

## **EXPERIMENTO 3: ESTUDIO DEL REGIMEN DE FUNCIONAMIENTO EN REACTORES CONTINUOS IDEALES.**

### **OBJETIVO:**

El objetivo de la práctica es estudiar el comportamiento de reactores continuos de laboratorio, de mezcla perfecta y de flujo pistón, y analizar si su régimen de flujo se corresponde con el de reactores ideales.

### **1.- Introducción.**

Un reactor no es más que una operación básica en la que tiene lugar un cambio químico, es decir rotura y formación de enlaces covalentes. Como consecuencia de ello, en un reactor se produce una transformación de uno o varios reactivos en uno o varios productos. Si el reactor funciona en discontinuo -es decir un periodo de carga, otro de reacción y un último período de descarga- la concentración de las diversas especies irá variando con el tiempo. Si además existen gradientes de concentración en el seno del reactor el análisis del funcionamiento del reactor se convierte en una empresa, sino imposible, sí al menos bastante compleja. Además, si la reacción tiene lugar en un medio heterogéneo, la presencia de más de una fase y la necesidad de considerar el contacto interfacial, etapas de difusión, etc... todavía complican mas el cálculo cinético.

El diseño de un reactor, de forma simplificada, implica esencialmente la determinación del tamaño necesario (volumen de reactor) para obtener una cierta cantidad de producto en unas condiciones precisas. Para facilitar el estudio, en adelante se analizarán reactores homogéneos, es decir, en los que solo exista un fluido formando una única fase homogénea. El reactor más fácil de diseñar es aquel que funciona en condiciones ideales. Un reactor continuo ideal no es más que aquel que sigue un modelo de flujo ideal. Se distinguen dos tipos fundamentales:

1. ***Reactor continuo de mezcla perfecta:*** Son reactores de tanque agitado en los que se produce una mezcla intensa del fluido que los contiene. El modelo de flujo de mezcla perfecta implica que el fluido se mezcla de forma total, alcanzándose una homogeneidad completa, de tal forma que la composición y temperatura son iguales en todos los puntos de la mezcla.

2. **Reactor continuo de flujo pistón:** Son reactores tubulares por cuyos extremos entran los reactivos y salen los productos. La reacción química se desarrolla a lo largo del recorrido por el espacio tubular. El modelo de flujo pistón implica que el frente de reacción progresa a lo largo del reactor como un pistón o émbolo, por lo que no existe mezcla en la dirección de desplazamiento, siendo los perfiles de velocidad planos (es decir, en la superficie perpendicular a la dirección de flujo no hay variaciones en composición temperatura).

La mayoría de los reactores homogéneos continuos se pueden ajustar a una de las dos condiciones de flujo arriba indicadas, aunque en realidad en muchos casos es muy difícil conseguir un régimen estrictamente ideal.

El **tiempo espacial** o **tiempo de residencia** (TR) es un parámetro utilizado en reactores continuos que expresa el tiempo necesario para tratar un volumen de corriente de alimentación igual al volumen del reactor. Se calcula fácilmente en un reactor ideal dividiendo el volumen del reactor por el caudal de reactivos que entra al reactor. Su inversa es la velocidad espacial.

$$TR(\text{min}) = \frac{\text{Volumen reactor (ml)}}{\text{Caudal de entrada al reactor (ml / min)}} \quad (1)$$

El tiempo espacial es un parámetro muy importante en el diseño de reactores, pues representa el tiempo promedio que los reactivos van a permanecer en el interior del reactor en condiciones de régimen estacionario, y por tanto la conversión que se alcanzará en el sistema. En un reactor ideal de flujo pistón todas las moléculas de reactivo permanecerán el mismo tiempo en el reactor, puesto que avanzan como un émbolo en la corriente a través del reactor tubular. En un reactor ideal de mezcla perfecta, dado que la mezcla en el interior del reactor es instantánea, algunas moléculas de reactivo permanecerán muy poco tiempo en el reactor al alcanzar la salida muy rápido, pero otras realizarán múltiples movimientos al azar en el interior hasta dar con la salida, permaneciendo mucho más tiempo en el reactor.

#### Anomalías en el régimen de funcionamiento ideal

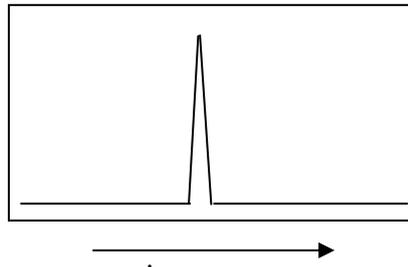
Normalmente, los reactores continuos trabajan en estado estacionario. Si en las condiciones de funcionamiento previstas el progreso de la reacción no es

el esperado, esto puede responder a que el régimen de funcionamiento no sea totalmente ideal. Esto se traduce en que el tiempo de residencia puede ser mayor o menor del teórico (que viene dado por la ecuación 1).

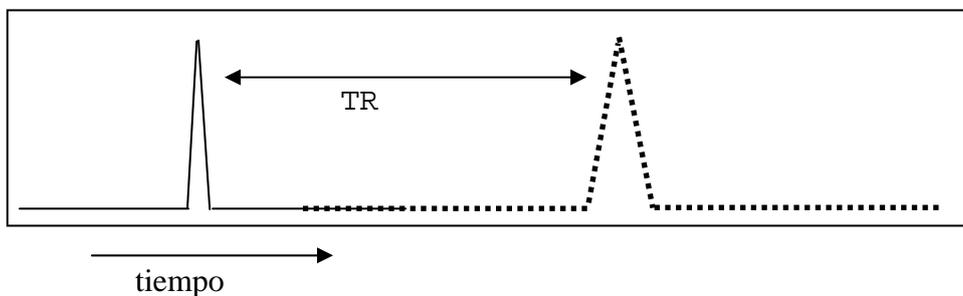
- *En reactores continuos de mezcla perfecta*, si el tiempo de residencia es mayor que el teórico, esto se debe a la presencia de **zonas de agitación deficiente en el reactor**, donde no se renueva con la suficiente rapidez la mezcla de reacción. Además de aumentar el tiempo de residencia, una mala agitación provoca la aparición de gradientes de concentración en el reactor que dificultan el control de la reacción. Solucionar este problema pasa por rediseñar el reactor, eliminando aristas, reubicando el agitador y quitando o poniendo deflectores (superficies que modifican el perfil de la agitación) si es necesario para que la agitación se extienda a todo el volumen. Si el tiempo de residencia es menor del teórico, se debe a la presencia de **cortocircuitos**, también causados por una mala agitación. En este caso, una fracción importante de la corriente de entrada se dirige directamente a la salida sin dispersarse en el interior del reactor. Normalmente este comportamiento es fácil de corregir con una agitación más vigorosa. La presencia de **volúmenes muertos**, en los que la renovación está completamente ausente, también pueden generar tiempos de residencia menores, ya que el volumen efectivo del reactor (numerador de la ecuación 1) disminuye.
- *En reactores continuos de flujo pistón*, por su propia naturaleza, es relativamente infrecuente la existencia de cortocircuitos o volúmenes muertos, de forma que el tiempo de residencia no suele ser menor que el teórico. Mas probable resulta que el tiempo de residencia sea considerablemente mayor que el teórico. Esto solo puede significar que la corriente de los reactivos no avanza como un émbolo a lo largo del tubo, sino que hay mezcla en la dirección de desplazamiento. Esto suele estar asociado a la **turbulencia** y a la **existencia de perfiles de velocidad acusados en la dirección de flujo**. La solución a este comportamiento suele venir dada por una modificación de la velocidad de flujo (modificando, o bien el caudal de la corriente de alimentación, o bien la sección del reactor).

Es fácil suponer como tiene que ser el comportamiento de un reactor ideal de flujo pistón y de mezcla perfecta y analizar si realmente el flujo es ideal. Si a

la entrada de un reactor continuo ideal se inyecta un trazador en la corriente de alimentación en un instante determinado:



En un reactor de flujo pistón, el pulso del trazador avanza por el reactor sin mezclarse con la corriente anterior o posterior al mismo. El tiempo transcurrido entre la inyección y la salida del trazador será el tiempo de residencia en el reactor:

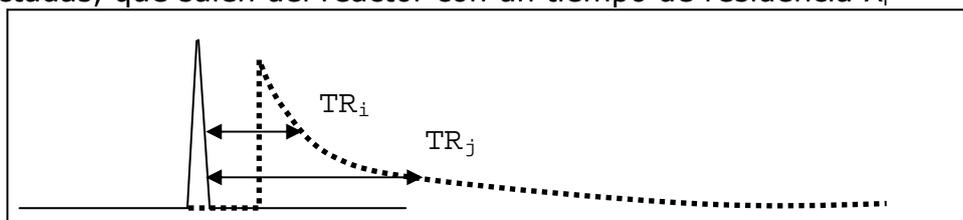


En un reactor de mezcla perfecta, el pulso del trazador se diluye de forma inmediata en el conjunto del volumen del reactor y sale de forma escalonada, a la vez que se va diluyendo con la corriente continua de entrada. El tiempo de residencia se obtiene a partir del promedio de tiempos de residencia de las moléculas de trazador que abandonan el reactor:

$$TR = \frac{\sum n_i TR_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

O bien, 
$$TR = \sum X_i TR_i \quad (3)$$

Donde  $X_i$  es la fracción en número, del total de moléculas del trazador inyectadas, que salen del reactor con un tiempo de residencia  $X_i$



**2.- Parte experimental.** →

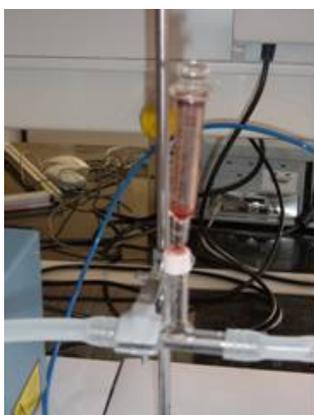
## 2.1.- Realización de la práctica

### Dispositivo experimental

Los reactores de laboratorio que se van a utilizar están hechos de vidrio y la corriente de entrada y salida será de agua. Como trazador se utilizará una disolución acuosa concentrada de índigo carmín (puede verse su fórmula molecular en el guión de la práctica 4). El montaje experimental se muestra en la figura 1. El caudal continuo es suministrado por dos bombas peristálticas, una por reactor (figura 1 inferior izquierda). Justo antes de la entrada al reactor se encuentra una T con un septum en la que se puede inyectar el trazador con la ayuda de una jeringa (figura 2). Para el reactor de tanque agitado se dispone además de un agitador de palas ya conectado al conjunto y que únicamente habrá que poner en marcha en el momento adecuado. **Los reactores se encuentran sujetos mediante pinzas y NO DEBEN MOVERSE. Las únicas manipulaciones que se harán será la puesta en marcha de las bombas peristálticas y el agitador, y la inyección del trazador.**



**Figura 1.-** Dispositivo experimental



**Figura 2.-** Detalle del punto de inyección del trazador

*Experimento 1: régimen de un reactor tubular*

Se analizará el régimen de funcionamiento de un reactor tubular. El volumen del reactor es de **80 cm<sup>3</sup>**.

- a) Poner en marcha la bomba peristáltica. El display de la bomba indica la velocidad de rotación en revoluciones por minuto (rpm) del émbolo de la bomba. Comprobar que la velocidad de rotación está **en 120 rpm** y apretar el botón start. De forma inmediata se debe observar un flujo constante de entrada y salida del reactor. Colocar un recipiente adecuado (botella) para recoger el agua que sale del reactor.
- b) Medir el caudal que da la bomba en estas condiciones. Para ello tomar un vaso de precipitados de 250 ml seco y previamente tarado y recoger el caudal de salida durante 3 minutos. Pesarlo con la disolución acuosa y determinar el caudal:  $\text{caudal (ml/min)} = (\text{peso vaso con agua} - \text{peso vaso seco}) / 3$
- c) Se toman **2 ml** de la disolución ya preparada de índigo carmín con la jeringa y se inyectan *con suavidad* en la T a través del septum. Justo al mismo tiempo poner el cronómetro en marcha.
- d) Recoger todo el líquido de salida a **intervalos de 30 segundos, durante 10 minutos**. Esto implica la obtención de 20 muestras para analizar. Se utilizarán los viales de vidrio numerados suministrados. Al mismo tiempo ir observando el comportamiento del trazador a lo largo del reactor. Anotarlo en el apartado destinado a observaciones en los resultados.
- e) Transcurridos 10 minutos detener la bomba peristáltica (presionando de nuevo el botón start) y retirar la jeringa del septum.
- f) Analizar la absorbancia de las disoluciones de índigo carmín de las 20 muestras. *Las cubetas disponen de dos caras lisas y otras dos estriadas, las caras lisas son por las que debe pasar el haz de luz incidente y se debe mantener siempre limpias cuidando de no plantar los dedos ya que la grasa de la huella dactilar también absorbe luz. Utilizar la pipeta pasteur suministrada. Para manipular la cubeta se hace a través de las caras estriadas.* Avisar al profesor para que os indique como utilizar el espectrómetro. Dado que el índigo carmín presenta una relación lineal en la absorbancia con la concentración hasta valores de absorbancia próximos a 2 (véase la práctica 4), no es necesario diluir las muestras. Se dispone de menos cubetas que muestras a analizar, de modo que deben reutilizarse, para lo cual deberán lavarse con agua abundante la pipeta pasteur y las cubetas, limpiando a continuación de gotas externas las caras lisas. Rellenar con los datos de absorbancia la tabla I.

Experimento 2: régimen de un reactor de tanque agitado

**Consejo:** El "experimento 2" dura una hora aproximadamente. Es aconsejable analizar las muestras obtenidas en el "experimento 1" mientras el "experimento 2" está en curso.

Se analizará el régimen de funcionamiento de un reactor de tanque agitado. El volumen del reactor (un matraz de laboratorio) incluyendo la boca de entrada y salida es de **570 cm<sup>3</sup>**.

- a) Poner en marcha la bomba peristáltica. El display de la bomba indica la velocidad de rotación en revoluciones por minuto (rpm) del émbolo de la bomba. Comprobar que la velocidad de rotación está en **160 rpm** y apretar el botón start. De forma inmediata se debe observar un flujo constante de entrada y salida del reactor.
- b) **Poner en marcha el agitador, SIN VARIAR EL PAR DE AGITACIÓN.** El equipo está ajustado para rotar a 250 rpm. Comprobar que las palas del agitador no golpean las paredes del matraz. No importa que la salida del reactor a través del colector (figura 3) sea por pulsos. Colocar un recipiente adecuado (botella) para recoger el agua que sale del reactor.
- c) Medir el caudal que da la bomba en estas condiciones. Se operará del mismo modo que en el apartado b) del experimento 1.
- d) Se toman **4 ml** de la disolución ya preparada de índigo carmín con la jeringa y se inyectan en la correspondiente T a través del septum. Justo al mismo tiempo poner el cronómetro en marcha.
- e) Recoger todo el líquido de salida a **intervalos de 3 minutos, durante 1 hora**. Esto implica la obtención de 20 muestras para analizar. Se utilizarán los recipientes de plástico numerados. **Como no se dispone de suficientes recipientes de plástico, algunos deben utilizarse en más de una muestra, tras lavarlos con agua. Antes de vaciar un recipiente para reutilizarlo, asegurarse de que se ha medido la absorbancia correspondiente a su disolución** (según el apartado g). Al mismo tiempo ir observando el comportamiento del trazador a lo largo del reactor durante todo el experimento y anotarlo en el apartado destinado a observaciones en los resultados.
- f) Transcurrida la hora detener la bomba peristáltica y el agitador, y



**Figura 3.** Detalle del colector

retirar la jeringa del septum.

- g) Analizar la absorbancia de las disoluciones de índigo carmín de las 20 muestras obtenidas, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado f) del experimento 1. Rellenar con los datos de absorbancia la tabla II.

## 2.2.- Cálculos

La absorbancia de una determinada disolución de un compuesto puede estar directamente relacionada con la concentración siempre que ésta no sea demasiado alta, de modo que se cumpla la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar (un factor de proporcionalidad entre absorbancia y concentración, cuyas unidades son  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), C es la concentración del compuesto (M) y l es la longitud del paso óptico en el espectrofotómetro, habitualmente 1 cm. El compuesto utilizado en esta práctica, el índigo carmín, tiene un coeficiente de extinción molar muy elevado (puede obtenerse si se desea de la recta de calibrado presente en la práctica 4 y 5), y además las concentraciones utilizadas en la práctica entran dentro del rango de proporcionalidad, de modo que podemos asegurar que **la absorbancia será proporcional a la concentración de índigo carmín**. Como, además, todas las muestras se corresponden con el mismo volumen de disolución, **la concentración será proporcional a la cantidad de índigo carmín** presente en cada muestra.

Por lo tanto podemos establecer la siguiente proporcionalidad para cada muestra i:  $A_i \propto [\text{índigo carmín}]_i \propto n_i$

donde  $n_i$  es el número de moles o de moléculas en la fracción i. La fracción de moléculas del trazador inyectado que salen en una fracción determinada ( $X_i$ ) será, por lo tanto:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{[\text{índigo carmín}]_i}{\sum [\text{índigo carmín}]_i} = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad (4)$$

Con los resultados de la ecuación 4 se puede completar las tablas I y II, pudiéndose calcular el tiempo de residencia experimental (ecuación 3) y compararlo con el teórico (que se obtiene con la ecuación 1).

## 3.- Materiales y reactivos.

**Reactivos:**

- Disolución acuosa concentrada de índigo carmín (ya preparada).
- Agua

**Material:**

Reactores tubular y de tanque agitado y dispositivos de inyección

Espectrofotómetro UV-Visible

2 bombas peristálticas (dosificadoras de caudal)

1 vaso de precipitados de 250 ml

12 recipientes de plástico numerados

20 viales de vidrio numerados

pipeta Pasteur

Balanza

Cubetas de metacrilato

Jeringa

Papel milimetrado

**4.- Medidas de seguridad y vertido de residuos.**

Se tomarán las medidas de seguridad generales descritas al inicio de este "Guión de Prácticas". Las disoluciones de índigo carmín pueden verse por la pila, puesto que son disoluciones acuosas muy diluidas y de nula toxicidad, la concentración de índigo carmín en las mismas es muy baja y además el trazador utilizado, habitual en laboratorios de química como indicador de pH, no es especialmente tóxico.

**EXPERIMENTO 3: ESTUDIO DEL REGIMEN DE FUNCIONAMIENTO EN REACTORES CONTINUOS IDEALES.**

Nombre y apellidos del coordinador:

--

Nombre y apellidos de los otros miembros del equipo:


Grupo de laboratorio:

Fecha de realización de la práctica:

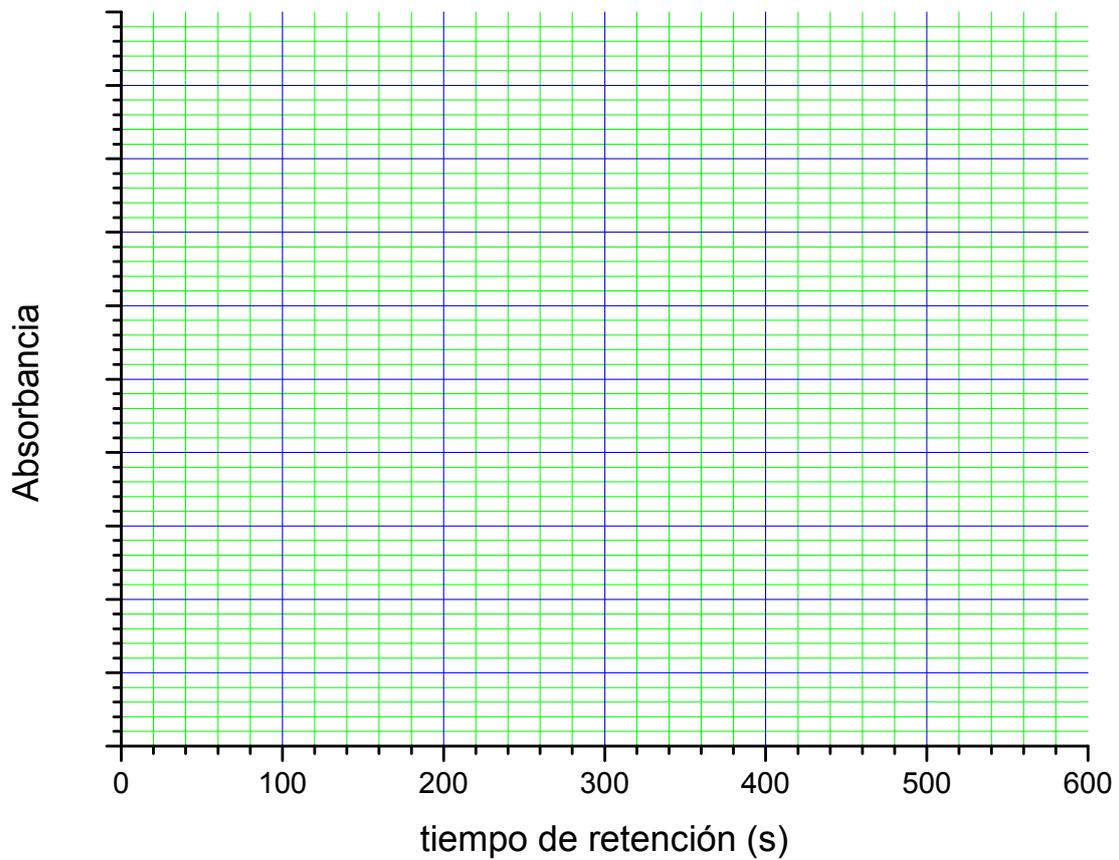
---

**REGIMEN DE UN REACTOR TUBULAR. RESULTADOS**

**TABLA I: REGIMEN DE UN REACTOR TUBULAR**

Muestra	Intervalo de tiempo (s)	Tiempo medio muestra, $t_i$ (s)	Absorbancia (A)	$X_i$	$t_i X_i$
1	0 - 30 s	15 s			
2	30 s - 1 min	45 s			
3	1 min - 1,5 min	75 s			
4	1,5 min - 2 min	105 s			
5	2 min - 2,5 min	135 s			
6	...	...			
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
			$\Sigma A_i =$	$\Sigma t_i X_i =$	

**Representar gráficamente la variación de la absorbancia con el tiempo de retención en el reactor:**



**Caudal de la bomba (ml/min):**

**Tiempo de residencia teórico (TR):**

**Tiempo de residencia experimental:**

**Observaciones:**

**REGIMEN DE UN REACTOR DE TANQUE AGITADO. RESULTADOS**

**TABLA II: REGIMEN DE UN REACTOR DE TANQUE AGITADO**

<b>Muestra</b>	<b>Intervalo de tiempo (min)</b>	<b>Tiempo medio, <math>t_i</math> (min)</b>	<b>Absorbancia (A)</b>	<b><math>X_i</math></b>	<b><math>t_i X_i</math></b>
1	0 - 3 min	1,5 min			
2	3 min - 6 min	4,5 min			
3	6 min - 9 min	7,5 min			
4	...	...			
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
			<b><math>\Sigma A_i =</math></b>	<b><math>\Sigma t_i X_i =</math></b>	

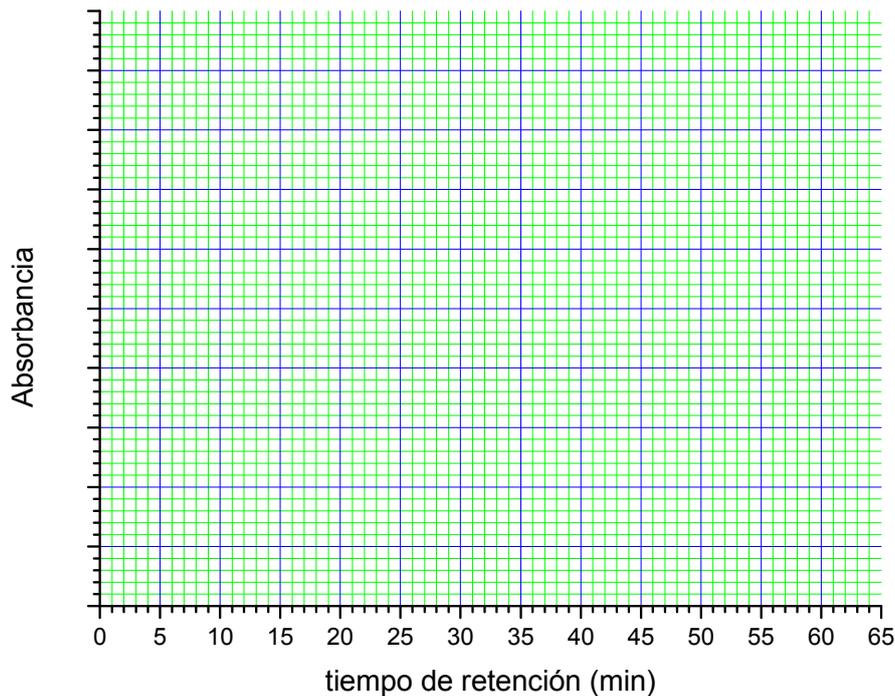
**Caudal de la bomba (ml/min):**

**Tiempo de residencia teórico (TR):**

**Tiempo de residencia experimental:**

**Observaciones:**

**Representar gráficamente la variación de la absorbancia con el tiempo de retención en el reactor:**



### **CUESTIONES**

a) Comparar el comportamiento de ambos reactores y basándose en el modelo de flujo, indicar cual de ellos se aleja más del comportamiento de un reactor ideal.

b) Las desviaciones del comportamiento ideal pueden deberse a la formación de cortocircuitos, volúmenes muertos, zonas de agitación deficiente, retención en las paredes del reactor... etc. Basándose en los resultados y la observación experimental, indicar la o las posibles razones de dichas desviaciones en cada reactor.

c) En una hipotética reacción irreversible  $A \rightarrow \text{productos}$ , justificar si la conversión alcanzada en ambos reactores sería igual, superior o inferior a la que se obtendría en un reactor ideal.

d) Enumerar las posibles fuentes de error en la práctica.

(Continuad las respuestas en el anverso de esta hoja)