vertical que contiene partículas de catalizador muy finas suspendidas en un medio líquido, que puede ser uno de los reactivos. El reactivo gaseoso que se burbujea por la suspensión, se disuelve en el medio líquido en donde se producen las reacciones catalizadas.

#### 1. B.- REACTOR TUBULAR CONTINUO. ( 8 )

Para la realización de esta tesis se seleccionó un reactor tubular continuo, que idealizado también es conocido como reactor de flujo de pistón, de flujo en tapón y de flujo uniforme.

Como se dijo en el anterior resumen, este tipo de reactores se caracterizan porque el alimento entra en un extremo del tubo y la corriente del producto sale por el otro, continuamente, el flujo del fluido dentro del tubo es ordenado sin que ningún elemento del mismo sobrepase o se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después del punto, medido longitudinalmente. Además, no hay variación en la composición del fluido en la dirección radial.

Este tipo de reactor es utilizado cuando se desea evitar el retromezclado del fluido o cuando se quiere trabajar con una alta concentración de reactivo el mayor tiempo posible.

Las ventajas que presentan estos tipos de reactores sobre otros son: facilidad de operación y control, economía en la mano de obra y sencillez

mecánica, es adaptable a la transmisión de calor y a altas presiones, la calidad del producto es uniforme y, por ser continuos, tienen una elevada productividad.

En el laboratorio, las reacciones en sistema fluyente como es la que nos ocupa, están especialmente indicadas para el estudio de reacciones rápidas, una vez que se ha alcanzado el estado estacionario en un experimento puede conocerse el grado de conversión por medios físicos sin perturbar el curso de la reacción, o sea que no se necesita parar el proceso para conocer el avance de la reacción. En el estado estacionario se logra mayor precisión en la medición de parámetros que en las reacciones discontinuas, ya que en éstas se producen variaciones de estado rápidas, por otro lado, el grado de conversión se renova por la longitud del reactor o por la velocidad de carga, de ahí que, por todo lo anterior, se haya decidido seleccionar el reactor tubular continuo de flujo de pistón.

## 1. C.- MEZCLADORES ESTÁTICOS. ( 9 )

En general, se puede definir a los mezcladores como aquellos dispositivos cuya finalidad es poner a los líquidos en contacto para permitir su aproximación al equilibrio (9), y habiendo de reactores químicos, los mezcladores son los dispositivos para poner a los reactivos en contacto y permitir el inicio de la reacción; en algunos casos, el mismo mezclador es el reactor.

Un mezclador estático se puede considerar a aquel que no utiliza una fuente externa de energía para realizar el mezclado, o sea, que no utiliza partes móviles, para llevar a cabo el mezclado de los reactivos. Este tipo de mezcladores se utiliza principalmente en reactores tubulares de flujo continuo o semicontinuo y consiste en un recipiente que se instala antes del reactor, a donde llegan los reactivos en corrientes que ahí se confunden, y con una salida hacia el reactor.

Se caracterizan, principalmente, por el tiempo muy breve de contacto para los líquidos; si se requiere tiempo de retención, se debe proporcionar, haciendo pasar los reactivos a un mezclador del volumen necesario.

La energía para la mezcla y la dispersión, o mediante la cual se realiza el mezclado, procede por lo común de la caída de presión resultante del flujo de cada reactivo, o sea, que la energía cinética con la que llegan los reactivos es mucho mayor que la energía con la que salen del mezclador, y por lo tanto esa energía es liberada en el mezclador en forma de movimiento o de agitación.

En este trabajo se utilizó un mezclador de este tipo para el contacto entre los reactivos, el cual consistió de un recipiente estéril de vidrio con entradas para los reactivos y salida hacia el reactor, los reactivos eran bombeados hacia el mezclador y de ahí pasaban al reactor.

## 1. D.- MODELO IDEALIZADO DE FLUJO DE PISTÓN. ( 4 )

Para este modelo idealizado de flujo de pistón se deben hacer las siguientes suposiciones sobre el grado de mezclado:

El mezclado de los reactivos es completo en la entrada del reactor, dentro del reactor no hay mezclado en la dirección axial ( o sea, en la dirección del flujo ). Esto quiere decir que, si tomamos como referencia un punto, se debe suponer que no hay mezclado hacia atrás o hacia adelante de ese punto, en la dirección del flujo .

El mezclado es completo en la dirección radial.

Existe una velocidad uniforme a lo largo del radio del conducto .

La ausencia de un mezclado longitudinal es la característica principal de este tipo de reactores; aunque la composición del fluido sí varía a lo largo del reactor tubular o sea , que el avance de la reacción lo determina la longitud del reactor .

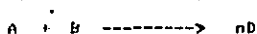
El modelo idealizado de flujo de pistón establece la siguiente relación, la cual es dada por Levenspiel (4) , para un modelo de flujo de pistón y reacción irreversible de primer orden.

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{1}{K'} \ln \frac{\frac{C}{A}}{\frac{C}{A_0}} = \frac{-1}{K'} \ln(1 - X) \quad (1-1)$$

$$X = 1 - e^{-K'\tau} \quad (1-2)$$

#### 1. E.- REACCIÓN DE PSEUDO - PRIMER ORDEN. ( 4 )

La reacción química para este trabajo, sería de la forma:



En donde A sería el violeta cristal y B el hidróxido de sodio , es de segundo orden, y la velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{dC_A}{dt} = -K C_A C_B \quad \text{siendo} \quad C_B = C_{B_0} - C_{A_0} + C_A$$

Si se considera que la concentración inicial de A es mucho mayor que la concentración inicial de B, la concentración de B no variará considerablemente durante el tiempo de reacción, por lo cual se puede decir que la concentración de B se mantiene constante a través del tiempo y que es igual a la concentración inicial  $C_{B_0}$ .

Así

La ecuación diferencial quedaría como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A C_B = -K' C_A$$

donde  $K' = k C_{B_0}$ , y es conocida como la constante de pseudo primer orden y tiene unidades de tiempo inverso, es decir  $s^{-1}$ , en el sistema internacional de unidades.

Al integrar la ecuación diferencial quedaría:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -K' \tau = -\ln(1 - X_A)$$

donde  $\tau$  es el tiempo espacial,  $X_A$  la conversión del reactivo A en producto.

Al realizar una gráfica de  $-\ln(1 - X_A)$  contra  $\tau$ , resultará una línea recta con pendiente igual a  $K'$ , e intersección en cero.

Sin embargo, esta ecuación solo puede ser utilizada para producir el comportamiento de un reactor tubular ideal, en el cual se tiene un flujo de pistón.

A partir de la referencia bibliográfica (5), se encontró el valor del coeficiente cinético de 2do. orden a partir de la constante de pseudo primer orden y de las concentraciones utilizadas para ese trabajo, cuyo valor es  $k = 2.25 \times 10^{-4}$  mol/l.s; con este valor y con las concentraciones utilizadas en nuestros diseños experimentales, los correspondientes valores del coeficiente  $K'$  de pseudo primer orden son:

#### PARTICULAR EXPERIMENTAL

Relación de flujos 1:20 conc. de NaOH  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l.  $K' = 0.0225 s^{-1}$

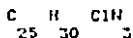
PARTE II 2 EXPERIMENTAL

Relación de flujos 1:10 conc. de NaOH  $2.0 \times 10^2$  mol/m<sup>3</sup>,  $K' = 0.045 \text{ s}^{-1}$

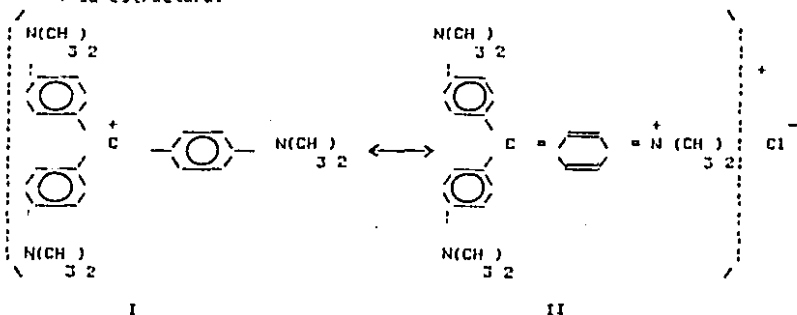
1. F.- ESTRUCTURA DEL VIOLETA CRISTAL. ( 2 )

Violeta cristal.- Su nombre lo toma del color y de la gran capacidad de cristalización que posee.

Es un colorante de la familia de las aminas; su peso molecular es igual a 408 g/mol y su fórmula condensada es la siguiente:



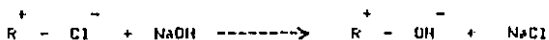
Y su estructura:



Se puede representar por las estructuras I y II.

La contribución de la estructura I a la resonancia debida a la hibridación, indica la deficiencia electrónica en el carbono terciario, creando una zona propicia para que el ion hidroxido ataque, para dar lugar a un derivado carbinol, el cual tiene la característica de ser incoloro, dicha reacción es irreversible y se puede producir, tanto por grupos hidroxilos, como por grupos carbonatados, que se encuentren en el agua.

Reacción:





Por lo explicado anteriormente, se debe cuidar que el agua en la que se va a hacer la dilución del violeta cristal este libre de carbonatos y desahorada, de lo contrario, con el tiempo la concentración de violeta puede disminuir debido a que reacciona con los carbonatos o con el  $\text{CO}_2$  disueltos en el agua, formando el carbonato; la otra opción sería preparar el reactivo que se va a utilizar diariamente o cada que se vaya a hacer las corridas, que es lo que se hizo en este trabajo.

## 1. 6.- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN. ( 5 , 9 )

Para la gran mayoría de las reacciones químicas, un incremento de temperatura para la reacción conduce a otro considerable de la velocidad de reacción, por lo tanto, de las constantes de velocidad.

Arrhenius, fué el primero en señalar que la variación de las constantes de velocidad con la temperatura, se representa por una ecuación análoga a la usada para las constantes de equilibrio, es decir:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1-3)$$

En esta ecuación de Arrhenius,  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $T$  la temperatura absoluta,  $R$  la constante de los gases y  $E_a$  una cantidad característica de la reacción con dimensiones de energía y conocida como energía de activación, ésta desempeña un papel muy importante en cinética química.

Al integrar la ecuación 1-3, bajo el supuesto de que  $E_a$  sea una constante, se obtiene:

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1-4)$$

Donde  $A$  es la constante de integración. De la ecuación anterior se deduce que:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1-5)$$

Los parámetros de Arrhenius;  $E_a$  y  $A$ , se pueden evaluar partiendo de mediciones de las constantes de velocidad a varias temperaturas.

Hay dos métodos que se utilizan más comunmente. Uno de ellos es hacer la gráfica de la ecuación 1-4 y calcular el valor de  $E_a$  en la pendiente de la recta, a continuación se calcula el valor de  $A$ . Una desviación en relación a la gráfica de la recta implica a menudo que la reacción es compleja.

En el segundo método,  $E_a$  se calcula directamente partiendo de parejas de  $k$  y  $T$ , resolviendo simultáneamente dos conjuntos de la ecuación de Arrhenius:

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1} \quad \text{y} \quad k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Según las dos ecuaciones anteriores:

$$E_a = \frac{R \ln (k_2 / k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1-6)$$

$A$  se calcula partiendo de los valores de  $E_a$ , como se hizo antes.

#### 1. H.- LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN. ( 5 )

En las reacciones que comprenden dos o más moléculas, es lógico suponer que antes de que proceda, sus moléculas deben estar en contacto, o en otras palabras, deben chocar entre sí. Si el choque es causa suficiente para que se produzca la reacción, la velocidad de reacción debería ser igual a la de choque. Sin embargo, cuando el número de moléculas que reacciona se compara con el calculado a partir de la teoría cinética, se observa que este último valor sobrepasa al de las moléculas que llevan a cabo la transformación en un múltiplo elevado de la potencia diez. Esta discrepancia se explica solo con la suposición de que las moléculas deben poseer una configuración especial para que reaccionen, o bien necesitan encontrarse en un estado de energía muy elevado, o ambos a la vez. Aunque la configuración desempeña un papel importante en algunos casos, el término  $E_a$  de la ecuación Arrhenius y otras consideraciones favorecen definitivamente el estado de energía excepcional como requisito básico de la reacción; es decir, las moléculas deben activarse antes de que puedan reaccionar por colisión.

Según el concepto de activación, los reactivos no pasan directamente a productos, sino que primero adquieren energía suficiente para sobrepasar una barrera de energía de activación.

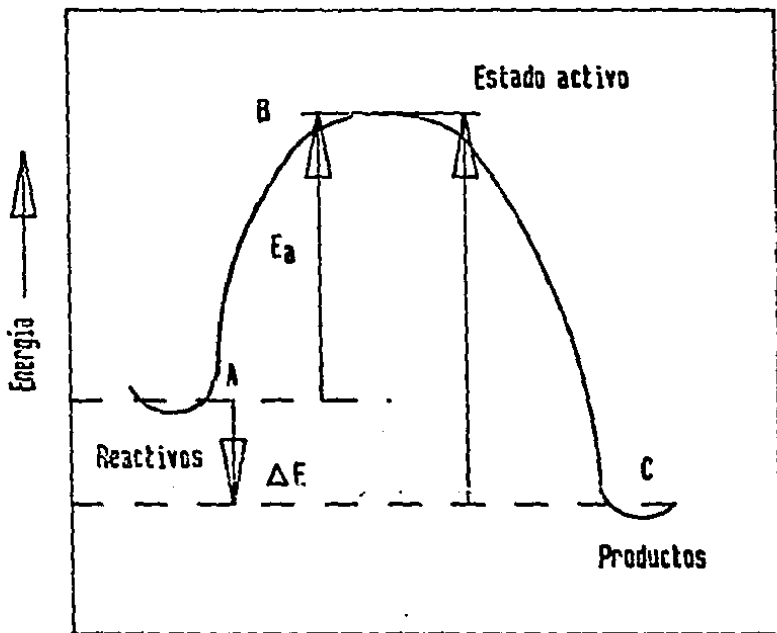
En la fig. 1-1 se muestra gráficamente el concepto de energía de activación. En ésta, A representa la energía promedio de los reactivos, C la de los productos, y B la mínima que los reactivos deben alcanzar para que reaccionen. Las moléculas en B, se encuentran activadas o en estado activado. Como deben encontrarse en este estado, antes de que la reacción pueda proceder, su camino es ABC. En otras palabras, las moléculas tienen que saltar la barrera de energía antes de que puedan rodar para la colina y formar productos.

La energía que absorben los reactivos de A para quedar activados y reaccionar, es la de activación.

Pero  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre los productos y reactivos, o el calor de reacción a volumen constante.

Por lo que se ve en la fig. 1-1 la energía de activación siempre tiene que ser un valor positivo, mientras que el calor de reacción puede ser negativo o positivo, de acuerdo a la reacción de que se trate.

FIG. 1-1



ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

**CAPÍTULO DOS**

**DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO**

## DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EMPLEADO

Para la realización de este trabajo se utilizaron diversos materiales y equipos listados a continuación y mostrados en el dibujo del equipo armado de la figura 2-1 .

### EQUIPO :

- 1.- Tanque de 0.20 m<sup>3</sup> para la solución de hidróxido de sodio .
- 2.- Tanque de 0.02 m<sup>3</sup> para la solución de violeta cristal .
- 3.- Tubería de salida del tanque 1 hacia el rotámetro del NaOH de 0.0063 m de diámetro interno .
- 4.- Tubería de salida del tanque 2 hacia el rotámetro del violeta cristal de hule y de 0.0063 m de diámetro interno .
- 5.- Llave de paso para el tanque 1, de 0.0063 m de diámetro interno .
- 6.- Llave de paso para el tanque 2, de vidrio .
- 7.- Rotámetro para medir el flujo del hidróxido de sodio .
- 8.- Rotámetro para medir el flujo del violeta cristal .
- 9.- Bomba de laboratorio de flujo constante para el hidróxido de sodio .
- 10.- Bomba de laboratorio de flujo variable para el violeta cristal .
- 11.- Mezclador de vidrio esférico de 0.001 m<sup>3</sup>, con 2 entradas para los reactivos y una salida hacia el reactor .
- 12.- Tubería de recirculación para el tanque 1 .
- 13.- Tubería de recirculación para el tanque 2 .
- 14.- Llave de paso para la tubería de recirculación del tanque 1 .
- 15.- Llave de paso para la tubería de recirculación del tanque 2 .
- 16.- Tomador de muestra a la entrada del reactor .
- 17.- Tomador de muestra a la salida del reactor .
- 18.- Reactor tubular en forma helicoidal , en posición horizontal , de 40 m de longitud y 0.009525 m de diámetro nominal .
- 19.- Conexión en "Y" para la obtención de muestras .
- 20.- Termómetro a la entrada del reactor .
- 21.- Termómetro a la salida del reactor .

### REACTIVOS :

- Hidróxido de sodio en escamas , grado industrial.
- Violeta cristal en polvo.
- Solución de HCl 0.1 N .
- Solución de fenoftaleína al 1 % .
- Agua .

### APOYOS A UTILIZAR :

- Herramienta como :
  - Pinzas de electricista .
  - Llaves españolas .
  - Alambre de hierro .
- Taburetes y bancos para colocar los tanques , el reactor y las bombas.

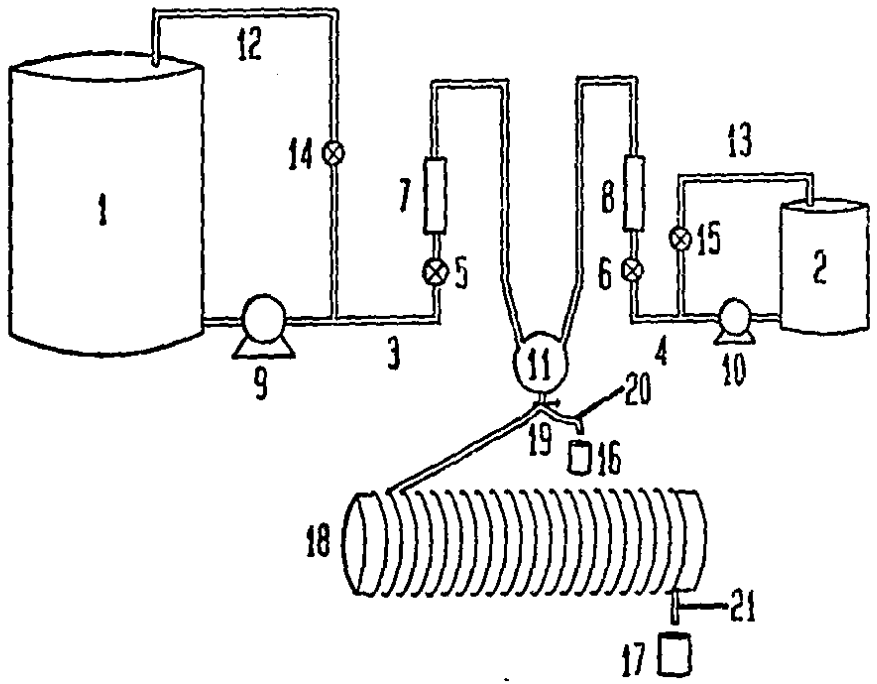


FIG. 2-1

El sistema funciono de la siguiente manera:

Las bombas impulsaban a los reactivos de los tanques hacia el mezclador; con la lleve de paso de las tuberías se controlaba el flujo de acuerdo a la lectura deseada en los rotámetros y se tenía una tubería de recirculación para que no se forzaran las bombas, sobre todo la de NaOH que era una bomba de flujo constante, ya que la del violeta cristal era de flujo variable; así los reactivos llegaban al mezclador que tenía las 2 entradas para los reactivos y una salida en la parte inferior, hacia el reactor.

Antes de llegar al reactor, se tenía una conexión en "Y" para poder obtener muestras para su evaluación en el espectrofotómetro spectronic 20; también a la salida del reactor se colocó una toma de muestras para su evaluación en el spectronic 20.

En las dos tomas de muestras se colocaron termómetros para registrar la temperatura del flujo al momento de retirar las muestras.

La medida de la concentración de la solución de NaOH, se hizo mediante titulación y se utilizó una bureta graduada de  $2.5 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> ( 25 ml ), como solución tituladora se utilizó HCl 0.1 N y fenoftaleína al 1 % como indicador.

También se utilizó un cronómetro para la calibración de los rotámetros y para tomar el tiempo, ya en las corridas experimentales.



**CAPÍTULO TRES**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Una vez armado e instalado todo el equipo, así como calibrado el Spectronic 20 (Apéndice I) y los rotámetros para la medición de flujos (Apéndice II), se procedió a realizar corridas de prueba para asegurar el correcto funcionamiento de todo el sistema.

Cuando se tuvo seguridad de su buen funcionamiento, se inició, ya en forma, el desarrollo experimental, el cual consistió de 2 partes principales, las cuales se describen a continuación:

### PARTE 1.

Lo primero que se hizo fue la preparación de los reactivos NaOH y violeta cristal de una concentración para esta parte de  $\text{NaOH} = 1.0 \text{ E } 2 \text{ mol/m}^3$  (0.1 M) y para el violeta cristal  $= 0.9 \text{ E } - 2 \text{ mol/m}^3$  (0.9 E-3 M), que permanecieron constantes durante todo el desarrollo de la parte 1.

Se realizaron 5 corridas con su respectiva réplica, a temperatura ambiente, variando solo los flujos de reactivos, pero conservando siempre la misma relación de flujos de 1:20 para el violeta y el NaOH, respectivamente.

Enseguida se procedía a obtener el estado estacionario del sistema, abriendo las llaves de paso y poniendo a funcionar las bombas; para regular el flujo deseado se controlaba la lectura en los rotámetros mediante la llave de paso que se encontraba antes de llegar a cada rotámetro.

Después de obtener el estado estacionario, lo cual se lograba después de 600 s (10 min) aproximadamente, se retiraba una muestra a la entrada del reactor y otra a la salida del reactor, repitiendo esto 3 veces para cada corrida.

Es importante resaltar que las lecturas de absorbancia para calcular la concentración debían hacerse inmediatamente, pues la reacción sigue efectuándose después de retiradas las muestras.

Para cada corrida se tomaban 3 pares de muestras y se obtenía su lectura en el spectronic 20, se calculaba su concentración, y se tomaba el promedio de las 3 como el valor de conversión para esa corrida.

Se debía transcurrir un tiempo de 600 s (10 min.) entre cada toma de muestras para garantizar así el estado estacionario del sistema.

La variable utilizada en esta parte fue la de el cambio de flujos, para cada corrida.

La relación molar de esta parte experimental fue:

$$\begin{aligned} \text{Relación Molar} &= (\text{Violeta Cristal 1} / \text{NaOH 20}) \times (0.9 \text{ E}-2 / 1.0 \text{ E } 2) \\ &= .009/2000 = 4.5 \text{ E}-6 \text{ mol violeta} / \text{mol NaOH} \end{aligned}$$

La información detallada de esta parte experimental se encuentra en el apéndice III.

## PARTE 2.

En esta parte se prepararon los reactivos,  $\text{H}_2\text{O}_2$  con una concentración de  $2.0 \text{ E } 2 \text{ mol/l}^3$  ( $0.2 \text{ N}$ ) y el violeta cristal de  $0.9 \text{ E } 7 \text{ mol/l}^3$  ( $0.9 \text{ E } 5 \text{ N}$ ), que permanecieron constantes durante todo el desarrollo de la parte 2.

Se realizaron 6 corridas con su respectiva réplica, a temperatura ambiente, variando solo los flujos de los reactivos, pero conservando la relación de 1:10, violeta cristal: $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente, para todas las corridas.

Se procedía a lograr el estado estacionario del sistema al flujo requerido, de la misma forma que en la parte 1, dejando fluir los reactivos por espacio de 600 s (10 min.), para empezar a tomar las muestras a la entrada y a la salida del reactor y registrar la temperatura ambiente a la que se retiraba la muestra, así como la temperatura de entrada y salida del fluido al reactor; se obtenía su lectura de absorbencia a cada muestra en el espectrómetro 76 (inmediatamente de retirada la muestra), y se calculaba su concentración para así obtener la conversión de cada una de las muestras. Para cada corrida se tomaron 3 tomas de muestras y se tomó el promedio de las 3 como la conversión de esa corrida, para obtener posteriores.

Se cambió el flujo y se debía transcurrir un tiempo de 600 s (10 min.) para la toma de muestras de la siguiente corrida.

La variable utilizada en esta parte fue la de el cambio de flujos, por cada corrida.

La relación molar de esta parte experimental fue:

$$\begin{aligned} \text{Relación Molar} &= (\text{Violeta Cristal } 1 / \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 10}) \times (0.9 \text{ E } 7 / 2.0 \text{ E } 2) \\ &= .009/2000 = 4.5 \text{ E } -6 \text{ mol violeta/mol H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

La información detallada de esta parte experimental se encuentra en el apéndice IV.

Como se puede apreciar, ambos diseños experimentales conservaron la misma relación molar, pero diferente relación de flujo, por lo que en teoría, a un mismo tiempo espacial debe ser muy similar o igual la conversión de reactivos a producto ( $X_A$ ).

Como se mencionó anteriormente, se midió la temperatura ambiente y se llevó su registro para tener en cuenta su variación o la influencia que pudo haber tenido en las conversiones finales.

## CÁLCULO DE LOS FLUJOS.

El cálculo de los flujos se obtuvo mediante las ecuaciones deducidas a partir de la calibración de los rotámetros (Ver apéndice II) y que fueron las siguientes:

Ecuación para el rotámetro del violeta cristal:

$$V_0 = 3.430 \times 10^{-8} (\Delta HR)^{1.5669} \quad [ \text{m}^3/\text{s} ]$$

$\underset{A}{\phantom{V_0}} \quad \quad \quad \underset{A}{\phantom{(\Delta HR)}}$

Ecuación para el rotámetro del Hidróxido de sodio:

$$V_0 = 8.262 \times 10^{-8} (\Delta HR)^{1.3165} \quad [ \text{m}^3/\text{s} ]$$

$\underset{B}{\phantom{V_0}} \quad \quad \quad \underset{B}{\phantom{(\Delta HR)}}$

En la tabla 3-1 se muestran los valores obtenidos de los flujos empleados en cada corrida y su tiempo espacial (T) correspondiente, para la parte 1 experimental; y en la tabla 3-2 los de la parte 2 experimental.

En ambas tablas se encuentran las siguientes columnas:

$\Delta HR$  : Unidades marcadas en la escala del rotámetro para el violeta cristal.

$\Delta HR$  : Unidades marcadas en la escala del rotámetro para el hidróxido de sodio.

$V_0 \times 10^6$  : Flujo de violeta cristal en  $\text{m}^3/\text{s}$ .

$\underset{A}{\phantom{V_0}}$

$V_0 \times 10^6$  : Flujo del hidróxido de sodio en  $\text{m}^3/\text{s}$ .

$\underset{B}{\phantom{V_0}}$

$V_0 \times 10^6$  : Flujo total en  $\text{m}^3/\text{s}$ .

$\underset{T}{\phantom{V_0}}$

T : Tiempo espacial =  $V/V_0$

$\underset{T}{\phantom{V_0}}$

Donde : V = volumen del reactor tubular.

$$V = 2900 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (2900 \text{ ml.})$$

TABLA 3 - 1

RELACION DE FLUJOS PARTE 1 EXPERIMENTAL  
(Relación 1:20, para conc. de NaOH 1.0 E 2 mol/m<sup>3</sup>)

CORRIDA	$\Delta$ HR	$V_0 \times 10^6$	$\Delta$ HR	$V_0 \times 10^6$	$V_0 \times 10^6$	$\tau$
	A	A	B	B	T	
1	6	0.568	42	11.32	11.888	243.94
2	7	0.723	50	14.24	14.963	193.81
3	8	0.892	60	18.11	19.002	152.61
4	9	1.072	68	21.35	22.422	129.33
5	10	1.265	77	25.15	26.415	109.70

TABLA 3 - 2

RELACION DE FLUJOS PARTE 2 EXPERIMENTAL  
(Relación 1:10, para conc. de NaOH 2.0 E 2 mol/m<sup>3</sup>)

CORRIDA	$\Delta$ HR	$V_0 \times 10^6$	$\Delta$ HR	$V_0 \times 10^6$	$V_0 \times 10^6$	$\tau$
	A	A	B	B	T	
1	5	0.427	20	4.264	4.691	418.20
2	7	0.723	30	7.270	7.993	362.01
3	9	1.072	40	10.620	11.692	248.03
4	11	1.469	50	14.240	15.709	184.60
5	13	1.908	60	18.110	20.018	144.07
6	15	2.388	70	22.180	24.568	118.03

ECUACIONES PARA CÁLCULOS DE VALORES DESEADOS A PARTIR DE DATOS OBSERVADOS.

Para cada una de las corridas en las 2 partes experimentales de que constó este trabajo, hubo datos que se observaron y datos que se calcularon a partir de los primeros, para presentar las conclusiones finales de dicho trabajo, los cuales fueron:

**DATOS OBSERVADOS:**

- Fecha en que se hizo la corrida.
- Temperatura ambiente ( °C ) .
- Hora en que se tomaron las muestras.
- Lectura de absorbancia a la entrada del reactor (LABS i)
- Lectura de absorbancia a la salida del reactor (LABS f)
- Temperatura del flujo a la entrada del reactor (Te, °C)
- Temperatura del flujo a la salida del reactor (Tc, °C)

**DATOS CALCULADOS:**

- Concentración del violeta cristal a la entrada del reactor

$$(C \times 10^2, \text{ mol/m}^3)_{Ai}$$

- Concentración del violeta cristal a la salida del reactor

$$(C \times 10^2, \text{ mol/m}^3)_{Af}$$

donde:

Para valores  $\leq 0.032$  de ABS, se ajustan a la ecuación:

$$C_A = [ 0.452 (\text{LABS})^{0.725} ] \times 10^2 \text{ mol/m}^3 \quad (I-1)$$

Para valores  $> 0.032$  de ABS, se ajustan a la ecuación:

$$C_A = [ -0.003 + 1.0327 (\text{LABS}) ] \times 10^2 \text{ mol/m}^3 \quad (I-2)$$

(Para mayor detalle consultar el apéndice I)

- Fracción del violeta cristal convertida en producto ( X )<sub>A</sub>
- Logaritmo natural de la relación de concentraciones [ - Ln (1-X) ]<sub>A</sub>

$$- \text{Ln} (1-X)_A = \text{Ln} (C_{Ai} / C_{Af})$$

**CAPÍTULO CUATRO**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES  
OBTENIDOS**

PARTE 1 EXPERIMENTAL

CORRIDA N 1.

Fecha: 14 - Marzo - 88.

Temp. Ambiente: 18.5 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A	$m^3/s$
42	11.32		6	0.568	

HORA	LABS <sub>i</sub>	LABS <sub>f</sub>	T <sub>e</sub>	T <sub>s</sub>	$C \times 10^2$ A <sub>i</sub>	$C \times 10^2$ A <sub>f</sub>	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:00	0.032	0.010	16.5	17	0.03727	0.0160	0.57	0.843
11:10	0.025	0.005	16.5	17	0.03116	0.0097	0.68	1.139
11:20	0.030	0.005	17	17	0.03556	0.0097	0.72	1.272

RÉPLICA N 1

Fecha: 15 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 18 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABS <sub>i</sub>	LABS <sub>f</sub>	T <sub>e</sub>	T <sub>s</sub>	$C \times 10^2$ A <sub>i</sub>	$C \times 10^2$ A <sub>f</sub>	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:00	0.032	0.008	17	17	0.03727	0.0136	0.63	1.007
11:10	0.030	0.005	17	17	0.03556	0.0097	0.72	1.272
11:20	0.030	0.005	17	17	0.03556	0.0097	0.72	1.272



## CORRIDA N 2

Fecha: 16 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 15.5 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A	$m^3/s$
50	14.24		7	0.723	

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$ Ai	$C \times 10^2$ Af	X A	$-\ln(1-X)$ A
10:00	0.032	0.010	16	16	0.03727	0.0160	0.57	0.843
10:10	0.032	0.015	16	16.5	0.03727	0.0215	0.42	0.544
10:20	0.025	0.005	16.5	16.5	0.03100	0.0097	0.68	1.139

## RÉPLICA N 2

Fecha: 17 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 18 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$ Ai	$C \times 10^2$ Af	X A	$-\ln(1-X)$ A
10:20	0.032	0.010	18	18	0.03727	0.0160	0.57	0.843
10:30	0.025	0.008	18.5	18.5	0.03100	0.0136	0.56	0.820
10:40	0.024	0.005	18	18	0.03020	0.0097	0.67	1.108

## CORRIDA # 3

Fecha: 16 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 17 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$\Delta HR$		$V_0 \times 10^6$	
					B	A	B	B
					60	8	18.11	0.892

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$		X <sub>A</sub>	-Ln(1-X <sub>A</sub> )
					Ai	Af		
10:40	0.035	0.010	16.5	17	0.0331	0.0160	0.51	0.725
10:50	0.040	0.012	16.5	17	0.0383	0.0183	0.52	0.738
11:00	0.040	0.012	17	17	0.0383	0.0183	0.52	0.738

## RÉPLICA # 3

Fecha: 17 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 19 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$		X <sub>A</sub>	-Ln(1-X <sub>A</sub> )
					Ai	Af		
10:50	0.025	0.008	17.5	18	0.03100	0.0136	0.56	0.820
11:00	0.030	0.010	18	19	0.03556	0.0160	0.55	0.798
11:10	0.035	0.010	18	19	0.03310	0.0160	0.51	0.713

**CORRIDA N 4**

Fecha: 18 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 17 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

	$\Delta HR$ B	$V_0$ B	$X \cdot 10^6$ m <sup>3</sup> /s		$\Delta HR$ A	$V_0$ A	$X \cdot 10^6$ m <sup>3</sup> /s	
	68		21.35		9		1.072	

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C$ Ai	$X \cdot 10^2$	$C$ Af	$X \cdot 10^2$	$X$ A	$-\ln(1-X)$ A
10:10	0.041	0.012	16	17	0.0393		0.0183		0.53	0.755
10:20	0.038	0.010	16.5	17	0.0362		0.0160		0.55	0.798
10:30	0.040	0.018	16.5	17	0.0383		0.0245		0.36	0.446

**RÉPLICA N 4**

Fecha: 23 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 19 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C$ Ai	$X \cdot 10^2$	$C$ Af	$X \cdot 10^2$	$X$ A	$-\ln(1-X)$ A
10:20	0.041	0.012	18.5	19	0.0393		0.0183		0.53	0.755
10:30	0.040	0.018	18.5	19	0.0383		0.0245		0.36	0.446
10:40	0.020	0.010	18.5	19	0.0265		0.0160		0.39	0.494

CORRIDA # 5

Fecha: 18 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 19 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

	$\Delta HR$ B	$V_D \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_D \times 10^6$ A	$m^3/s$		
	77	25.15		10	1.265			
HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:00	0.040	0.018	18.5	18.5	0.0383	0.0245	0.36	0.446
11:10	0.20	0.010	18.5	18.5	0.0265	0.0160	0.39	0.494
11:20	0.30	0.010	18.5	18.5	0.0355	0.0160	0.55	0.798

REPLICA # 5

Fecha: 23 - Marzo - 88

Temp. Ambiente: 20 °C

Conc. de NaOH: 0.1 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:00	0.035	0.012	18	19	0.0331	0.0183	0.44	0.579
11:10	0.020	0.010	18	19	0.0265	0.0160	0.39	0.494
11:20	0.035	0.018	18.5	19	0.0331	0.0245	0.26	0.301

En la tabla 4-1 se dan los valores promediados de las conversiones experimentales y log. natural de la relación de concentraciones de violeta cristal obtenidas en cada corrida y su respectiva réplica, así como el tiempo espacial correspondiente.

En la gráfica de la figura 4-1 se muestran los valores promediados de  $-\ln(1-X_A)$  de cada corrida y su réplica, contra el tiempo espacial correspondiente.

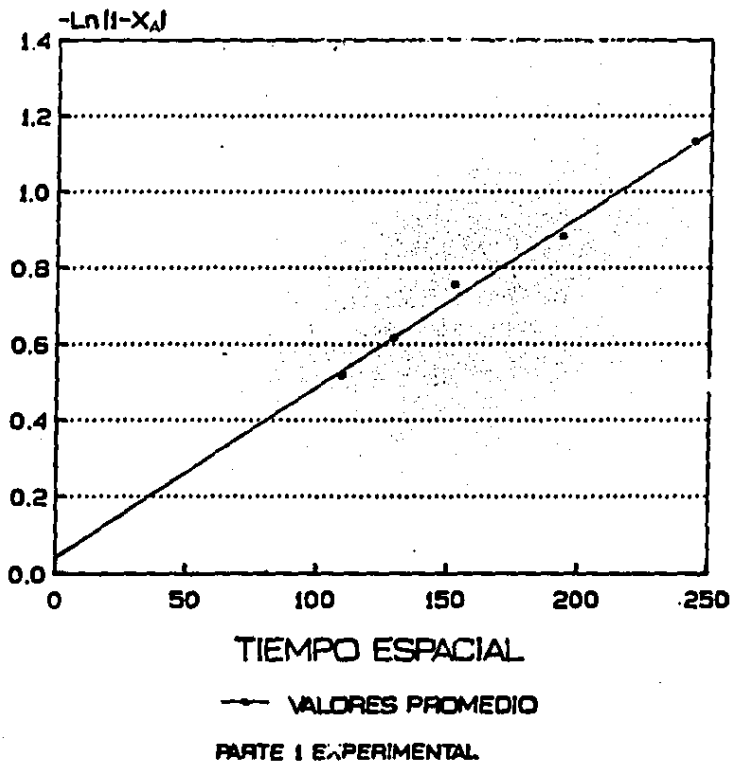
En esta gráfica se observa que los datos se distribuyen sobre la línea recta, cuya pendiente es la constante de pseudo - primer orden  $K'$ , la cual se obtiene mediante el método de mínimos cuadrados, incluido en el programa de la calculadora científica utilizada .

TABLA 4 - 1

Promedio de los valores de  $X_A$ ,  $-\ln(1-X_A)$  y  $T$  de cada corrida para la parte I experimental.

No. de corrida	$T$	$-\ln(1-X_A)$	$X_A$
1	243.94	1.134	0.67
2	193.81	0.882	0.57
3	152.61	0.755	0.52
4	129.33	0.615	0.45
5	109.70	0.518	0.39

FIG. 4-1  
VALORES DE  $-\ln(1-X_A)$  DE CADA CORRIDA  
VS. TIEMPO ESPACIAL CORRESPONDIENTE



Para obtener la recta que mejor se adapte a los puntos de la gráfica de la figura 4-1 se aplicó el método de mínimos cuadrados y mediante este método se calculó la constante cinética.

De acuerdo a la gráfica, ésta corresponde a una ecuación de la forma:

$$y = bx$$

Donde  $b$  es la pendiente de la recta, y es igual a la constante de pseudo - primer orden  $K'$ .

Los valores obtenidos fueron:

$$b = K' = 0.0044 \text{ s}^{-1} = 0.240 \text{ min.}^{-1}$$

coeficiente de correlación = 0.996.

PARTE 2 EXPERIMENTAL

CORRIDA # 1

Fecha: 18 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 24 °C.

Conc. de NaOH: 0.2 M

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B m <sup>3</sup> /s	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A m <sup>3</sup> /s
20	4.264	5	0.4270

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1 - X_A)$
10:20	0.150	0.001	23	23	0.1519	0.0030	0.98	3.912
10:30	0.140	0.001	23	23	0.1415	0.0030	0.97	3.506
10:40	0.145	0.001	23	24	0.1467	0.0030	0.98	3.912

RÉPLICA # 1

Fecha: 19 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 24 °C.

Conc. de NaOH: 0.2 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1 - X_A)$
10:20	0.140	0.001	23	23.5	0.1415	0.0030	0.97	3.506
10:30	0.150	0.002	23	23.5	0.1519	0.0049	0.96	3.218
10:40	0.145	0.001	23.5	23.5	0.1467	0.0030	0.98	3.912



CORRIDA # 2

Fecha: 18 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 24 °C.

Conc. de NaOH: 0.2 N

$\Delta Ht$ B	$V_0 \times 10^6$ B m <sup>3</sup> /s	$\Delta Ht$ A	$V_0 \times 10^6$ A m <sup>3</sup> /s
30	7.27	7	0.723

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1-X_A)$
11:00	0.083	0.005	23.5	23.5	0.0827	0.0097	0.88	2.120
11:10	0.080	0.002	23.5	23.5	0.0796	0.0049	0.93	2.459
11:20	0.083	0.005	23.5	23.5	0.0827	0.0097	0.88	2.120

RÉPLICA # 2

Fecha: 19 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 N .

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1-X_A)$
11:00	0.080	0.006	24	24	0.0796	0.0110	0.86	1.966
11:10	0.080	0.003	24	24.5	0.0796	0.0066	0.92	2.525
11:20	0.080	0.005	24	24.5	0.0796	0.0097	0.87	2.040

CORRIDA # 3

Fecha: 18 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M .

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A	$m^3/s$
40	10.62		9	1.072	

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$ Ai	$C \times 10^2$ Af	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:30	0.080	0.010	24	24	0.0796	0.0160	0.79	1.560
11:40	0.075	0.008	24	24.5	0.0744	0.0136	0.81	1.660
11:50	0.075	0.010	24	24.5	0.0744	0.0160	0.78	1.514

RÉPLICA # 3

Fecha: 19 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M

HORA	LABSi	LABSf	Te	Ts	$C \times 10^2$ Ai	$C \times 10^2$ Af	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:30	0.080	0.010	24	24.5	0.0796	0.0160	0.79	1.560
11:40	0.082	0.010	24.5	24.5	0.0816	0.0160	0.80	1.609
11:50	0.083	0.015	24	24.5	0.0827	0.0216	0.74	1.347

## CORRIDA N 4

Fecha: 23 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 24 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M .

	$\Delta HR_B$	$V_D \times 10^6$	$m^3/s$		$\Delta HR_A$	$V_D \times 10^6$	$m^3/s$	
	50	14.24			11	1.469		
HORA	LABS <sub>i</sub>	LABS <sub>f</sub>	T <sub>e</sub>	T <sub>s</sub>	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1-X)_A$
10:10	0.065	0.012	23	23	0.0641	0.0103	0.71	1.237
10:20	0.055	0.015	23	23.5	0.0537	0.0215	0.60	0.916
10:30	0.065	0.015	23	23.5	0.0641	0.0215	0.66	1.078

## RÉPLICA N 4

Fecha: 24 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 24 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M .

HORA	LABS <sub>i</sub>	LABS <sub>f</sub>	T <sub>e</sub>	T <sub>s</sub>	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X <sub>A</sub>	$-\ln(1-X)_A$
10:10	0.065	0.015	23.5	23.5	0.0641	0.0215	0.66	1.078
10:20	0.055	0.010	23.5	23.5	0.0537	0.0160	0.70	1.203
10:30	0.060	0.015	23.5	23.5	0.0589	0.0215	0.63	0.994

## CORRIDA # 5

Fecha: 23 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A	$m^3/s$
60	18.11		13	1.908	

HORA	LABS1	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
10:50	0.050	0.015	24.5	24.5	0.0486	0.0215	0.55	0.790
11:00	0.055	0.018	24.5	24.5	0.0537	0.0245	0.54	0.774
11:10	0.055	0.015	24.5	24.5	0.0537	0.0215	0.59	0.891

## RÉPLICA # 5

Fecha: 24 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M

HORA	LABS1	LABSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
10:50	0.055	0.015	24.5	24.5	0.0537	0.0215	0.59	0.891
11:00	0.050	0.015	24.5	24.5	0.0486	0.0215	0.55	0.790
11:10	0.050	0.015	24.5	24.5	0.0486	0.0215	0.55	0.790

## CORRIDA # 6

Fecha: 23 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M .

$\Delta HR$ B	$V_0 \times 10^6$ B	$m^3/s$	$\Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ A	$m^3/s$
70	22.18		15	2.388	

HORA	LARSi	LARSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:20	0.050	0.018	24.5	24.5	0.0486	0.0245	0.49	0.673
11:30	0.045	0.015	25	25	0.0434	0.0215	0.50	0.693
11:40	0.055	0.015	25	25	0.0537	0.0215	0.59	0.891

## RÉPLICA # 6

Fecha: 24 - Mayo - 88

Temp. Ambiente: 25 °C .

Conc. de NaOH: 0.2 M .

HORA	LARSi	LARSf	Te	Ts	$C_{Ai} \times 10^2$	$C_{Af} \times 10^2$	X A	$-\ln(1-X)$ A
11:20	0.045	0.012	24	24	0.0434	0.0183	0.57	0.843
11:30	0.050	0.015	24.5	24.5	0.0486	0.0215	0.55	0.798
11:40	0.045	0.015	24.5	24.5	0.0434	0.0215	0.50	0.693

En la Tabla 4-4 se dan los valores promediados de las conversiones experimentales y log. natural de la relación de concentraciones de violeta cristal obtenidas en cada corrida y su respectiva réplica así como el tiempo espacial correspondiente.

En la gráfica de la figura 4-3 se muestran los valores promediados de  $-\ln(1-X_A)$  de cada corrida y su réplica, contra el tiempo espacial correspondiente.

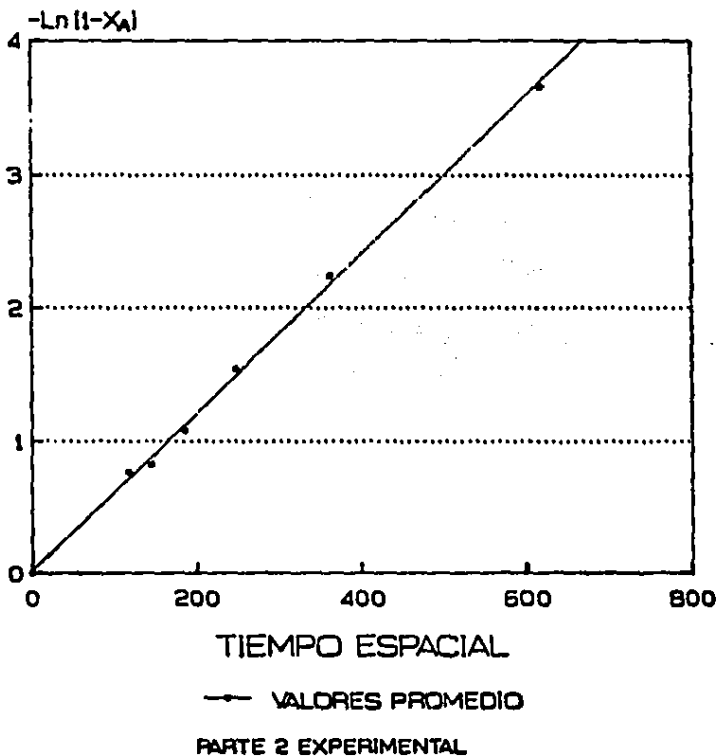
En esta gráfica se observa que los datos se distribuyen sobre una línea recta, cuya pendiente es la constante de pseudo - primer orden  $K'$ , la cual se obtiene mediante el método de mínimos cuadrados.

TABLA 4 - 4

Promedio de los valores de  $X_A$ ,  $-\ln(1-X_A)$  y  $\tau$  de cada corrida para la parte 2 experimental.

No. DE CORRIDA	$\tau$	$-\ln(1-X_A)$	$\bar{X}_A$
1	618.20	3.661	0.97
2	362.81	2.238	0.89
3	248.03	1.541	0.78
4	184.60	1.084	0.66
5	144.87	0.825	0.56
6	118.03	0.765	0.53

FIG. 4-3  
VALORES DE  $-\ln(1-X_A)$  DE CADA CORRIDA  
VS. TIEMPO ESPACIAL CORRESPONDIENTE



Para obtener la recta que mejor se adapte a los puntos de la gráfica de la figura 4-3, se aplicó el método de mínimos cuadrados y mediante este método se calculó la constante cinética.

De acuerdo a la gráfica ésta corresponde a una ecuación de la forma:

$$Y = bX$$

Donde b sería igual a la constante de pseudo - primer orden  $K'$  para esta parte 2 experimental.

Los valores obtenidos fueron :

$$b = K' = 0.0059 \text{ s}^{-1} = 0.3540 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.998$$



CAPÍTULO CINCO  
COMPARACIÓN CON LOS  
MODELOS IDEALES

## COMPARACIÓN CON LOS MODELOS IDEALES

### PARTE I EXPERIMENTAL.

En la tabla 5-1, se muestran los valores de las conversiones del modelo de flujo de pistón para cada tiempo espacial.

Dichos valores se obtuvieron por medio de la ecuación 1-2 en la que se sustituyeron los valores de tiempo espacial para cada corrida en esta parte experimental y la constante de pseudo - primer orden obtenida de los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados y cuyo valor fue de:

$$K' = 0.0044 \text{ s}^{-1} \quad (0.240 \text{ min}^{-1})$$

En la tabla 5-1A, se dan los valores de las conversiones del modelo de flujo de pistón, calculados utilizando la constante de pseudo - primer orden obtenida a partir de la referencia bibliográfica (3) y cuyo valor fue de:

$$K' = 0.0225 \text{ s}^{-1} \quad (1.35 \text{ min}^{-1})$$

En la tabla 5-1B se muestra la comparación de las conversiones experimentales con la predicha por el modelo de flujo de pistón, utilizando  $K' = 0.0044 \text{ s}^{-1}$  y en la tabla 5-1C utilizando una  $K' = 0.0225 \text{ s}^{-1}$ . En la fig. 5-1 se presentan gráficamente los valores expuestos en las tablas antes mencionadas.

TABLA 5 - 1

CONVERSIONES FRACCIONALES DEL MODELO DE FLUJO DE PISTON PARA LA PARTE I EXPERIMENTAL UTILIZANDO LA ECUACION 1-2 Y UN VALOR PARA  $K'$  DE 0.0044 s

No. DE CORRIDA	$\tau$	$X$ A
1	243.94	0.660
2	193.81	0.573
3	152.61	0.490
4	129.33	0.433
5	107.70	0.382

TABLA 5 - 1A

CONVERSIONES FRACCIONALES DEL MODELO IDEALIZADO DE FLUJO DE PISTÓN PARA LA PARTE 1 EXPERIMENTAL UTILIZANDO LA ECUACIÓN 1-2 Y UN VALOR PARA  $K'$  DE  $0.0224 \text{ s}^{-1}$

No. DE CORRIDA	$\tau$	$\frac{X}{A}$
1	243.94	0.995
2	193.81	0.987
3	152.61	0.967
4	129.33	0.945
5	109.70	0.915

TABLA 5 - 1B

COMPARACIÓN DE LAS CONVERSIONES EXPERIMENTALES CON LAS PREDICHAS POR EL MODELO DE FLUJO DE PISTÓN UTILIZANDO  $K' = 0.00445 \text{ s}^{-1}$

No. DE CORRIDA	$\tau$	$\frac{X}{A}$ 1 EXPERIMENTAL	$\frac{X}{A}$ PISTÓN
1	243.94	0.67	0.660
2	193.81	0.57	0.573
3	152.61	0.52	0.490
4	129.33	0.45	0.433
5	109.70	0.39	0.302

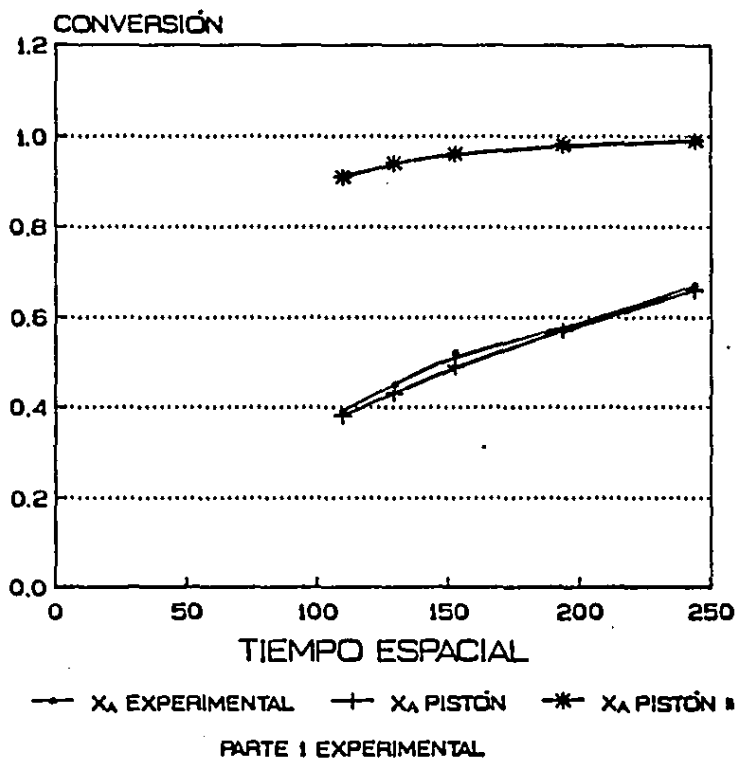
TABLA 5 - 1C

COMPARACIÓN DE LAS CONVERSIONES EXPERIMENTALES CON LAS PREDICHAS POR EL MODELO IDEALIZADO DE FLUJO DE PISTÓN UTILIZANDO  $k' = 0.0225 \text{ s}^{-1}$

No. DE CORRIDA	$\tau$	$X$	$X$
		A 1 EXPERIMENTAL	A PISTÓN *
1	243.94	0.67	0.995
2	193.81	0.57	0.987
3	152.61	0.52	0.967
4	129.33	0.45	0.945
5	109.70	0.39	0.915

\* ESTOS VALORES SON LOS CALCULADOS UTILIZANDO EL COEFICIENTE CINÉTICO REPORTADO POR HUGGINS Y CAYROL ( 3 ), CON LAS CONDICIONES DEL DISEÑO 1 EXPERIMENTAL DE NUESTRO TRABAJO .  
( para mayor detalle consultar la pag. 9 del cap. 1 )

FIG. 5-1  
 COMPARACIÓN DE  $X_A$  EXP. Y  $X_A$  PREDICHAS  
 POR EL MODELO DE FLUJO DE PISTÓN



## PARTE 2 EXPERIMENTAL

En la tabla 5-2 se muestran los valores de las conversiones del modelo de flujo de pistón para cada tiempo espacial.

Dichos valores se obtuvieron por medio de la ecuación 1-2 en la que se sustituyeron los valores de tiempo espacial para cada corrida en esta parte experimental y la constante de pseudo - primer orden obtenida de los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados y cuyo valor fue de:

$$K' = 0.0059 \text{ s}^{-1} \quad (0.3540 \text{ min}^{-1})$$

En la tabla 5-2a, se dan los valores de las conversiones del modelo de flujo de pistón, calculadas utilizando la constante de pseudo - primer orden obtenida a partir de la referencia bibliográfica (3) y cuyo valor fue de :

$$K' = 0.045 \text{ s}^{-1} \quad (2.70 \text{ min}^{-1})$$

En la tabla 5-2b se muestra la comparación de las conversiones experimentales con la predicha por el modelo de flujo de pistón, utilizando  $K' = 0.0059 \text{ s}^{-1}$ , y la tabla 5-2c muestra la comparación utilizando  $K' = 0.045 \text{ s}^{-1}$ .

En la figura 5-2 se presentan gráficamente los valores expuestos en las tablas antes mencionadas.

TABLA 5 - 2

No. DE CORRIDA	$\tau$	X A
1	618.20	0.973
2	362.81	0.882
3	248.03	0.768
4	184.60	0.663
5	144.87	0.574
6	110.03	0.502

TABLA 5 - 2A

CONVERSIONES FRACCIONALES DEL MODELO IDEALIZADO DE FLUJO DE PISTÓN PARA LA PARTE 2 EXPERIMENTAL UTILIZANDO LA ECUACION 1-2 Y UN VALOR PARA  $K'$  DE 0.045 s

No. DE CORRIDA	$\tau$	$\frac{x}{A}$
1	618.20	1.000
2	362.81	0.999
3	248.03	0.999
4	184.60	0.999
5	144.87	0.998
6	118.03	0.995

TABLA 5 - 2B

COMPARACIÓN DE LAS CONVERSIONES EXPERIMENTALES CON LAS PREDICHAS POR EL MODELO DE FLUJO DE PISTÓN UTILIZANDO  $K' = 0.0059 \text{ s}^{-1}$

No. DE CORRIDA	$\tau$	$\frac{x}{A}$ 2 EXPERIMENTAL	$\frac{x}{A}$ PISTÓN
1	618.20	0.97	0.973
2	362.81	0.89	0.882
3	248.03	0.78	0.768
4	184.60	0.66	0.663
5	144.87	0.56	0.574
6	118.03	0.53	0.502

TABLA 3 - 2C

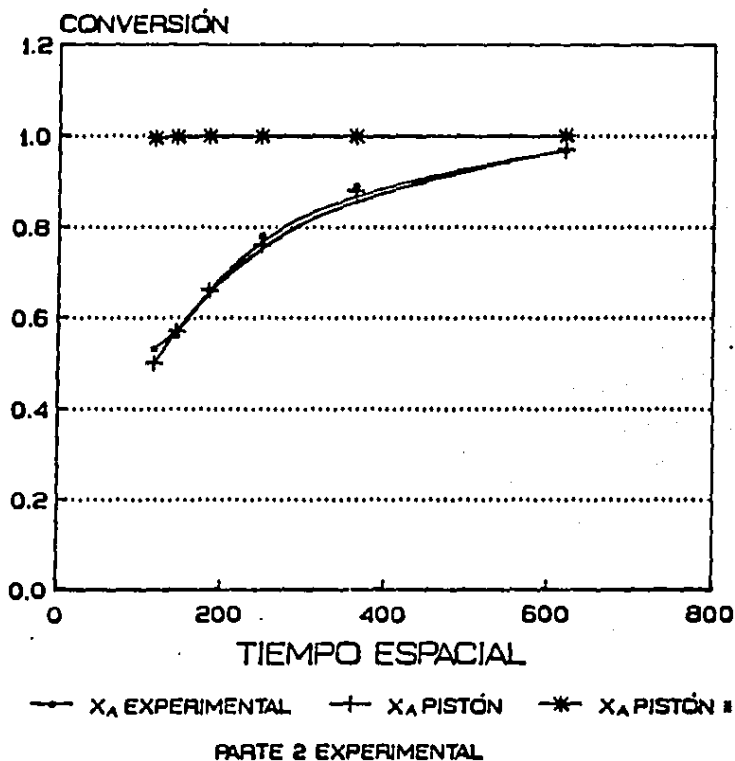
COMPARACIÓN DE LAS CONVERSIONES EXPERIMENTALES CON LAS PREDICHAS POR EL MODELO IDEALIZADO DE FLUJO DE PISTÓN UTILIZADO  $K' = 0.045. s^{-1}$

No. DE CORRIDA	T	X A 2 EXPERIMENTAL	X A PISTÓN *
1	618.20	0.97	1.000
2	362.81	0.89	0.999
3	248.03	0.70	0.999
4	184.60	0.66	0.999
5	144.87	0.56	0.998
6	118.03	0.53	0.995

\* ESTOS VALORES SON LOS CALCULADOS UTILIZANDO EL COEFICIENTE CINÉTICO REPORTADO POR HUDGINS Y CAYROL ( 3 ) CON LAS CONDICIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL DE NUESTRO TRABAJO .  
( para mayor detalle consultar la pag. 9 del cap. 1 ).



FIG. 5-2  
COMPARACIÓN DE  $X_A$  EXP. Y  $X_A$  PREDICHAS  
POR EL MODELO DE FLUJO DE PISTÓN



CAPÍTULO SEIS

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De acuerdo a lo observado en las figuras 5-1 y 5-2 se puede considerar que el reactor tubular en el que se hizo el presente trabajo tiene un comportamiento que sigue el modelo de flujo de pistón.

Con el registro de temperaturas que se hizo del flujo, antes de entrar al reactor y al salir del reactor para cada toma de muestras y en cada corrida, se puede suponer que el sistema trabajó adiabáticamente, o sea, no consumió ni liberó calor el fluido en su recorrido por el reactor.

Con lo observado en las figuras 5-1 y 5-2 sobre las conversiones obtenidas experimentales reportadas por Hudgins y Cayrol (3), (marcadas con un asterisco), se puede establecer que existe una gran diferencia que puede ser debida a que en el reporte de su trabajo no mencionan la temperatura exacta a la que se hizo el experimento, aunque señalan que fué a temperatura ambiente. Por otro lado, esto también se puede deber a los valores de flujos que manejaron en su experimento, que son muy distintos con los que se manejaron en este trabajo, así como el tipo de mezclador utilizado para los reactivos antes de entrar al reactor, que también pudiera influir en la conversión final.

Lo más interesante de este trabajo fue que, entre los 2 diseños experimentales hubo diferencias notables de conversión, a pesar de que se trabajó con la misma relación molar aunque diferente relación de flujos y diferente concentración de reactivo, por lo que, en teoría no deberían haber existido diferencias notables en las conversiones finales para un mismo tiempo de residencia.

Como se registró la temperatura ambiente para cada corrida y su réplica y en cada diseño experimental, se buscó una explicación a lo expuesto anteriormente, por medio de la diferencia de temperaturas a las que se realizaron los diseños experimentales por medio de la ecuación de Arrhenius.

La tabla 6-1 muestra los valores de conversión experimental y tiempo espacial así como la temperatura que se registró para cada corrida en la parte 1 experimental.

La tabla 6-2 muestra los valores de conversión experimental y tiempo espacial así como la temperatura que se registró para cada corrida en la parte 2 experimental.

En la figura 6-1 se presentan gráficamente los valores de las tablas 6-1 y 6-2.

La tabla 6-3 muestra los valores de conversión calculados para cada diseño experimental a un mismo tiempo espacial, dichos valores se obtuvieron con la ecuación 1-2 para la parte 1 experimental y para la parte 2 experimental. La figura 6-2 muestra gráficamente estos valores.

TABLA 6 - 1

(Valores de conversión experimental y su tiempo espacial correspondiente así como la temperatura ambiente que se registró en cada corrida para la parte 1 experimental).

No. de Corrida	T	$\bar{X}$ A	Temp. Ambiente (°C)
1	243.94	0.67	18
2	193.81	0.57	16.7
3	152.61	0.52	18
4	129.33	0.45	18
5	109.70	0.39	19.5

TABLA 6 - 2

(Valores de conversión experimental y su tiempo espacial correspondiente así como la temperatura ambiente que se registró en cada corrida para la parte 2 experimental).

No. de Corrida	T	$\bar{X}$ A	Temp. Ambiente (°C)
1	618.20	0.97	24
2	362.81	0.89	24.5
3	248.03	0.78	25
4	184.60	0.66	24
5	144.87	0.56	25
6	118.03	0.53	25

FIG. 6-1  
 CONVERSIONES EXP. Y TEMPERATURA  
 REGISTRADA EN CADA CORRIDA

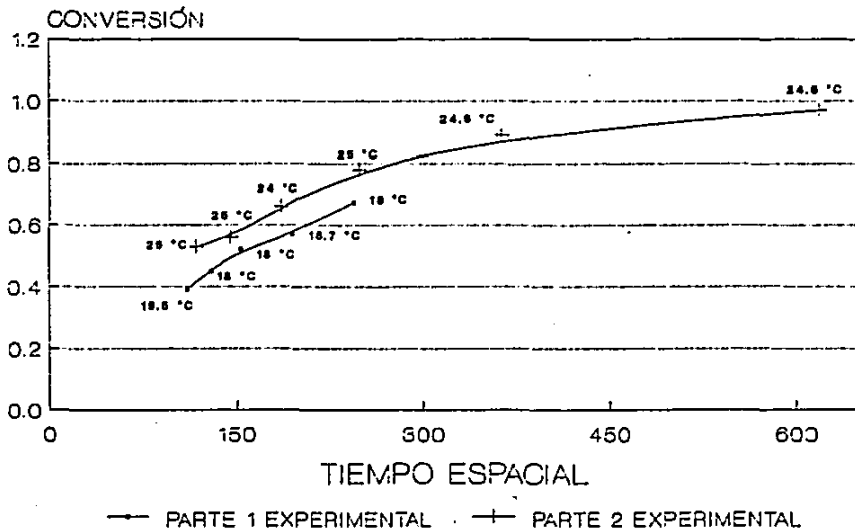
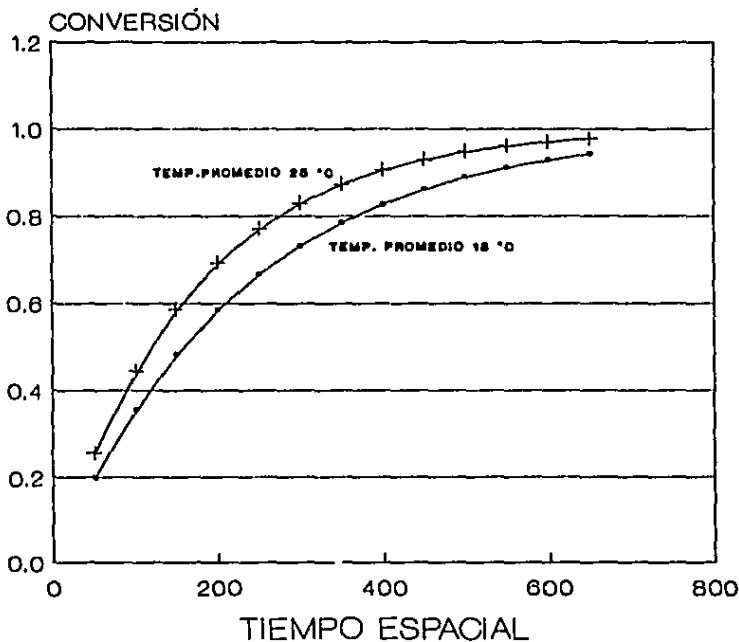


TABLA 6 - 3

Valores de conversión calculados a partir de la ecuación del modelo de flujo de pistón para un mismo tiempo espacial en los 2 diseños experimentales.

T	X nº calculada	X nº calculada
50	0.197	0.255
100	0.355	0.445
150	0.483	0.587
200	0.585	0.692
250	0.667	0.771
300	0.732	0.829
350	0.785	0.873
400	0.827	0.905
450	0.861	0.929
500	0.889	0.947
550	0.911	0.961
600	0.928	0.970
650	0.942	0.978

**FIG. 6-2**  
**VALORES DE  $X_A$  CALCULADOS PARA**  
**UN MISMO TIEMPO ESPACIAL**



—•— PARTE 1 EXP.    —+— PARTE 2 EXP.

PARTE 1 EXPERIMENTAL  $K' = .0044 \text{ s}^{-1}$   
 PARTE 2 EXPERIMENTAL  $K' = .0059 \text{ s}^{-1}$

### CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo uno sobre la reacción de pseudo - primer orden.

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{k C_A}{C_{A_0}} = -K' C_A$$

donde  $K' = \frac{k}{C_{A_0}}$

Para la parte 1 experimental la  $K'$  calculada fue de:

$$K'_1 = 0.0044 \text{ s}^{-1}$$

Y como la conc. de NaOH =  $1.0 \text{ E } 2 \text{ mol/m}^3$  (0.1 M)

$$K'_1 = (k_1) (\text{Conc. de NaOH})$$

Por lo tanto

$$k_1 = \frac{K'_1}{\text{Conc. de NaOH}} = (0.0044 \text{ seg}^{-1}) / (1.0 \text{ E } 2 \text{ mol/m}^3)$$

$$k_1 = 4.4 \text{ E } - 5 \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$

Con una temperatura ambiente promedio para la parte uno experimental de  $18^\circ\text{C} = 291.15^\circ\text{K}$ .

Para la parte 2 experimental la  $K'$  calculada fue de:

$$K'_2 = 0.0059 \text{ seg}^{-1}$$



Y como la Conc. de NaOH =  $2.0 \text{ E } 2 \text{ mol/m}^3$ , (  $0.2 \text{ M}$  )

$$K'_2 = ( k_2 ) ( \text{Conc. de NaOH} )$$

Por lo tanto :

$$k_2 = K'_2 / \text{Conc. de NaOH} = ( 0.0059 \text{ s}^{-1} ) / ( 2.0 \text{ E } 2 \text{ mol/m}^3 )$$

$$k_2 = 2.95 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$$

Con una temperatura ambiente promedio para la parte 2 experimental de  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$  .

## APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Se aplicó la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación de esta reacción y definir si las diferencias encontradas para los 2 diseños experimentales tienen explicación en la diferencia de temperatura que existió entre cada diseño experimental, que pudiera haber afectado la velocidad de reacción.

A partir de la ecuación 1-5 para cada diseño experimental se encontró:

$$k_1 = A e^{-E_a/RT_1} \quad \text{donde } T_1 = 291.15 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ y } k_1 = 4.4 \text{ E-5 m}^3/\text{mol.s}$$

$$k_2 = A e^{-E_a/RT_2} \quad \text{donde } T_2 = 298.15 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ y } k_2 = 2.95 \text{ E-5 m}^3/\text{mol.s}$$

Para las 2 ecuaciones la constante de los gases

$$R = 8.314 \text{ Julios / mol } ^\circ\text{K}$$

De la referencia bibliográfica (9) se obtiene para una misma reacción elemental:

$$E_a = \frac{R \ln (k_2 / k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$E_a = \frac{8.314 \ln (2.95 \text{ E-5} / 4.4 \text{ E-5})}{0.00343 - 0.00335}$$

$$E_a = -41,590.75 \text{ Julios / mol}$$

Como se puede apreciar el valor de Energía de Activación para esta reacción aplicando las temperaturas observadas da un valor negativo por lo

que de acuerdo a la teoría vista en el capítulo uno, no se puede considerar que las diferencias de conversión obtenidas entre los 2 diseños experimentales sean debidas a la temperatura ambiente a la que se realizaron las corridas.

Tampoco se puede considerar que esas diferencias sean debidas a la concentración del reactivo hidróxido de sodio, puesto que el valor de  $K'$  de la parte dos experimental tendría que ser por lo menos el doble del valor de  $K'$  de la parte uno experimental, por tener el doble de concentración el reactivo hidróxido de sodio en la parte dos experimental. o sea:

$$\text{como } K' = 0.0044 \text{ s}^{-1}$$

$$K' \text{ debería ser igual a } 0.0088 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Pero el valor obtenido de } K' \text{ fue de } 0.0059 \text{ s}^{-1}$$

Por lo que de acuerdo a los expuesto anteriormente, se tendrá que buscar otra explicación para esas diferencias como pudiera ser el mezclado de los reactivos antes de entrar al reactor, el cambio de concentración de los reactivos debido a los carbonatos y  $\text{CO}_2$  disueltos en el agua con que se prepararon los reactivos o a la humedad del medio ambiente al hacer las corridas experimentales, etc.

Si quiere para trabajos posteriores sobre este tema se controlen parámetros como : temperatura a la que ocurre la reacción, calidad del agua con la que se preparan los reactivos, control exacto de las concentraciones de reactivos, sellado hermético de los tanques que contengan a los reactivos para que no entren en contacto con el aire del medio ambiente, medición de la humedad relativa al momento de hacer las corridas y un estudio más detallado acerca de los mezcladores, pudiendose ampliar este estudio utilizando otros volúmenes para el mezclador, u otro tipo de mezclado.

## RESUMEN

## RESUMEN

Resumiendo en forma breve , el trabajo constó de 2 Diseños experimentales para la reacción hidróxido de sodio , violeta cristal , en un reactor tubular de flujo de pistón, acomodado helicoidalmente, en posición horizontal.

Los reactivos se impulsaron por medio de bombas , hacia el mezclador.

Entre los diseños experimentales sólo cambió la concentración del hidróxido de sodio y la relación de flujos, manteniéndose constante la relación molar.

Se realizaron 5 y 6 corridas , con sus réplicas , para la parte 1 experimental y la parte 2 experimental, respectivamente . En cada corrida cambiaron los flujos, pero la relación de flujos entre los reactivos se mantuvo constante para cada diseño experimental.

Se midió la absorbancia del violeta cristal a la entrada y a la salida del reactor para determinar su concentración y así calcular la conversión para cada corrida , por la característica del violeta cristal de perder el color conforme avanza la reacción . Se midió la absorbancia por medio de un espectrofotómetro visible .

Se registraron las temperaturas a las que se realizaron las corridas para encontrar su posible influencia en la velocidad de reacción.

Mediante los resultados experimentales de conversión se calculó la constante cinética de pseudo - primer orden , utilizando el método de mínimos cuadrados (incluido en el sistema de la calculadora científica utilizada) , para cada diseño experimental. Con esos mismos resultados se encontró la ecuación de correlación del modelo de flujo de pistón , y se compararon los valores experimentales con los correlacionados encontrándose una gran similitud entre esos valores.

Se compararon los resultados experimentales con los predichos en la bibliografía (3) encontrándose una gran diferencia.

Se encontró una diferencia notable entre las conversiones obtenidas de los diseños experimentales, y se trató de encontrar su explicación, ya que, de acuerdo a la teoría no deberían haber sido notables las diferencias, por conservar la misma relación molar.

Se demostró, mediante la ecuación de Arrhenius, que las diferencias encontradas no se debían a la diferencia de temperatura en que se hicieron las corridas de los diseños experimentales.

Se demostró, mediante la obtención de las constantes cinéticas de reacción, que las diferencias encontradas no se debían a la diferencia de concentración del hidróxido de sodio en cada diseño experimental.

Se presupone sean debidas al mezclado de los reactivos antes de entrar al reactor por la diferencia de flujos que existió entre los 2 diseños experimentales y se recomienda para estudios posteriores analizar esta suposición, experimentalmente , o encontrar cuál es la verdadera explicación a dichas diferencias .

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

- 1.- La reacción entre el violeta cristal e hidróxido de sodio, en exceso, tiene una ecuación cinética de pseudo - primer orden.
- 2.- El reactor tiene un comportamiento que sigue el modelo de flujo de pistón.
- 3.- Los valores de conversión y los valores de las constantes cinéticas de pseudo - primer orden, no son parecidos con los predichos por la bibliografía (3).
- 4.- Las diferencias de conversión observadas entre los diseños experimentales no son debidas a la temperatura a la que se realizaron las corridas, ni a la diferencia de concentración del hidróxido de sodio en cada diseño experimental.
- 5.- Se presupone que esas diferencias sean debidas al mezclado de los reactivos en el mezclador antes de entrar al reactor por la diferente relación de flujos que existió entre los 2 diseños experimentales.

Se sugiere se amplíe este trabajo haciendo un estudio más detallado acerca del mezclador, pudiéndose utilizar mezcladores de diferentes volúmenes para un mismo valor de flujos o utilizando otro tipo de mezclado, pero también controlando otros parámetros importantes y que pueden alterar el curso de la reacción, como serían:

- Temperatura a la que ocurre la reacción.
- Calidad del agua con la que se preparan los reactivos (desaerada, desmineralizada o hervida, etc).
- Control exacto de las concentraciones de los reactivos antes de iniciar una corrida.
- Sellado hermético de los tanques que contengan a los reactivos para evitar el contacto de los mismos con el aire y el medio ambiente.
- Medición de la humedad relativa al momento de hacer las corridas, y preparar los reactivos, etc.



**BIBLIOGRAFÍA**

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Coello A. Thelma Patricia . "Construcción y Análisis de un Reactor Tubular ." TESIS ; U.A.G. , inédita .
- 2.- Corsaro Gerald . "A Colorimetric Chemical Kinetics Experiment ." Journal of Chemical Education Volumen 41 , Número 1 , Enero 1964
- 3.- Hudgins Robert and Cayrol Bertrand . "A Simple Tubular Reactor Experiment" Chemical Engineering Education , Winter 1981
- 4.- Levenspiel Octave . "Ingeniería de las Reacciones Químicas " . 2ª ed. Reverté 1981
- 5.- Maron H. Samuel y Prutton F. Carl . "Fundamentos de Fisicoquímica." 13ª ed. Limusa , 1982
- 5.- Mendez Pino Linda . "Estudio de una Reacción de Pseudo-Primer Orden en un Reactor Tubular en Espiral ." TESIS ; U.A.G. , 1984
- 7.- Morrison T. Robert y Boyd Neilson R. . "Química Orgánica ." 1ª ed. Fondo Educativo Interamericano , 1973
- 8.- Parra Urrea Elsa Fabiola . "Análisis del Comportamiento de un Reactor Tubular Longitudinal , Mediante una Reacción de Pseudo-Primer Orden." TESIS ; U.A.G. , 1985
- 9.- Perry Robert y Chilton Cecil . "Biblioteca del Ingeniero Químico." 5ª ed. (tomo 2 y 5) McGraw-Hill , 1986
- 10.- Vázquez Olvera M. A. . "Análisis de un Reactor Tubular ." IV Seminario de Ingeniería Química Celaya Guanajuato , 1983

APÉNDICE I

CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO  
VISIBLE

## CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO VISIBLE

I-A.- Primeramente se encontró, por medio del espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch and Lomb, el rango de longitud de onda máxima del violeta cristal, el cual se verificó, haciendo una gráfica (Fig. I-1) de absorbancia de la solución de violeta cristal, contra longitud de onda, medida en el espectrofotómetro. Estos datos se muestran en la tabla I-1.

Se observó que la longitud de onda máxima del violeta cristal fue de 590 nm, por lo que las medidas de absorbancia de las muestras en la parte experimental se leyeron a esta longitud de onda.

TABLA I - 1

Absorbancia de la solución de violeta cristal a diferentes longitudes de onda.

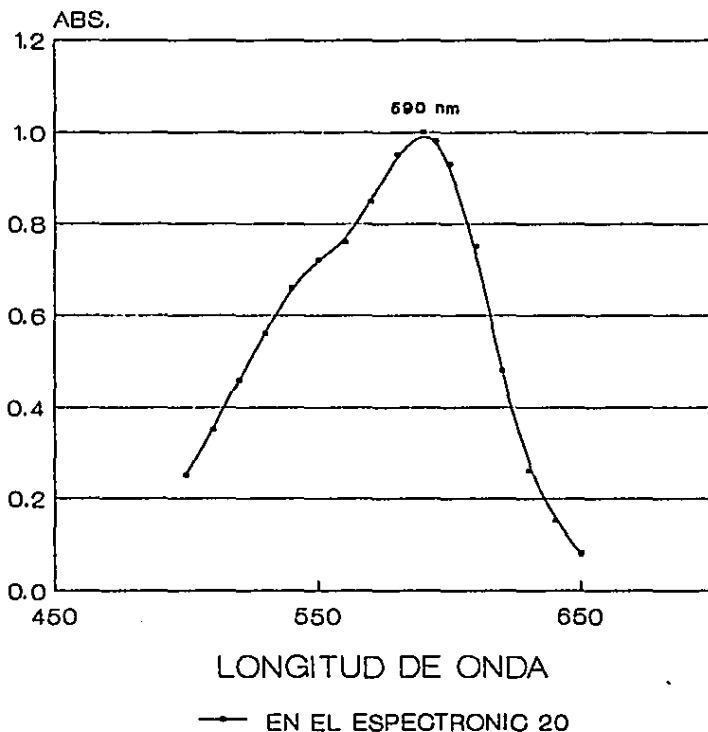
(nm)	ABS
500	0.250
510	0.350
520	0.460
530	0.560
540	0.660
550	0.720
560	0.760
570	0.850
580	0.950
590	1.000
595	0.980
600	0.950
610	0.750
620	0.480
630	0.260
640	0.150
650	0.000

I-B.- Calibración del Spectronic 20 para la curva de concentraciones contra absorbancia.

Para encontrar la curva de concentraciones se utilizaron 2 celdas, en una se ponía el estándar y en la otra el blanco ( que era agua de la utilizada para preparar las diluciones ).

La solución patrón de violeta cristal se preparó agregando 0.0041 g. de violeta cristal a un matraz atorado de 1.0 E-3 M<sup>3</sup> ( 1 Lt. ), se atoró con agua a un litro y se mezcló.

**FIG. I-1**  
**ABSORBANCIA DEL VIOLETA CRISTAL**  
**A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA**



De esa solución se prepararon estándares de :

1.0 E-6 , 2.0 E-6 , 3.0 E-6 , 4.0 E-6 , 5.0 E-6 , 1.0 E-5, 2.0 E-5, 3.0 E-5, 4.0 E-5, 5.0 E-5, 6.0 E-5, 7.0 E-5, 8.0 E-5, 9.0 E-5, 1.0 E-4, m<sub>3</sub> (1,2,3,4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ml.), respectivamente, los cuales se ataron a 1.0 E-4 m<sub>3</sub> (100 ml.).

Se midió la absorbancia de cada dilución , utilizando siempre la celda del estándar y detando la celda que contenía el agua como blanco , la cual después de cada lectura de muestra , se introducía al Spectronic 20 y se ajustaba a cero la lectura de absorbancia.

Se realizó la gráfica de absorbancia contra concentración ( Fig. I-2 ) de acuerdo a los datos obtenidos, mostrados en la tabla I-2 .

TABLA I-2

Solución Patrón (ml)	ml. de agua utilizados para atar a 100 ml.	Absorbancia	Concentración X 10 <sup>2</sup> [ Mol / m <sub>3</sub> ]
1	74	0.005	0.01
2	98	0.015	0.02
3	97	0.025	0.03
4	76	0.032	0.04
5	93	0.042	0.05
10	90	0.092	0.10
20	80	0.195	0.20
30	70	0.292	0.30
40	60	0.410	0.40
50	50	0.490	0.50
60	40	0.595	0.60
70	30	0.692	0.70
80	20	0.780	0.80
90	10	0.860	0.90
100	0	0.960	1.00

De acuerdo a lo observado en la gráfica de la figura I-2 los datos de absorbancia  $\leq 0.032$  se ajustaron a una ecuación de la forma:

$$Y = a ( X )^b$$

Donde Y = concentración y X = absorbancia.

Aplicando logaritmos se obtiene :

$$\ln Y = \ln a + b \ln ( X )$$

Mediante el método de mínimos cuadrados se obtiene :

$$a = 0.452$$

$$b = 0.725$$

$$\text{Correlación} = 0.994$$

Por lo tanto la ecuación original quedó como:

$$C_A = [ 0.452 (\text{L/MS})^{0.725} ] \times 10^{-2} \quad [\text{mol/m}^3] \quad (1-1)$$

Para valores de  $\text{MS} \leq 0.032$

La otra parte de la gráfica se ajustó a una ecuación del tipo:

$$Y = a + b X$$

que es la ecuación de una recta.

Mediante el método de mínimos cuadrados se obtiene que:

$$a = -0.003$$

$$b = 1.0327$$

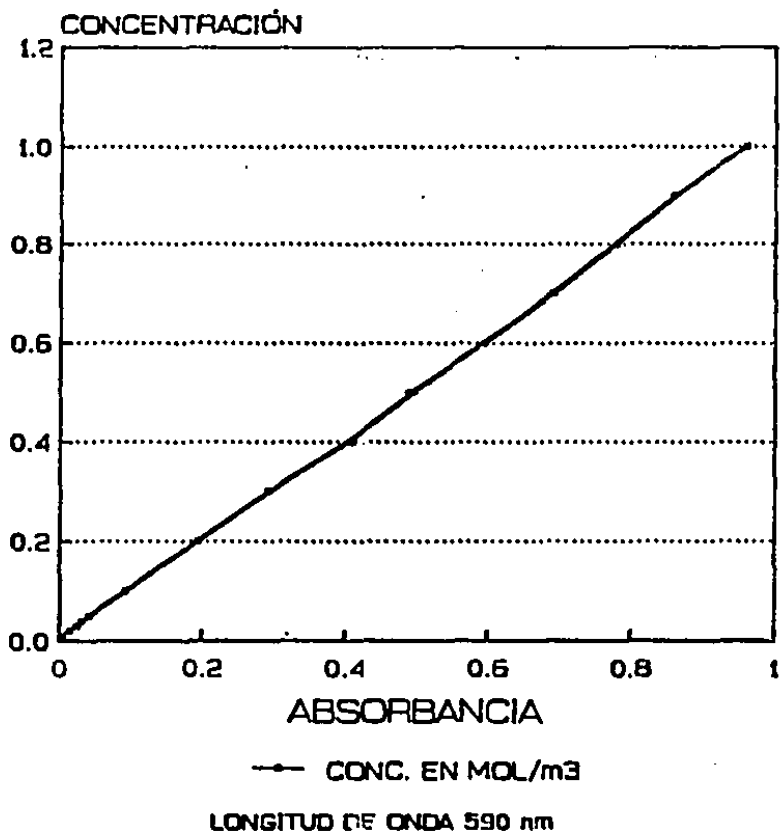
$$\text{Correlación} = 0.999$$

Por lo tanto la ecuación queda como:

$$C_A = [ -0.003 + 1.0327 (\text{L/MS}) ] \times 10^{-2} \quad [\text{mol/m}^3] \quad (1-2)$$

Para valores de  $\text{MS} > 0.032$

FIG. 1-2  
DATOS DE ABSORBANCIA A DIFERENTES  
CONCENTRACIONES DE VIOLETA CRISTAL





APÉNDICE II

CALIBRACIÓN DE LOS ROTÁMETROS

## CALIBRACIÓN DE LOS ROTÁMETROS

Una vez armado el equipo se procedió a calibrar los rotámetros que se utilizaron para medir el flujo que llegaba al mezclador, de cada uno de los reactivos.

Este aparato llamado rotámetro consta de un tubo de vidrio que tiene una escala marcada del 1 al 100 y lleva dentro un flotador que se levanta por la acción del flujo y que se mantiene en un nivel, si se mantiene constante el flujo. El flujo penetra por el extremo inferior y sale por el superior.

La calibración, para los 2 rotámetros, se hizo de la siguiente forma:

- Primero se abrió la válvula, permitiendo el paso de agua hasta mantener el flotador en una lectura determinada (comenzando por lecturas bajas), se esperó hasta alcanzar el estado estacionario.
- Se tomó la lectura que marcaba el flotador (tomando la lectura a la mitad del flotador) y se hizo la medición del agua recolectada durante 30 s y se calculó el flujo en  $m^3/s$ .
- Se cambió la lectura en el rotámetro y se esperó a obtener el estado estacionario, esto se logró regulando el flujo mediante las válvulas correspondientes, y se procedió a hacer la medición igual que en el paso anterior, esto se hizo 11 veces para cada rotámetro.
- Tomando los datos de lectura en el rotámetro y flujo en  $m^3/s$  se hicieron sus respectivas gráficas de lectura vs. flujo en  $m^3/s$  y se encontró que ambas gráficas correspondían a una ecuación del tipo:

$$Y = b (X)^m \quad (II-1)$$

donde  $Y$  = flujo en  $m^3/s$     y     $X$  = lectura en el rotámetro

Aplicando logaritmo natural se obtuvo:

$$\ln Y = \ln b + m \ln (X) \quad (II-2)$$

que es la ecuación de una recta.

Mediante los logaritmos naturales de los datos encontrados se obtuvieron los valores de  $b$  y  $m$ , para encontrar la ecuación que dé el flujo a cualquier lectura, para cada rotámetro.

## II-A .- CALIBRACIÓN DEL ROTÁMETRO PARA EL VIOLETA CRISTAL.

Los valores obtenidos se muestran en la tabla II-1 y son representados en la gráfica de la fig. II-1.

TABLA II-1

$\Delta HR$ A	$\ln \Delta HR$ A	$V_0 \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) A	$-\ln V_0$ A
5	1.609	0.366	14.82
7	1.945	0.766	14.08
10	2.302	1.500	13.55
15	2.564	2.030	13.10
15	2.708	2.630	12.92
20	2.995	3.830	12.47
25	3.218	5.660	12.08
30	3.401	7.160	11.84
35	3.555	8.830	11.63
40	3.688	10.500	11.46
45	3.806	12.160	11.31

Aplicando la ecuación II-7 y mediante el método de mínimos cuadrados, se obtiene:

$$\ln b = -17.188 \text{ por lo tanto } b = 3.430 \times 10^{-8}$$

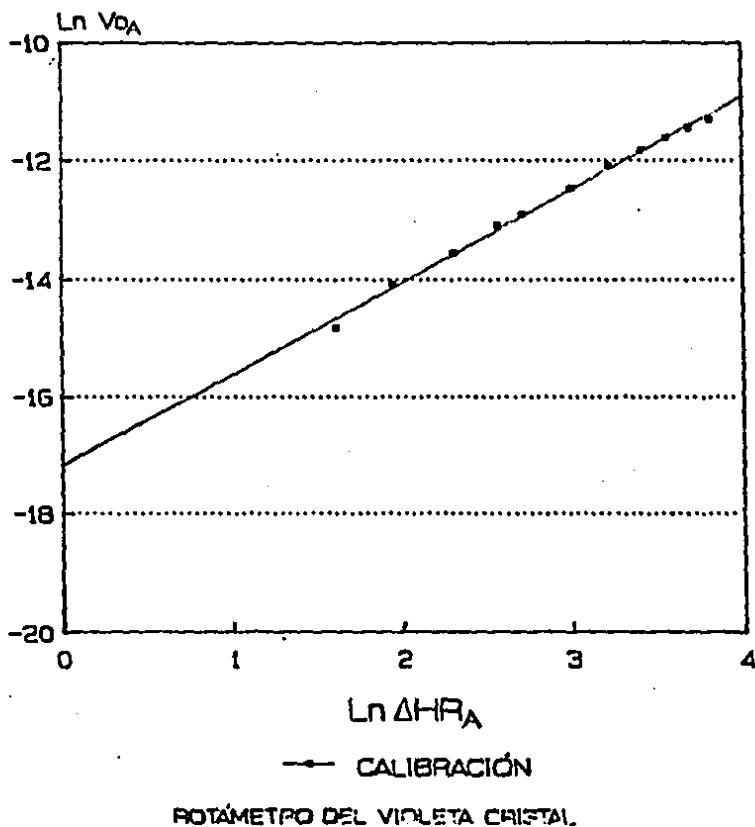
$$a = 1.5669$$

$$\text{correlación} = 0.998$$

Por lo tanto, la ecuación original II-1 queda como:

$$V_0 = 3.430 \times 10^{-8} (\Delta HR)^{1.5669} \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (\text{II-3})$$

FIG. II-1  
GRÁFICA DE  $\ln \Delta H R_A$  VS.  $\ln V_{0A}$



II-B .- CALIBRACIÓN DEL ROTÁMETRO PARA EL HIDRÓXIDO DE SODIO.

Los valores obtenidos, se muestran en la tabla II-2 y son representados en la grafica de la fig. II-2.

TABLA II-2

$\Delta HR$ B	$\ln \Delta HR$ B	$V_0 \times 10^4$ B (mS/s)	$-\ln V_0$ B
19	2.944	3.83	12.47
30	3.401	7.50	11.80
35	3.555	9.00	11.61
45	3.806	12.33	11.30
50	3.912	14.33	11.15
55	4.007	15.83	11.05
60	4.094	18.33	10.90
65	4.174	20.00	10.81
70	4.248	22.00	10.72
75	4.317	23.66	10.65
80	4.382	26.00	10.55

Aplicando la ecuación II-2 y mediante el método de mínimos cuadrados se obtiene:

$$\ln b = -16.309 \text{ por lo tanto } b = 8.262 \times 10^{-8}$$

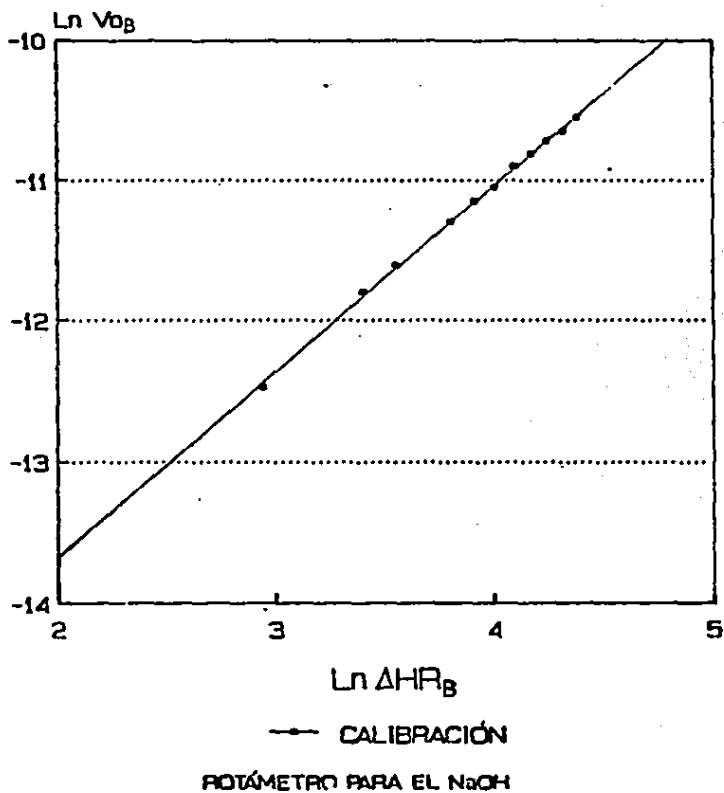
$$a = 1.3165$$

$$\text{Correlación} = 0.999$$

Por lo tanto la ecuación original II-1 queda como:

$$V_0 = 8.262 \times 10^{-8} (\Delta HR)^{1.3165} \text{ [mS/s]} \quad (\text{II-4})$$

FIG. II-2  
GRÁFICA DE  $\ln \Delta HR_B$  VS.  $\ln V_{0B}$



APÉNDICE III

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE I

## DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE I

Para esta parte experimental la rutina de trabajo fue la siguiente:

- 1.- Se prepararon los reactivos cada día que se iban a realizar las corridas experimentales, de la siguiente forma:
  - Para el violeta cristal.- Se llenó con agua el tanque de 0.02 m<sup>3</sup> completamente y se le añadió la cantidad necesaria de violeta cristal, de tal manera que diera una lectura de 0.85 de absorbancia en el Spectronic 20, lo que da una concentración aproximada de  $0.9 \times 10^{-5}$  moles/l (  $0.9 \times 10^{-5}$  M ).
  - Para el Hidróxido de sodio.- Se agregaron 0.160 m<sup>3</sup> de agua al tanque de 0.2 m<sup>3</sup> y mediante la relación de molaridad, se calculó el peso en gramos que se debía agregar de NaOH, para hacer la solución 0.1 M.

$$M = \frac{g}{(PM)(L)} \quad (III-1)$$

Donde PM es el peso molecular que para el NaOH es de 40 . Respejtando los gramos, la ecuación queda:

$$g = (M)(PM)(L) = (0.1)(40)(1.60) = 640 \text{ g de NaOH}$$

Por lo tanto, al tanque se le debían agregar 640 g de NaOH para hacer la solución 0.1 M.

Esto se comprobó haciendo la titulación de la solución con HCl 0.1 N utilizando fenofaleína al 1% como indicador y aplicando la relación:

$$M_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \quad (III-2)$$

donde V es el volumen gastado de NaOH para neutralizar la solución de HCl.

La titulación se hizo con una bureta graduada de  $2.5 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup> (25 ml.) donde se colocó la solución de NaOH y un vaso de precipitado donde se colocó la solución de HCl 0.1 M a la cual se le agregó 4 gotas de fenofaleína al 1%.

- 2.- Después de preparados los reactivos se procedió a lograr el estado estacionario del sistema abriendo las válvulas de paso para cada reactivo y bombeándolos hacia el reactor . Se controló el flujo al valor programado para cada corrida, con los rotímetros.



- 3.- Una vez alcanzado el estado estacionario del sistema, se comenzaba a tomar lecturas de absorbancia a la entrada y a la salida del reactor, tratando de hacer la lectura lo más rápido posible después de retirada la muestra, pues la reacción continúa efectuándose. Entre cada toma de muestra se dejaron pasar 10 minutos para garantizar el estado estacionario del sistema. Se tomaron 3 pares de muestras para cada corrida, así mismo se registró la lectura de la temperatura del fluido, al entrar al reactor y al salir del reactor, así como la temperatura ambiente al momento de hacer la corrida.
- 4.- Se cambiaba de flujos y se repetían los pasos 2 y 3 para cada corrida y su respectiva réplica. Se hicieron 5 corridas diferentes.

APÉNDICE IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE 2

## DESARROLLO EXPERIMENTAL PARTE 2

Para esta parte experimental, la rutina de trabajo fue la siguiente :

- 1.- Se prepararon los reactivos cada día que se iban a realizar las corridas experimentales , de la siguiente forma :

-- Para el violeta cristal .- éste se preparó exactamente de la misma manera como se describe en el apéndice III .

- Para el hidróxido de sodio .- se agregaron 0.160 m<sup>3</sup> de agua al tanque de 0.2 m<sup>3</sup> y, mediante la ecuación III-1, se calcularon los gramos de NaOH necesarios para hacer la solución 0.2 M , la cual quedó de la siguiente forma :

$$g \text{ de NaOH} = ( M ) ( PM ) ( Lt ) = ( 0.2 ) ( 40 ) ( 160 )$$

$$g \text{ de NaOH} = 1,280$$

por lo tanto, al tanque se le debían agregar 1,280 g de NaOH para hacer la solución 0.2 M .

Esto se comprobó haciendo la titulación de la solución, de la misma manera que en el apéndice III .

- 2.- Se procedió a lograr el estado estacionario del sistema abriendo las válvulas de paso y controlando el flujo con los rotámetros, al valor deseado para esa corrida .

Para los siguientes pasos se siguió el mismo procedimiento descrito en el apéndice III , con la excepción de que, para esta parte experimental fueron 6 corridas, con sus respectivas réplicas .