

## APLICACIÓN DE LA MEDIDA DE CONDUCTIVIDAD: ANÁLISIS DE CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIA EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

Juan Manuel Juárez Galán, Angel Frías-Ferrer, J. Iniesta, P. Bonete, V. Sáez, E. Expósito, V. García-García, V. Montiel. Grupo de Electroquímica Aplicada. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. Apartado de correos 99, 03080 Alicante (España)

### Objetivo

La Ingeniería Electroquímica como materia multidisciplinar está íntimamente relacionada con la ciencia de materiales, mecánica de fluidos y técnicas de computación entre otras temáticas. Como ejemplo de esta interrelación, se pretende analizar la hidrodinámica de un reactor electroquímico mediante el análisis de la distribución de tiempos de residencia (DTR) por métodos de simulación con ordenador. A través de una simulación por ordenador de la respuesta experimental obtenida con un modelo de patrón de flujo se obtienen una serie de parámetros cuantitativos que caracterizan el comportamiento de reactor en función del caudal ( $Q_v$ ), que se empleará como variable de operación. Estos parámetros se pueden contrastar con otros obtenidos por métodos electroquímicos.

### Palabras clave

Distribución de tiempo se residencia, reactores electroquímicos, filtro-prensa, modelización, trazador.

### Introducción

Existen dos modelos estándar para el comportamiento ideal de un reactor químico continuo desde el punto de vista de la hidrodinámica: el de flujo-pistón y el de tanque agitado, ambos ampliamente estudiados en la literatura [1]. No obstante el comportamiento de los reactores reales siempre se desvía del comportamiento ideal y por lo tanto ha sido necesario el desarrollo de nuevos modelos. Entre ellos, el modelo de dispersión para un reactor tubular presentado por Levenspiel [1] ha dado lugar a un gran desarrollo en este campo. Este modelo considera un comportamiento

hidrodinámico de flujo pistón con dispersión en la dirección general del flujo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad [1]$$

donde  $C$  es la concentración de la propiedad medida,  $t$  es el tiempo,  $z$  es la coordenada en el dirección del flujo,  $v$  es la velocidad lineal del fluido ( $=Q_v/S$ ),  $S$  es la sección perpendicular al flujo y  $D_{ax}$  es el coeficiente de dispersión axial. La ecuación anterior normalmente se expresa en forma adimensional

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad [2]$$

utilizando el número de Peclet,  $Pe=vL/D_{ax}$ , donde  $L$  es la longitud total del reactor en la dirección del flujo,  $\theta$  es el tiempo adimensional definido como ( $=t/\tau$ ) donde  $\tau$  es el tiempo de residencia medio ( $=L/v$ ),  $Z$  es la coordenada adimensional ( $=z/L$ ) y  $C$  es la concentración normalizada de la propiedad medida, que en esta práctica es la conductividad específica.

La resolución de la ecuación (2) depende de las condiciones frontera a la entrada y salida [2]. Este modelo define con gran exactitud varias situaciones reales, en especial aquellas distribuciones de tiempos de residencia tipo Gauss con alta simetría. El modelo que se va a estudiar en esta práctica es un modelo basado en el anterior pero incluye, además, la coexistencia de volúmenes muertos o ralentizados dentro del reactor, situación muy habitual en los reactores comerciales. El modelo a estudiar supone dos caminos preferenciales (cada uno presentando un comportamiento flujo-pistón con dispersión axial) y la existencia en uno de ellos de un volumen muerto (o ralentizado), ver figura 1. Para cada camino, la ecuación diferencial (2) rige el flujo.

Suponiendo unas condiciones de contorno abierto-abierto [2], la ecuación (2) tiene la solución:

$$C(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi\theta}} \exp\left[-\frac{Pe}{4\theta}(1-\theta)\right]^2 \quad [3]$$

En el modelo de simulación propuesto, hay dos flujos y un volumen muerto, con cinco parámetros a ajustar. Estos parámetros son: los dos tiempo de residencia medios  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , los dos números de Peclet  $Pe_1$  y  $Pe_2$  y la relación entre el volumen muerto y el volumen total ( $V_m/V$ ). La relación entre volúmenes ocupados por cada camino y caudales circulantes vienen dados por:

$$V = V_1 + V_2 + V_m \quad [4]$$

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad [5]$$

$$\tau_i = V_i/Q_i \quad [6]$$

El método de optimización utilizado es el Simplex Flexible y la función objetivo a minimizar es la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores calculados y experimentales de la distribución de tiempos de residencia  $E(t)$ :

$$F.O. = \sum [E_{\text{calc}}(t) - E_{\text{exp}}(t)]^2$$

La técnica experimental de estudio se basa en la modificación instantánea de una propiedad del fluido que circula por el sistema a la entrada del reactor y el posterior registro de la variación de esta propiedad con el tiempo a la salida de éste. En este caso, se modifica la conductividad específica del fluido por la inyección instantánea de un pequeño volumen de una disolución saturada de sal.

### Cuestiones previas

- Calibre los aparatos de medida: la sonda de conductividad y los medidores de caudal deben ser calibrados para el fluido y la temperatura de trabajo. Utilice para ello seis caudales prefijados dentro del intervalo que proporcione el sistema de impulsión.
- Determine los valores teóricos de tiempo de residencia para estos seis caudales y sus números de Reynolds. ¿Qué longitud característica utilizaría?

## Parte Experimental. Material, Reactivos y Procedimiento

### Material y Reactivos

La figura 2 muestra un esquema de sistema de prácticas utilizado para medir y analizar la curva estímulo-respuesta. La parte hidráulica consiste en un depósito para el fluido (agua), bombas, rotámetros y válvula de membrana para ajuste fino del caudal. El sistema de medida está constituido por un conductímetro y la célula de conductividad insertada a la salida del reactor. Es aconsejable el registro de la señal con un ordenador personal si bien es posible hacerlo con un registrador X-t. Como trazador se utiliza una disolución saturada con KCl.

Cualquier clase de reactor puede ser sometido a este análisis, siempre y cuando se conozca el volumen total accesible al líquido. En la práctica que se presenta se ha utilizado el reactor filtro-prensa de construcción propia UA200.08 que presenta una paralelepípedo accesible al líquido de dimensiones 18x12x0.8 cm con área activa proyectada de 18x12 cm<sup>2</sup> y una sección transversal a la circulación de fluido de 18x0.8 cm<sup>2</sup>. Una descripción más detallada del reactor se puede encontrar en la referencia [3].

### Procedimiento

Una vez que se ha estabilizado el caudal a estudiar y la temperatura, se lleva a cabo la inyección instantánea de trazador (2-5 mL de disolución saturada de KCl) al mismo tiempo que se empieza a registrar la medida de conductividad a salida del reactor. La inyección del trazador debe ser realizada lo más cerca posible de la entrada al reactor. Para el tratamiento de los datos registrados se ha desarrollado un programa informático en MATLAB al que se le debe introducir los datos de tiempo y conductividad del medio en formato ASCII. En caso de que la respuesta haya sido obtenida mediante un registrador, la curva deberá ser digitalizada. El programa de

ordenador esta puede ser obtenido dirigiéndose a la dirección de correo [angel.frias@ua.es](mailto:angel.frias@ua.es). El programa necesita como datos de partida las dimensiones del compartimento, el nombre del fichero de datos, el caudal volumétrico estudiado, y los valores iniciales de los parámetros a ser ajustados.

La simulación termina cuando el valor de la función objetivo presenta un mínimo y el error entre los valores experimentales y calculados no difiere más de un determinado valor. El programa genera entonces un fichero de salida, también en formato ASCII con cinco columnas de datos: tiempo, distribución de tiempos de residencia experimental, distribución de tiempos de residencia calculada, distribución de tiempos de residencia calculada para el camino 1 y la equivalente para el camino 2. El programa también proporciona los valores optimizados de los parámetros de partida:  $P_e$  y tiempo de residencia medio para cada camino y la relación de volumen de un camino con respecto del total. Una vez ajustados estos valores, también proporciona un valor de la fracción de volumen muerto en el reactor.

### Resultados y discusión

En el ejemplo presentado se han estudiado tres caudales (66, 105 y 155 L/h). La figura 3 muestra la curva experimental y calculadas para un caudal de 105 L/h. Los valores optimizados para los tres caudales se presentan en la tabla 1 donde  $Q_v$  es el caudal (en l/h),  $\tau_i$  es el tiempo de residencia medio del camino  $i$  (en s),  $V_1/V$  es la fracción de volumen del camino 1,  $V_m/V$  es la fracción de volumen muerto. La función objetivo en todos los casos fue menor de  $5,0 \cdot 10^{-3}$ .

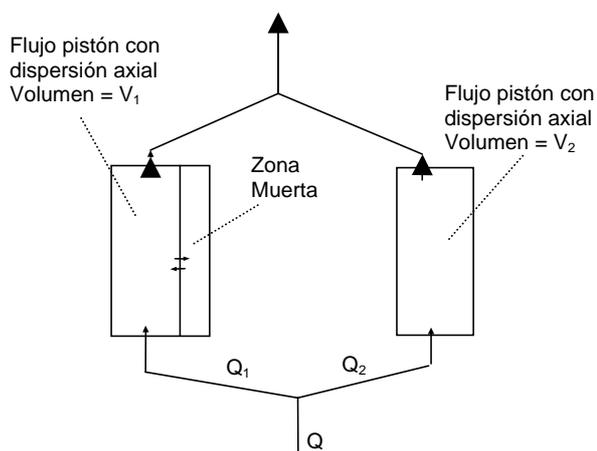


Fig. 1. Esquema del modelo para la caracterización de flujo

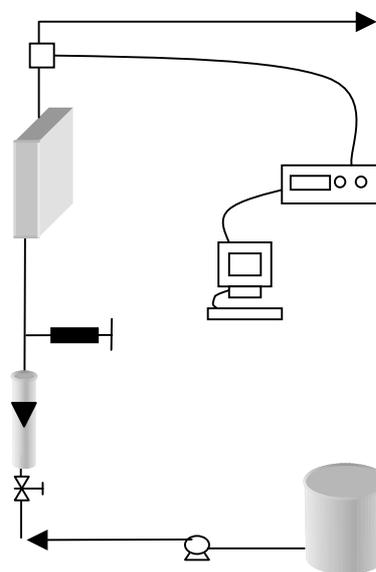


Diagrama del montaje experimental

Fig. 2.

Los principales resultados a destacar son:

- Un aumento en el caudal supone una disminución de los tiempos de residencia para ambos caminos, pero favoreciendo un camino respecto de otro (menores valores de tiempo de residencia y mayores  $P_e$ ).
- El caudal afecta al porcentaje de volumen muerto en el reactor disminuyendo este cuando el caudal aumenta.

-[3] J. González-García, V. Montiel, A. Aldaz, J. A. Conesa, J. R. Pérez, G. Codina, 1998, Ind. Eng. Chem. Res. 37, 4501.

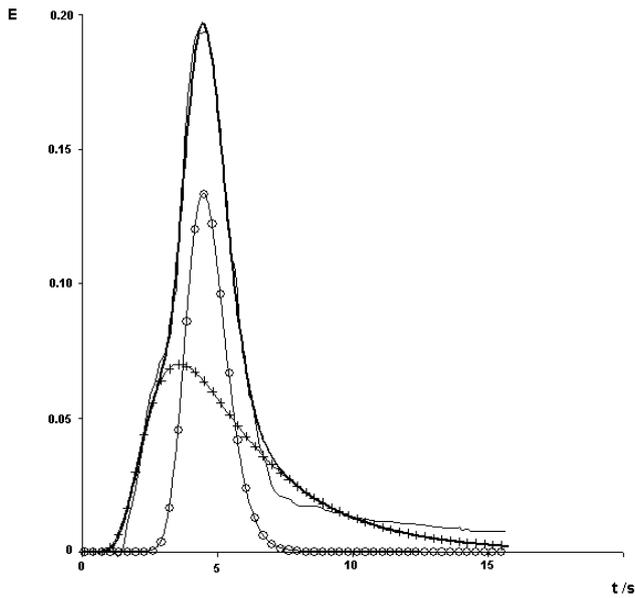


Fig. 3. Superposición de las curvas experimental y calculada para un caudal volumétrico de 105 l/h; + Camino 1; o Camino 2; - Experimental,

$Q_v$	$\tau$	$Pe_1$	$\tau_2$	$Pe_2$	$V_1/V$	$V_m/V$
66	3.84	15	12.7	2.76	0.33	0.42
105	3.38	20	8.74	3.58	0.43	0.21
155	2.41	22	6.65	3.39	0.43	0.1

Tabla 1.- Resultados de la simulación

### Cuestiones sobre la práctica

- ¿Cómo se puede calcular el caudal en el camino 1?
- ¿Qué comentarios puedes hacer sobre la influencia del caudal en el volumen muerto?

### Bibliografía

- [1] O. Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas, Reverté, 1981, .
- [2]K. R. Westerterp, W. P. M. Swaaij, A. A. C. M. Beenackers, 1984, Chemical Reactor Design and Operations , John Wiley & Sons, Amsterdam.