



LABORATORIO DE REACTORES QUÍMICOS

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

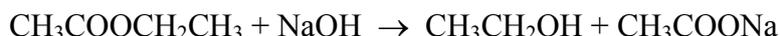
ÍNDICE DE PRÁCTICAS

1. Cinética de la saponificación del acetato de etilo.....	3
2. Reacción heterogénea sólido-líquido.....	7
3. Reacción de pseudo-primer orden.....	11
4. Simulación hidráulica de reacciones múltiples.....	15
5. Estudio cinético y estequiométrico de una reacción en un sistema adiabático.....	23
6. Modelización y análisis de un reactor de mezcla completa en estado estacionario y no estacionario.....	29
7. Operación de un reactor tubular.....	35
8. Distribución de tiempos de residencia en columnas de relleno.....	38

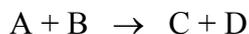
1. REACCIÓN DE SAPONIFICACIÓN DEL ACETATO DE ETILO

1.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La reacción de saponificación de acetato de etilo con NaOH



puede considerarse como irreversible de segundo orden del tipo:



siendo su velocidad de reacción representada dada por la expresión:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (1)$$

Si las concentraciones de ambos reactantes son iguales, es decir, $C_A=C_B=C$, separando variables e integrando se obtiene:

$$\frac{C_0}{C} - 1 = kC_0 t \quad (2)$$

en donde C_0 es la concentración inicial de reactante y k la constante cinética.

A medida que progresa la reacción química, el consumo de iones OH^- y la generación de iones CH_3COO^- provoca que la conductividad de la mezcla reaccionante vaya disminuyendo progresivamente con el tiempo. Esto va a permitir seguir el curso de la reacción por variación de la conductividad de la disolución con el tiempo.

Se considera que la conductividad es proporcional a la concentración de iones OH^- :

$$C_0 = a + b\chi_0 \quad C_t = a + b\chi_t \quad C_\infty = a + b\chi_\infty \quad (3)$$

en donde C_0 , C_t y C_∞ son las concentraciones del ion OH^- a los tiempos 0, t e ∞ , respectivamente, y χ_0 , χ_t y χ_∞ las conductividades a los correspondientes tiempos.

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de esta práctica es la determinación del orden de reacción y de la constante cinética, para la reacción de saponificación del acetato de etilo, mediante un método integral y diferencial, operando en un reactor discontinuo isotérmico.

3. MATERIAL NECESARIO

Material:

- Conductímetro, soporte y pinzas
- Agitador magnético y barra agitadora
- Vidrio de reloj
- Embudo, espátula
- 2 matraces aforados de 100 ml y 3 de 250 ml
- 2 pipetas graduadas de 10 ml y pera

- Soporte, pinzas
- 3 vasos de precipitados de 100 ml
- 1 probeta de 100ml
- Cronómetro

Reactivos:

- NaOH
- Acetato de etilo
- Acético glacial
- Etanol

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparar las siguientes disoluciones: 0,1 M de acetato de etilo, 0,1 M de NaOH, 0,25 M de etanol y 0,25 M de ácido acético. Aunque la concentración exacta de las disoluciones de sosa y ácido acético sólo puede conocerse por valoración, las disoluciones se prepararán suponiendo válida las características físico-químicas indicadas en la etiqueta del frasco de reactivos. Previamente a la realización del experimento ha de calibrarse el conductivímetro.

Se toman 20 ml de la disolución de acetato de etilo y se diluyen por adición de 80 ml de agua. Paralelamente se toman 20 ml de disolución de NaOH y se diluyen también con 80 ml de agua. Se mezclan ambas disoluciones ($t=0$) con agitación constante y se toman medidas de la conductividad de la mezcla reaccionante a intervalos de 30 s durante los primeros 3 min, cada minuto hasta que han transcurrido 10 min y cada 2 min hasta la finalización del experimento. En el momento de la mezcla, cuando se considere que aquella es homogénea, se anotará el valor de la conductividad que será la correspondiente al tiempo 0, (χ_0). Una vez transcurridos 60-70 min se dará por finalizada la toma de medidas. Tras un tiempo suficientemente largo (24 h), se determinará la conductividad, considerando este valor como χ_∞ . Considérese que la temperatura de reacción permanece constante.

Medida de la conductividad a tiempo cero

Puesto que la mezcla de las disoluciones de los reactantes requiere un cierto tiempo (tiempo de mezcla), el valor que anteriormente se ha leído cuando la conductividad se estabiliza no corresponde estrictamente a χ_0 . Una alternativa más precisa, considerando que la conductividad se debe principalmente a la sosa, es determinar la correspondiente a una disolución de sosa de la misma concentración que la de la mezcla reaccionante inicial.

Para ello se pipetea 10 ml de la disolución de NaOH 0,1 M y se diluyen con agua hasta 100 ml y se mide su conductividad (χ_0).

Medida de la conductividad a tiempo infinito

Para la obtención de χ_{∞} , puede emplearse el siguiente procedimiento: Puesto que la reacción es irreversible y los reactantes están en proporciones estequiométricas, a $t=\infty$ sólo existirán los productos de la reacción: etanol y acetato sódico. Por ello, para determinar χ_{∞} se mezclarán etanol, ácido acético e hidróxido sódico en cantidades tales que sus concentraciones sean las que corresponderían a la mezcla reaccionante a $t= \infty$.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- a) Deducir la ecuación que relaciona la conductividad con el tiempo. Explicar detalladamente los pasos a seguir y determinar la constante cinética de la reacción objeto de estudio empleando el método integral de análisis de datos.
- b) Comprobar, empleando el método diferencial, que el orden de reacción supuesto es correcto y determinar la constante de velocidad.
- c) Comparar los resultados obtenidos aplicando los métodos diferencial e integral..
- d) Indicar las posibles causas de error y cómo superarlas.
- e) Comentar todas las observaciones realizadas en el transcurso de la experimentación.

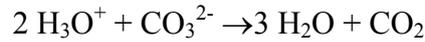
6. BIBLIOGRAFÍA

- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)

2. REACCIÓN HETEROGÉNEA SÓLIDO-LÍQUIDO

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El ácido acético diluido; cuyo $\text{pH} \approx 3$, representa adecuadamente el comportamiento de los ácidos orgánicos débiles presentes en el cuerpo humano. Este ácido puede, por tanto, emplearse para realizar una simulación en el laboratorio de su neutralización con conchas de bivalvos, compuestas principalmente por carbonatos. La reacción que tiene lugar en este sistema es:



Para que transcurra la reacción, el reactante líquido (A: H_3O^+) difunde a través de una capa límite situada sobre una superficie plana del reactante sólido (B: CO_3^{2-}) para producir R y S (H_2O y CO_2) que difunden de nuevo al medio líquido (Figura 1):

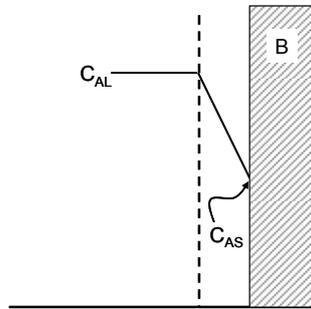


Figura 1.- Reacción superficial heterogénea líquido-sólido.

El reactante A difundirá hacia la superficie del sólido a una velocidad dada por:

$$(-r_A)''_1 = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_l \cdot (C_{Al} - C_{As}) \quad (\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (1)$$

Si la reacción es de orden 1 respecto de A, su velocidad será:

$$(-r_A)''_2 = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'' \cdot C_{As} \quad (\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (2)$$

En estado estacionario, la velocidad de flujo de A hacia la superficie es igual a la velocidad de reacción sobre la superficie:

$$k_l \cdot (C_{Al} - C_{As}) = k'' \cdot C_{As} \quad (3)$$

de donde:

$$C_{As} = \frac{k_l}{k_l + k''} \cdot C_{Al} \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (4) se puede eliminar C_{As} (que no se puede medir):

$$(-r_A'')_1 = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}} \cdot C_{Al} = k_{ap} \cdot C_{Al} \quad (\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (5)$$

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de la práctica es la determinación del orden y la constante cinética de la reacción de neutralización del ácido acético con conchas de bivalvos.

3. MATERIAL NECESARIO

- pHmetro
- Calibre o Pie de rey
- Conchas de bivalvos tamaño grande, medio y pequeño
- Agitador magnético y barra agitadora
- Vasos de precipitados de 500 y 1000 mL
- Probetas de 25 mL y 1L
- Cronómetro
- Vinagre blanco comercial

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En primer lugar se han de determinar las características de las conchas:

- * Masa de la concha
- * Peso molecular del compuesto mayoritario de la concha (M_B)
- * Superficie

Se ha de calibrar el pHmetro empleando disoluciones tampón de pH = 4 y 7

Procedimiento. Preparar una disolución acuosa de vinagre comercial en relación 1:30 (volumen/volumen). Llevar 250 ml de la disolución resultante a un vaso de precipitados de 500 ml y determinar el pH inicial. Adicionar 1 concha ($t=0$) anotando la variación del pH de la disolución con el tiempo hasta que prácticamente no se observe cambio. Determinése la masa de la concha al inicio y al final de cada experiencia. Se recomienda tomar valores de pH cada 30 s durante los primeros 5 min, a intervalos de 1 min los 15 min siguientes y cada 2 min hasta la finalización del experimento.

Realícense experiencias con cada una de las tres conchas (grande, pequeña y mediana) para observar cómo afecta la superficie de las mismas a la velocidad de reacción

observada, manteniendo la agitación del vaso elevada en una primera serie y baja en una segunda serie.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Deducir las ecuaciones 2, 3 y 4 en base a la información aportada en la introducción, adaptándola a la geometría del reactivo sólido utilizado.
- Obtener el orden de reacción y la constante cinética mediante el método diferencial de análisis de datos
- Utilizando el orden de reacción previamente determinado y mediante el método integral de análisis de datos confirmarse el orden de reacción y calcular la constante cinética k .
- Comentar todas las observaciones que se consideren oportunas, incluyendo las causas de error más probables y sugerir cómo evitarlas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)
- Sanders, S.A. and Sommerfeld J.T.; "A Laboratory experiment on combined mass transfer and kinetics", Chem. Eng. Education, Spring, 86-91 (1989)

3. CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Bases Teóricas

Repásense los siguientes conceptos:

- Definición de la velocidad de una reacción química.
- Diferentes expresiones de la velocidad de reacción.
- Orden de reacción. Constante cinética.
- Dependencia de la constante cinética con la temperatura:
 - Modelo fenomenológico: ecuación de Arrhenius.
 - Modelos teóricos: teoría de colisión, teoría del estado de transición
 - Energía de activación y dependencia de la temperatura.
- Expresión de la velocidad de reacción para un componente y en un reactor de volumen constante.
- Métodos integral y diferencial de análisis de datos experimentales.

1.2. Introducción

La reacción cuya cinética se pretende estudiar es la siguiente:



cuyo comportamiento cinético viene dada por la ecuación de velocidad:

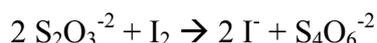
$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-] + k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-][\text{H}^+] \quad (1)$$

y dado que la reacción se efectúa en medio ácido, en exceso de yoduro se puede simplificar según:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2)$$

en donde k_1 corresponde a la reacción no catalizada, k_2 a la reacción catalizada y $k_3 = k_1[\text{I}^-] + k_2[\text{I}^-][\text{H}^+]$, que se considera constante en exceso de iones I^- y H^+ .

La desaparición del peróxido se puede determinar según el consumo de yodo por parte del tiosulfato sódico según la siguiente reacción:



de modo que por cada mol consumido de peróxido se consumen 2 moles de tiosulfato.

Hasta que se consuma la cantidad inicial de tiosulfato sódico, no se producirá la liberación de yodo, que se pone de manifiesto por la aparición de coloración en la disolución.

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de la práctica es la determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius correspondiente a la reacción indicada previamente (formación de yodo a partir de yoduro en medio ácido por acción de H_2O_2):

$$K = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

en donde A es el factor de frecuencia o preexponencial y E_a es la energía de activación.

Para ello se necesitan, al menos, dos parejas de valores de k (coeficiente cinético) y T (temperatura). Una de estas parejas se calcula experimentalmente analizando la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno con el tiempo a una temperatura conocida mediante la ecuación 2, reescrita según:

$$\int \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_3[H_2O_2]$$

$$\int \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -k_3 \cdot \int dt \quad (4)$$

Integrando entre un tiempo genérico (t) y el inicial (t_0), se obtiene la ecuación 5:

$$\ln [H_2O_2] - \ln [H_2O_2]_0 = -k_3 \cdot (t - t_0) \quad (5)$$

Representando gráficamente $\ln [H_2O_2]$ frente al tiempo se obtendrá una recta de pendiente $-k_3$:

$$\ln [H_2O_2] = -k_3 \cdot t + C \quad (6)$$

Por otro lado, de la bibliografía se obtiene que para $T = 24^\circ C$, la constante de velocidad k_3 vale $4,26 \cdot 10^{-3} (s^{-1})$.

3. MATERIAL NECESARIO

- 3 matraces aforados de 250 ml con tapón,
- 1 matraz aforado de 100 ml con tapón (disolución de KI)
- 1 probeta de 100 ml
- 1 Erlenmeyer de 500 ml
- 1 pipeta de 10 ml, 1 pipeta de 1 ml
- 1 bureta de 50 ml
- 1 pera de goma
- Peróxido de hidrógeno 0,05 M
- Tiosulfato sódico 0,1 M
- Ácido sulfúrico 3 M
- Ioduro potásico 1M

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Añadir en el Erlenmeyer unos 150 ml de agua destilada, 20 ml de la disolución de IK y 10 ml de ácido sulfúrico. Llenar la bureta con 20 ml de tiosulfato sódico y verter 4 ml en el Erlenmeyer. Luego añadir rápidamente 20 ml de peróxido. Este instante será el considerado como el inicial de la reacción.

Se anota el tiempo al cual aparece la primera coloración y se añaden en ese mismo instante otros 2 ml más de tiosulfato. Se mide de nuevo el tiempo que tarda en aparecer la coloración, y así se continúa añadiendo las siguientes cantidades de tiosulfato:

$$V(\text{ml}) = 2, 2, 2, 2, 1, 1, 1, 1 \text{ y } 1.$$

Se repite el experimento varias veces hasta alcanzar una consistencia de los resultados obtenidos. Se han de mantener en lo posible las mismas condiciones experimentales, incluyendo la temperatura y el grado de agitación.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinar, según el procedimiento explicado, los parámetros de la ecuación de Arrhenius, considerando el resultado final de los experimentos a una temperatura como la media de los obtenidos en las mismas condiciones. Se comentarán las desviaciones de cada determinación en función de los posibles errores cometidos en cada caso.

Indicar las posibles causas de error y las medidas a tomar para minimizarlos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)
- Costa López *et al.* (1985) Curso de Química Técnica. Ed Reverté.
- Perry Manual del ingeniero químico, 6ª Ed. McGrawHill, 1992

4. SIMULACIÓN HIDRÁULICA DE CINÉTICAS DE REACCIÓN

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las técnicas de simulación están basadas en el comportamiento análogo entre sistemas de naturaleza diferente. Mediante estas técnicas de simulación se puede conocer el comportamiento de un sistema por extensión de las teorías ya establecidas para el sistema análogo. Uno de los campos que se ha estudiado con más frecuencia mediante la simulación es el análisis de datos cinéticos, la investigación de mecanismos y su posterior aplicación al diseño de reactores químicos.

La ecuación de Poiseuille describe el comportamiento de un fluido que circula por un tubo en régimen laminar o viscoso y puede escribirse como:

$$Q = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot (P_1 - P_2)}{8 \cdot \mu \cdot l} \quad (1)$$

en donde Q es el caudal de fluido que atraviesa la sección del tubo en la unidad de tiempo, r el radio interno del tubo, μ la viscosidad del fluido, $(P_1 - P_2)$ la diferencia de presión entre los puntos 1 y 2, y l la longitud del tubo entre los puntos 1 y 2.

Considérese el esquema que se representa en la figura 1, correspondiente a un tubo vertical al que se le ha acoplado a su base un capilar. El caudal del fluido que circula por el tubo capilar se corresponde con la variación de volumen del fluido contenido en el tubo vertical por unidad de tiempo; es decir:

$$Q = - \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

por lo que la ecuación de Poiseuille, para este tipo de sistemas, resulta:

$$- \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot (P_1 - P_2)}{8 \cdot \mu \cdot l} \quad (3)$$

A partir de este sistema o de la combinación del mismo se obtienen ecuaciones derivadas de la ecuación 3 para el flujo a través de un capilar, que resultarán análogas a las ecuaciones cinéticas para distintos tipos de reacciones químicas, según se indica.

Reacción irreversible de primer orden

Aplicando el balance de energía mecánica entre los puntos 1 y 2 señalados en la figura 1, se obtiene que:

$$P_1 - P_2 = \rho \cdot g \cdot h \quad (4)$$

en donde ρ es la densidad del fluido, g la aceleración de la gravedad y h la altura que alcanza el fluido en el tubo vertical.

Por otra parte, en este sistema, el volumen está determinado por la sección del tubo vertical (S) y por la altura del líquido en el mismo. Si consideramos que la sección permanece constante:

$$\frac{dV}{dt} = S \cdot \frac{dh}{dt} \quad (5)$$

y sustituyendo las ecuaciones 4 y 5 en la ecuación 3, resulta:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g \cdot h}{8 \cdot \mu \cdot l \cdot S} \quad (6)$$

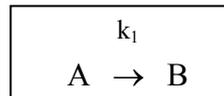
Para un mismo capilar, fluido y tubo vertical, todas las magnitudes, excepto h, permanecen constantes, de forma que se pueden englobar en una constante k_1 ; por lo que la ecuación anterior puede escribirse simplificada como:

$$-\frac{dh}{dt} = k_1 \cdot h \quad (7)$$

Integrando esta ecuación diferencial entre los límites h_0 correspondiente a un tiempo inicial $t_0 = 0$ y un valor de la altura h correspondiente a un tiempo t, se obtiene:

$$\ln \frac{h}{h_0} = -k_1 \cdot t \quad \therefore \quad \frac{h}{h_0} = e^{-k_1 t} \quad (8)$$

Estas ecuaciones son análogas a las de una reacción química irreversible de primer orden, donde la velocidad con que disminuye la concentración del reactante es proporcional a su propia concentración:



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (9)$$

La ecuación 9 integrada entre C_{A0} y C_A para un tiempo $t_0 = 0$ y t, respectivamente, queda como:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 \cdot t \quad (10)$$

La analogía entre las ecuaciones correspondientes al flujo laminar en este sistema físico y las de una reacción irreversible de primer orden es evidente y, por lo tanto, ya que tienen el mismo modelo matemático, la reacción química podrá ser simulada con este sistema físico.

Reacción reversible de primer orden

Considérese el sistema representado en la figura 2, que consta básicamente de dos tubos A y B unidos en su parte inferior por un capilar a modo de vasos comunicantes. Teniendo en cuenta que la diferencia de presión entre los puntos 1 y 2 se puede expresar como:

$$P_1 - P_2 = \rho \cdot g \cdot (h_A - h_B) \quad (11)$$

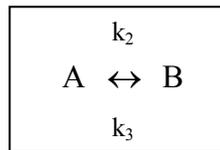
y aplicando la ecuación de Poisseuille al capilar, resulta la expresión:

$$-\frac{dV_A}{dt} = \left(\frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g}{8 \cdot \mu \cdot l} \right) \cdot \left(\frac{V_A}{S_A} - \frac{V_B}{S_B} \right) \quad (12)$$

Reordenando y agrupando constantes, la ecuación 12 puede escribirse según:

$$-\frac{dV_A}{dt} = k_2 \cdot V_A - k_3 \cdot V_B \quad (13)$$

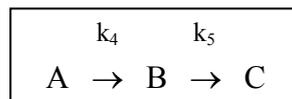
que resulta una ecuación análoga a la correspondiente a una reacción química reversible de primer orden:



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A - k_3 \cdot C_B \quad (14)$$

De manera similar y combinando los sistemas anteriores se obtienen sistemas más complejos cuyo modelo matemático es análogo al de las reacciones múltiples.

Reacciones en serie

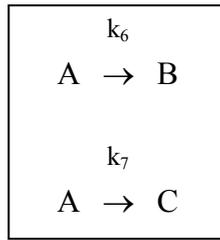


$$\frac{dC_A}{dt} = -k_4 \cdot C_A \quad (15)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_4 \cdot C_A - k_5 \cdot C_B \quad (16)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_5 \cdot C_B \quad (17)$$

Reacciones en paralelo



$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_6 + k_7) \cdot C_A \quad (18)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_6 \cdot C_A \quad (19)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_7 \cdot C_A \quad (20)$$

Reacciones de orden n

- *Reacción de orden 1/3*

Considérese el sistema de la figura 5. El volumen del líquido dentro del cono viene dado por la expresión:

$$V = \frac{l}{3} \cdot S \cdot h \quad (21)$$

donde S es el área de la superficie del líquido y h es la altura del mismo.

A partir de la ecuación anterior, teniendo en cuenta que:

$S = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot h^2 \cdot \tan^2 \theta$ (22) y sustituyendo el valor de h en la ecuación de Poiseuille (ecuación 3) se obtiene:

$$-\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \rho \cdot g}{8 \cdot \mu \cdot l} \cdot \left(\frac{3}{\pi \cdot \tan^2 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot V^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

que se puede escribir de la siguiente forma:

$$-\frac{dV}{dt} = K \cdot V^{\frac{1}{3}} \quad (24)$$

que representa una cinética de orden 1/3.

- *Reacción de orden 1/2*

El volumen del líquido del prisma de la figura 6 viene dado por la ecuación:

$$V = \frac{l \cdot m \cdot h}{2} \quad (25)$$

donde l es función de la altura del líquido en el interior del recipiente (h), según:

$$l = 2 \cdot h \cdot \tan \theta \quad (26)$$

y, por lo tanto, substituyendo en la ecuación de Poiseuille, se obtiene:

$$-\frac{dV}{dt} = K' \cdot V^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

que representa una cinética de orden 1/2.

- *Reacción de orden 0*

Considerando el mismo sistema anterior y substituyendo el valor de h que resulta de combinar las ecuaciones 25 y 26 en la ecuación 27, se obtiene:

$$-\frac{dh}{dt} = K'' \quad (28)$$

expresión similar a la de una cinética de orden cero.

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El estudio cinético de reacciones múltiples presenta, tanto en su aspecto teórico como experimental, diferentes grados de complejidad que pueden superarse haciendo uso de procesos físicos análogos de una mayor sencillez y que permiten estudiar un gran número de reacciones, realizando pequeñas modificaciones en el dispositivo experimental.

Asumiendo que la circulación de fluidos a través de capilares se rige por la ecuación de Poiseuille, se utiliza la técnica de simulación hidráulica para estudiar la analogía entre distintos sistemas físicos y cinéticas de reacción química (para reacciones elementales irreversibles, reversibles, en serie y en paralelo, y para reacciones de orden n).

3. MATERIAL NECESARIO

- Tubos verticales de vidrio.
- Recipiente de forma prismática.
- Recipiente de forma cónica.
- Capilares de diámetro y longitud diferentes.
- Pie de rey y cartabón.
- Nueces dobles.
- Pinzas "Triplex", Hoffman y Mohr.

- Un cubo.
- Frasco lavador.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se montan los sistemas hidráulicos correspondientes a cada una de las cinéticas a ensayar. Para ello, y en cada caso, a los tubos verticales y a los recipientes (prismático y cónico) se acoplan los capilares elegidos, se llena de agua hasta un nivel determinado y se realizan medidas de la variación de la altura del líquido con el tiempo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Para cada sistema obtener los datos necesarios para el cálculo de los coeficientes cinéticos.
- Calcular los valores de los coeficientes cinéticos para cada capilar y realizar las representaciones gráficas para la comprobación de las analogías establecidas.
- Discutir las posibles desviaciones de los resultados experimentales.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)

SIMULACIÓN HIDRÁULICA DE REACCIONES QUÍMICAS

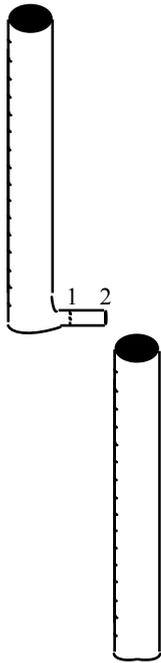


Figura 1

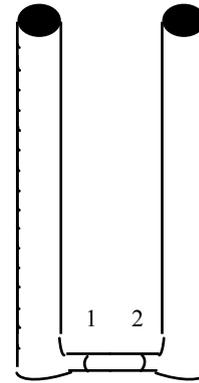


Figura 2

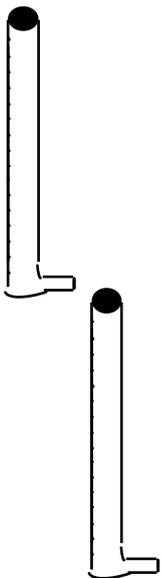


Figura 3

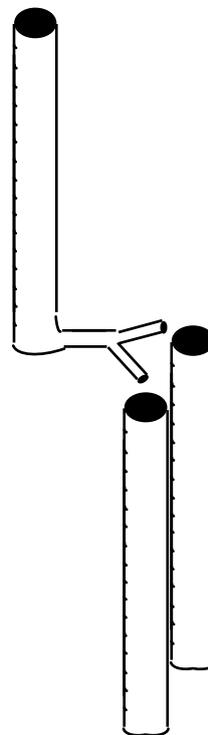


Figura 4

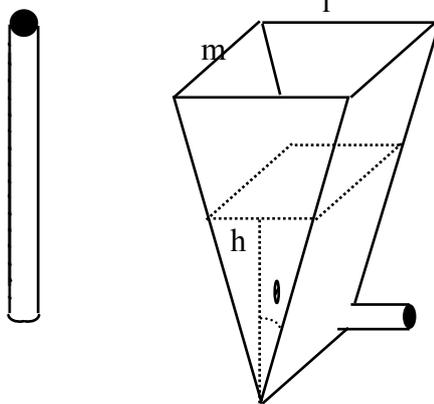


Figura 6

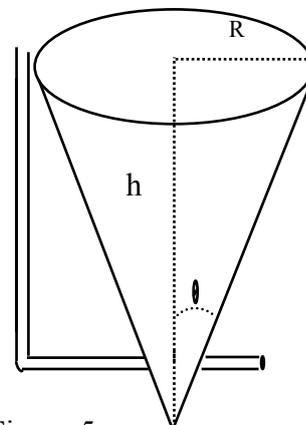


Figura 5

5. ESTUDIO CINÉTICO Y ESTEQUIMÉTRICO DE UNA REACCIÓN EN UN SISTEMA ADIABÁTICO

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Un reactor discontinuo de tanque agitado (RDTA) es un sistema que opera en régimen no estacionario y en el que se admite que la mezcla es perfecta y, por tanto, la composición es uniforme en todo el volumen de reactor. Un RDTA adiabático es un sistema ideal en el que no hay transmisión de calor al exterior, lo cual implica que todo el calor liberado en la reacción se emplea en incrementar la temperatura de la mezcla.

En las ecuaciones (1) y (2) se presentan los balances de materia de un componente y de energía en un reactor adiabático.

$$\frac{dC_j}{dt} = \alpha_j \cdot r \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H}{\rho \cdot C_p} \cdot r \quad (2)$$

siendo C_j la concentración del componente j , α_j el coeficiente estequiométrico del componente, r la velocidad de reacción, T la temperatura, ΔH el calor molar de reacción, ρ la densidad de la mezcla reaccionante y C_p el calor específico de la mezcla reaccionante.

Determinación del calor de reacción

Combinando las ecuaciones (1) y (2) e integrando la expresión resultante se obtiene la ecuación 3:

$$C_j = C_{j0} + \frac{\rho C_p}{(-\Delta H)} \frac{(T - T_0)}{\alpha_j} \quad (3)$$

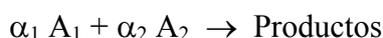
que aplicada al reactivo limitante una vez que éste se ha consumido se convierte en:

$$\frac{\Delta H}{\alpha_L} = \rho \cdot C_p \frac{\Delta T}{C_{L0}} \quad (4)$$

siendo α_L el coeficiente estequiométrico del reactivo limitante, C_{L0} su concentración inicial y ΔT la elevación de la temperatura en la reacción. Esta ecuación permite la determinación experimental del calor de reacción ΔH .

Determinación de la estequiometría de reacción

Para una reacción bimolecular irreversible exotérmica del tipo:



si se opera con distintas concentraciones iniciales de los dos reactivos (C_{10} y C_{20}) pero manteniendo su suma constante ($C_{10} + C_{20} = C_0 = \text{cte}$), el mayor incremento de temperatura ($\Delta T = T_f - T_0$) se conseguirá cuando la proporción entre ambos coincida con la relación de los coeficientes estequiométricos de la reacción (α_1/α_2). Esto es lógico ya que cuando los reactivos están en proporciones estequiométricas, la reacción alcanza su mayor extensión.

Determinación de parámetros cinéticos

Para la reacción que se va a estudiar (peróxido de hidrógeno-tiosulfato de sodio) se supone una cinética de orden 2 global y de orden 1 con respecto a cada componente:

$$r = k C_1 C_2 \quad \therefore k = k_0 \exp(-E_A/RT)$$

donde k_0 es el factor pre-exponencial y E_A es la energía de activación.

Partiendo de la ecuación 2, teniendo en cuenta que cuando se usan proporciones estequiométricas $C_1/C_2 = \alpha_1/\alpha_2$, la ecuación 1 se transforma en:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\alpha_2 \cdot k_0}{\Delta T} \cdot C_{10} \cdot (T_f - T)^2 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (5)$$

expresión válida para una cinética de orden dos.

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de esta práctica es estudiar la reacción irreversible entre el peróxido de hidrógeno y el tiosulfato sódico en un RDTA adiabático. Las cuestiones a resolver son las siguientes:

2.1. Determinación de la estequiometría de la reacción:

Determinar la estequiometría correcta de la reacción, considerando como posibles los siguientes esquemas:

Reacción	$-\Delta H/\alpha_2$ (cal/mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	α_1/α_2
$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaOH}$	39.000	0.5
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	41.400	1.0
$3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_8 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O}$	122.500	1.33
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	210.000	4.0
$3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	103.000	1.67
$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	143.000	2.0

2.2. Cálculo del calor de reacción

Para calcular el calor de reacción se usará la ecuación 4. Como las disoluciones son suficientemente diluidas se usarán los valores de la densidad y calor específico del agua (4187 J/ kg·K y 1000 kg/m³).

Se calculará $-\Delta H/\alpha_2$ (kJ/mol de tiosulfato) para los distintos experimentos. Dado que el reactivo limitante no es el mismo en todos los casos, se emplearán las expresiones 6 y 7 según el caso:

$$\frac{\Delta H}{\alpha_2} = -\rho \cdot C_p \cdot (\Delta T/C_{10}) \cdot (\alpha_1/\alpha_2) \quad (\text{para valores } C_{10}/C_{20} \text{ inferiores a } \alpha_1/\alpha_2) \quad (6)$$

$$\frac{\Delta H}{\alpha_2} = -\rho \cdot C_p \cdot (\Delta T/C_{20}) \quad (\text{para valores } C_{10}/C_{20} \text{ superiores a } \alpha_1/\alpha_2) \quad (7)$$

siendo cualquiera de ellas válida para el punto máximo.

2.3. Comprobación del orden de reacción y cálculo de los parámetros cinéticos

La reacción será de orden 2 si los datos experimentales ajustan la ecuación 5 en el experimento correspondiente a la relación estequiométrica correcta. Una vez comprobada la validez de la citada ecuación para la reacción en estudio, se pueden calcular los parámetros cinéticos k_0 y E_A .

3. MATERIAL NECESARIO

Material:

- Reactor adiabático de 500ml
- Tapa de corcho (con orificios para termómetro digital y agitador)
- Agitador de vidrio (manual)
- Termómetro digital
- Cronómetro
- 2 probetas de 100 ml
- 2 vaso de precipitados de 500 mL
- 2 matraces aforados de 1 L
- 1 pipeta de 10 mL

Reactivos:

- Tiosulfato sódico pentahidratado
- Peróxido de hidrógeno 33%

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Previamente a efectuar la reacción se determinará la capacidad calorífica del calorímetro y se estimarán las pérdidas caloríficas para determinar el grado de adiabaticidad. Habrá que tener en cuenta que la temperatura al final decrece lentamente, según el calorímetro empleado y su mayor acercamiento al funcionamiento adiabático. Esa diferencia entre la temperatura “de equilibrio” y la temperatura final se empleará para calcular las pérdidas caloríficas.

Se prepararán dos disoluciones: a) 1 L de disolución 1 M de H_2O_2 , y b) 1 L de disolución 1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; que se mantendrán entre 10-20 °C.

Introdúzcanse en el reactor las cantidades de reactivos que a continuación se indican para cada experiencia. Como temperatura inicial se considerará aquella a la que están los reactivos inicialmente, que debe ser aproximadamente la misma para los dos. Se medirá la temperatura a intervalos regulares de tiempo (en torno a 15 s) hasta que se estabilice, manteniendo el contenido del reactor agitado durante todo el transcurso de la reacción.

Las relaciones α_1/α_2 empleadas se justifican en base a las posibles estequiometrías que se han indicado en el apartado 2.

V H_2O_2 (mL)	V $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	α_1/α_2
100	200	0.5
150	150	1
171.4	128.6	1.33
187.7	112.3	1.67
200	100	2
240	60	4

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Determinar la capacidad calorífica del calorímetro.
- Determinar las pérdidas caloríficas.
- Determinar la estequiometría y el calor de la reacción y comprobar que la cinética de reacción se ajusta al modelo previsto. Justificar los resultados.
- Analizar las posibles causas de error experimental
- Describir otros procedimientos para determinar la temperatura, indicando ventajas e inconvenientes.

6. BIBLIOGRAFÍA

- R. Aris. Análisis de Reactores. Ed. Alhambra. (1973)
- S.Fogler. Elements of Chemical Reactor Engineering 2nd Ed. Prentice Hall. (1986)
- O.Levenspiel. Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)

6. MODELIZACIÓN Y ANÁLISIS DE UN RCTA EN ESTADO ESTACIONARIO Y NO ESTACIONARIO

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) se caracteriza porque su contenido se encuentra perfectamente mezclado, siendo por tanto su composición en cada instante homogénea en todos los puntos del reactor. Por lo tanto la composición de la corriente de salida del reactor será igual a la concentración existente en el interior del mismo en cada punto.

Para obtener una expresión que modelice el comportamiento del reactor se aplica un balance de materia:

$$\text{Entrada} = \text{Salida} + \text{Desaparición por reacción} + \text{Acumulación}$$

o bien reordenando la expresión:

$$\text{Acumulación} = \text{Entrada} - \text{Salida} - \text{Desaparición por reacción}$$

Por lo tanto se obtendrá la siguiente expresión general:

$$d/dt (C \cdot V) = F \cdot C_0 - F \cdot C - V \cdot r \quad (1)$$

en donde:

C = concentración molar del reactante en el reactor

C₀ = concentración molar del reactante en la alimentación

F = caudal de alimentación (L/min)

t = tiempo (min)

V = volumen del sistema reaccionante (L)

r = velocidad de desaparición del reactivo por reacción química

Dado que en la práctica se estudiará la reacción entre el acetato de etilo y la sosa que resulta ser de orden uno con respecto a cada reactivo, y que se emplearán caudales y concentraciones iguales de los dos reactivos, la ecuación 1 se transforma en:

$$d/dt (C \cdot V) = F \cdot C_0 - F \cdot C - k \cdot V \cdot C^2 \quad (2)$$

En la operación de un reactor se pueden distinguir tres etapas:

i) Desde que se comienza a llenar el reactor, inicialmente vacío, hasta que se llena y comienza a rebosar. En esta etapa no existe una corriente de salida, por lo que aplicando la ecuación general se obtiene:

$$dC/dt = C_0/t - C/t - k \cdot C^2 \quad (3)$$

ii) Desde que el reactor ha comenzado a rebosar hasta que la concentración alcanza un valor estacionario. En este período el volumen es constante pero la concentración de los reactivos varía con el tiempo. Aplicando la ecuación general a este caso particular se obtendrá:

$$dC/dT = C_0/\tau - C/\tau - k \cdot C^2 \quad (4)$$

en donde T es el valor del tiempo total hasta que se ha llenado el reactor (τ), por lo tanto:

$$T = t - \tau \quad (5)$$

iii). En un momento determinado el sistema opera en régimen estacionario en el que tanto el volumen como la concentración son constantes. Aplicando la ecuación general a este caso particular se obtendrá la ecuación:

$$FC_0 = FC_s + k \cdot V \cdot C_s^2 \quad (6)$$

donde C_s = concentración del reactivo en el reactor en estado estacionario.

Dividiendo la expresión anterior por el valor del caudal de alimentación y reordenando se obtiene:

$$k\tau - C_s^2 + C_s - C_0 = 0 \quad (7)$$

ya que el tiempo espacial, τ , que es el tiempo que tarda en llenarse el reactor, es igual al cociente entre el volumen del reactor y el caudal de alimentación:

$$\tau = V/F \quad (8)$$

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de esta práctica es efectuar la modelización matemática de las distintas etapas del funcionamiento de un RCTA en el que se produce la reacción de saponificación del acetato de etilo con sosa, una reacción de segundo orden (orden uno para cada uno de los reactantes) y con un valor de la constante cinética $k = 6,1 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$. Mediante soluciones analíticas y numéricas de las ecuaciones diferenciales y se comprueban estos resultados con los datos experimentales obtenidos.

Se pretende también comprobar el orden de la reacción que tiene lugar así como determinar el comportamiento hidrodinámico del sistema.

3. MATERIAL NECESARIO

El montaje consta de dos depósitos en los que se dispondrá de acetato de etilo 0,1 M y sosa 0,1 M y una bomba peristáltica que permite regular el caudal de entrada de cada una de las dos disoluciones. El reactor tiene una salida lateral (rebosadero) y dispone de un agitador magnético que facilita la mezcla de los reactivos. Se utilizará un conductivímetro para seguir la evolución de la reacción. En la primera etapa se utilizará una jeringuilla con la que se tomará una muestra de la mezcla reaccionante del reactor para medir su

conductividad. En la segunda y tercera etapa se tomarán las muestras de la mezcla reaccionante que sale por el rebosadero.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

i) Modelización

- Preparar 5 L de disoluciones de acetato de etilo y sosa 0,1 M.
- Regular el caudal de cada uno de los reactivos hasta conseguir que ambos caudales sean iguales y de unos 0,05 L/min. Mientras se regula el caudal se utilizará un recipiente para recoger las disoluciones de sosa y acetato de etilo.
- Una vez que se ha regulado el caudal se cerrarán las llaves del depósito y se conectarán los tubos a la entrada del reactor.
- Poner en funcionamiento el agitador magnético.
- Comenzar a llenar el reactor el reactor que se encuentra totalmente vacío, comenzando a contar el tiempo.
- Durante el desarrollo de la práctica se ha de mantener constante el caudal, por lo que será necesario regular ligeramente la apertura de la llave.
- Tomar muestras periódicamente para medir la conductividad. Podría resultar adecuado en los períodos 1 y 2 tomar muestras cada minuto.
- Se continuará midiendo la conductividad hasta que se observe que se ha estabilizado.

ii) Cinética de reacción

Repetir el experimento correspondiente a la operación en estado estacionario, aplicando diferentes tiempos de residencia de forma que se obtengan diferentes conversiones.

iii) Comportamiento hidrodinámico

Se vacía el reactor y se pasa agua hasta que no queden restos de reactivos o productos. Se sigue alimentando agua al reactor a un determinado caudal y se realiza una adición de 50 mL de una disolución 0,1 M de KCl, siguiendo la evolución de la conductividad a la salida hasta que recupere el valor original.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Modelización

El procedimiento a seguir para la obtención de las soluciones teóricas tanto analíticas como numéricas es el siguiente:

a) Solución analítica

Etapa 1: Solucionar la ecuación 3 realizando las sustituciones adecuadas para resolver la ecuación diferencial mediante funciones de Bessel, obteniendo un resultado que exprese la variación de la concentración en función del tiempo.

Etapa 2: Solucionar la ecuación 4 realizando algún cambio si se considera necesario por el método del factor de integración.

Etapa 3: Resolver la ecuación 6 obteniendo el valor numérico correspondiente a C_s .

b) Solución numérica

La resolución numérica de las ecuaciones del sistema se realizará utilizando un programa de ordenador. Se procederá a comparar los resultados teóricos (analíticos y numéricos) con los experimentales. Para ello se representarán gráficamente los datos experimentales, los datos obtenidos del programa que realiza la resolución por métodos numéricos y los puntos obtenidos al dar valores a las soluciones analíticas.

Seguidamente se estudiará utilizando tanto métodos numéricos como analíticos, la evolución del sistema al variar el valor de C_0 (considerando constantes el valor de k , $V = 1$ L y $F = 0,1$ L/min) tomando los valores 0,1 M, 0,075 M, 0,05 M y 0,025 M y al variar el valor de k (manteniendo constantes $C_0 = 0,1$ M, $V = 1$ L y $F = 0,1$ L/min) tomando los valores 3, 6,1 y 10.

5.2 Determinación cinética

Utilizar los datos de conversión para diferentes tiempos de operación para determinar el modelo cinético (constante de velocidad y orden de reacción).

5.3 Caracterización hidrodinámica

Utilizar los datos obtenidos del experimento con el trazador para determinar el comportamiento hidráulico, calculando en particular el volumen útil del equipo.

Cuestiones:

- Al modelizar la primera etapa de funcionamiento del reactor y hallar la solución analítica, ¿qué ocurre si se considera $t = 0$?, ¿Queda reflejado que para $t=0$, $C = C_0$?
- ¿Qué le ocurre a la solución analítica de la segunda etapa cuando $T = 0$ y $T \rightarrow \infty$?
- ¿Cómo influye la velocidad de agitación en los datos experimentales?

- Comentar las posibles causas de error. ¿Qué modificaciones se sugieren para mejorar la práctica?

6. BIBLIOGRAFÍA

- Santamaría J. *et.al* (1999) “Ingeniería de reactores”. Ed. Síntesis (1999)
- Godia F. *et al.* “Ingeniería Bioquímica” . Ed Síntesis (1998)
- Tsujikawa, H., y H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1837 (1966)
- Wylie, C.R., y L.C. Barret, *Advanced Engineering Mathematics*, Mc Graw -Hill Book Company, NY (1982)
- Levenspiel, O., *Ingeniería de las Reacciones Química*, Reverté, Barcelona (1990)

7. OPERACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR

1. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de esta práctica es estudiar el comportamiento de un reactor tubular, evaluando la conversión a lo largo del equipo y comparando su idoneidad frente a otros equipos reactores, en los cuales se llevará a cabo la misma reacción. Por ello se ha escogido la reacción de saponificación del acetato de etilo con sosa, una reacción de segundo orden (orden uno para cada uno de los reactantes) y con un valor de la constante cinética $k = 6,1 \text{ L/mol}\cdot\text{min}$.

2. MATERIAL NECESARIO

El montaje consta de dos depósitos con acetato de etilo 0,1 M y sosa 0,1 M. Mediante una bomba peristáltica de cabezal doble y velocidad variable se alimenta al equipo por la zona inferior. La columna dispone cuatro tomas de muestra equi-espaciadas y a su salida se conecta la celda de conductividad. Por medio de la conductividad tratará de estimarse la conversión alcanzada. Para ello se debe medir la conductividad inicial resultante de la mezcla de reactivos y la final, una vez transcurrido un tiempo largo de reacción.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se estudiarán los efectos de:

- Tiempo de residencia, trabajando a diferentes caudales de alimentación
- Perfil de conversión. Para ello se medirá la conductividad en cada una de las tomas de muestra previstas.

i) Efecto del tiempo de residencia:

- Preparar 5 L de disoluciones de acetato de etilo y sosa 0,1 M.
- Regular el caudal de cada uno de los reactivos hasta conseguir que ambos caudales sean iguales. Inicialmente de unos 0,05 L/min.
- Durante el desarrollo de la práctica se debe comprobar la constancia del caudal.
- Determinar la conductividad en muestras tomadas regularmente a diferentes alturas así como en la corriente de salida hasta que la señal se encuentre estabilizada, al menos en un período de tiempo superior al doble de tiempo de residencia de operación. En este momento se considera que el sistema ha alcanzado un estado estacionario efectivo.

Repetir el experimento correspondiente a la operación en estado estacionario, operando a diferentes tiempos de residencia de forma que se obtengan diferentes conversiones.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Cinética de reacción

Utilizando los resultados de los experimentos, comprobar la cinética de reacción y determinar los parámetros característicos.

4.2 Perfil de conversión.

Calcular teóricamente la concentración esperada en cada zona del equipo y compararla con la obtenida experimentalmente.

– Comparar los resultados obtenidos con los esperados y razonar las posibles diferencias entre ellos.

– Comentar las posibles causas de error. ¿Qué modificaciones se sugieren para mejorar la práctica?

5. BIBLIOGRAFÍA

- Santamaría J. *et.al* (1999) “Ingeniería de reactores”. Ed. Síntesis (1999)
- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)

8. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA EN COLUMNAS DE RELLENO

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el diseño de reactores químicos es fundamental la predicción de su comportamiento. Para ello se dispone de la ecuación cinética de la reacción, que se obtiene generalmente a partir de ensayos en reactores discontinuos, y es necesario disponer de información sobre la hidrodinámica del sistema. El flujo superpuesto a la propia reacción genera una serie de gradientes de concentración y temperatura que obligan a tener en cuenta la mecánica del fluido así como la reacción cinética para poder predecir su comportamiento. En los equipos de lecho fijo, existe cierto grado de retromezcla, que se origina por la difusión molecular del fluido alimentado, así como por las características hidrodinámicas, lo que puede generar la aparición de no idealidades en el flujo.

Curva de distribución de tiempos de residencia (DTR)

La DTR es fundamental para determinar el comportamiento hidrodinámico del reactor, pero sólo en aquellos casos donde el grado de mezcla y el contacto alcanzado en el sistema no influyan en la velocidad de reacción, será suficiente con la DTR y la ecuación cinética de la reacción para predecir el comportamiento del mismo. Un análisis cualitativo de la DTR es suficiente para detectar comportamientos anómalos como: recirculación interna, espacios muertos, canalizaciones de flujo, etc. y tener una idea acerca del modelo de flujo que tendremos que utilizar.

Obtención de la curva DTR

Si bien existen otras muchas distribuciones de edad, en el flujo no ideal la distribución a tener en cuenta es la distribución de edad a la salida E , o distribución de tiempos de residencia del fluido. La siguiente expresión indica la fracción de fluido cuya edad está comprendida entre tiempos t_1 y t_2 : $\int_{t_2}^{t_1} E dt$

Para la obtención de la curva DTR se recurre a técnicas estímulo-respuesta. En este tipo de experimentación se introduce una perturbación en el sistema (generalmente un trazador) y la respuesta del sistema junto con la señal de entrada son analizadas para obtener información sobre la dinámica del sistema. Cuando se impone una señal trazadora en impulso a la corriente de fluido que entra al sistema, se denomina curva C a la respuesta normalizada del trazador en la corriente de salida frente al tiempo:

$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} \frac{C}{A} dt = \int_0^{\infty} \frac{C \tau}{A} \frac{dt}{\tau} = \int_0^{\infty} C_{\theta} d\theta = 1$$

$$\int_0^{\infty} C dt = A$$

Si se introducen instantáneamente M unidades del trazador (moles ó kg) en el fluido que entra al recipiente el balance global de trazador sirve para hacer un ensayo de consistencia del experimento:

$$ENTRADA = SALIDA$$

$$M = \int_0^{\infty} C \cdot Q dt \therefore \frac{M}{Q} = \int_0^{\infty} C dt = A$$

La curva C representa la concentración del trazador a la salida del sistema frente al tiempo, es decir, es en rigor la DTR de la porción de fluido de entrada que contenía al trazador. Sin embargo, en un régimen estacionario, la curva C representa la DTR de cualquier otro elemento de fluido que haya entrado antes o después de la inyección de trazador.

Esta relación es la misma para el caso de las curvas adimensionalizadas E_{θ} y C_{θ} . Esta relación de igualdad entre ambas curvas está limitada al caso particular de que el reactor se comporte como un recipiente cerrado, es decir, el fluido entra y sale solamente por flujo en pistón (perfil plano de velocidades).

Momentos de una distribución

La información de carácter cuantitativo que proporciona la curva E se centra fundamentalmente en la obtención de dos parámetros, que generalmente resulta suficiente para caracterizar la distribución: la media (η) y la varianza (σ^2):

$$\eta = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \therefore \sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \cdot C dt}{\int_0^{\infty} C dt}$$

que, expresados en forma adimensional resultan:

$$\eta_{\theta} = \frac{\eta}{t} \therefore \sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t^2}$$

2. OBJETIVO DE LA PRÁCTICA

El objetivo de la práctica es la caracterización hidrodinámica de una columna de relleno por la que circula un fluido (agua de grifo, a aproximadamente 17 °C, para la que su viscosidad es 1,08 cP).

Se emplearán dos caudales de operación (alto y bajo) y para el caudal bajo se evaluará el efecto de la recirculación, operando con dos relaciones de recirculación diferentes alta y baja). Basándose en los resultados, se obtendrá la distribución de tiempos de residencia

(DTR) y posteriormente se analizará cualitativamente su forma para explicar el comportamiento hidrodinámico de la misma. Mediante los parámetros de la curva se determinará el volumen útil del sistema, y el modelo hidráulico, y se extraerán las conclusiones pertinentes.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Antes de la obtención de la curva DTR, será necesario determinar:

- El relleno de la columna está constituido por esferas y a partir de ellas habrá que determinar la porosidad del lecho.
- El volumen total y hueco del sistema.
- El caudal de operación (alimentación y recirculación) para cada experimento a partir del cual se determinará el tiempo de residencia hidráulico.

Las curvas DTR se obtienen inyectando una disolución acuosa de Orange II como trazador en la entrada de la sección experimental y detectando su color a la salida mediante espectrofotometría visible. Las medidas se realizarán a 480 nm, y previamente se realizará un calibrado en el rango de concentraciones adecuado. La metodología experimental se resume en los siguientes apartados:

- Se fijan las condiciones de operación con las que se va a realizar el experimento (caudal de alimentación y recirculación).
- La inyección del trazador se realiza en cada experimento cuando el sistema haya alcanzado un estado estacionario, que se considera una vez que se mantienen constantes los parámetros de operación durante un tiempo no inferior a dos veces el tiempo medio de residencia. Así se consigue un perfil de velocidades estacionario.
- Se inyecta una pequeña cantidad de trazador (1 ml) a la entrada de la columna, en un intervalo muy corto de tiempo, de manera que sea lo más próximo a un impulso (δ de Dirac). Se determina la absorbancia de las muestras recogidas a la salida, hasta que prácticamente no haya trazador. Así se puede obtener la distribución de tiempos de residencia (DTR) de esa columna operando en las condiciones del experimento.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Representar C frente a t para cada serie de experimentos. Obtener la curva C .
- Analizar cualitativamente la forma de las curvas, identificando el modelo de flujo.

- Determinar el volumen útil del sistema así como el número de tanques en serie equivalente al equipo.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Santamaría J. *et.al* (1999) “Ingeniería de reactores”. Ed. Síntesis (1999)
- Godia F. *et al.* “Ingeniería Bioquímica”. Ed Síntesis 1998)
- Fogler, H.S. (1986). “Elements of chemical reaction engineering”. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Levenspiel, O., Ingeniería de las Reacciones Química, Reverté, Barcelona (1990)

NOMENCLATURA:

C: Concentración del trazador (*M*)

C: Concentración adimensional

d_i: Diámetro interno del reactor (*m*)

L: Longitud del reactor (*m*)

Q: caudal medio (*L/h*)

u: velocidad intersticial media (*m/s*)

d_p: Diámetro de partícula (*mm*)

ε: Porosidad

ρ: Densidad del medio (*kg/m³*)

μ: Viscosidad del medio (*cp*)

σ²: Varianza de la curva *C* (*s²*)

η: Media de la curva *C* (*s*)

θ: Tiempo adimensional

τ: Tiempo medio de residencia (*s*)