

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA REDOX BROMO-
ÁCIDO FÓRMICO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA CON CINÉTICA DE
SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBÁRICO E
ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO**

TESIS

PRESENTADA A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

KAREN FLORIBEL BONILLA ESCOBAR

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 1,997

08
T(4/99)
C.4

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de tesis titulado:

EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA REDOX BROMO-ÁCIDO FÓRMICO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA CON CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBÁRICO E ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO

Tema que fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química, con fecha 29 de mayo de 1,997


KAREN FLORIBEL BONILLA ESCOBAR

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO: Ing. Herbert René Miranda Barrios
VOCAL 1: Ing. Miguel Ángel Sánchez Guerra
VOCAL 2: Ing. Jack Douglas Ibarra Solórzano
VOCAL 3: Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez
VOCAL 4: Br. Víctor Rafael Lobos Aldana
VOCAL 5: Br. Wagner Gustavo López Cáceres
SECRETARIA: Ing. Gilda Marina Castellanos de Illescas

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN
GENERAL PRIVADO**

DECANO Ing. Herbert René Miranda Barrios
EXAMINADOR Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada
EXAMINADOR Ing. Oscar René Rosal Higueros
EXAMINADOR Ing. Rodolfo Francisco Espinoza Smith
SECRETARIO Ing. y Lcda. Gilda Marina Castellanos de Illescas

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



Guatemala, 10 de septiembre de 1,997

FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

Ingeniero
Julio Chávez
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Estimado Ingeniero Chávez:

Por medio de la presente me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que, habiendo revisado a la estudiante Karen Floribel Bonilla Escobar, carnet 9212258 en el trabajo de tesis titulado: **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA REDOX BROMO-ÁCIDO FÓRMICO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA CON CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBÁRICO E ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO**, me permito darle aprobación al presente informe.

Atentamente,

Ing. Byron R. Baldizón Cancinos
Revisor



Guatemala, 10 de septiembre de 1,997

FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria. zona 12
Guatemala, Centroamérica

Ingeniero
Julio Chávez
Director de la Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Estimado Ingeniero Chávez:

Por la presente me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que, habiendo revisado y asesorado al estudiante Karen Floribel Bonilla Escobar, carnet No. 9212258 en el trabajo de tesis titulado: **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA REDOX BROMO-ÁCIDO FÓRMICO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA CON CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBÁRICO E ISOTÉRMICO A ESCALA DE LABORATORIO**, me permito darle aprobación al presente informe.

Atentamente

Ing. César Alfonso García Guerra
Director CII
Colegiado No. 145

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



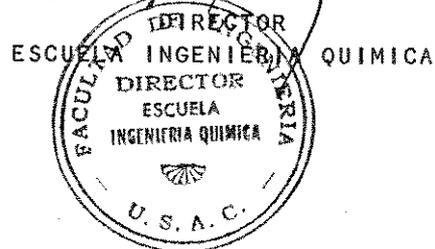
FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química; Ing. Julio Chávez Montúfar, después de conocer el dictamen del asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de Tesis de la estudiante Karen Floribel Bonilla Escobar, titulado: **EVALUACION DEL GRADO DE CONVERSION EN EL SISTEMA REDOX BROMO-ACIDO FORMICO PARA UNA REACCION HOMOGENA CON CINETICA DE SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBARICO E ISOTERMICO A ESCALA DE LABORATORIO**, procede a la autorización del mismo.

Ing. ~~Julio Chávez Montúfar~~



Guatemala, 28 de octubre de 1,997.

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



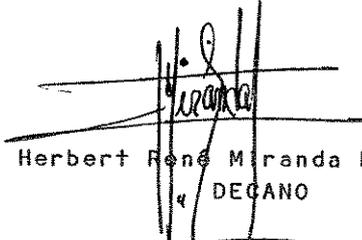
FACULTAD DE INGENIERIA

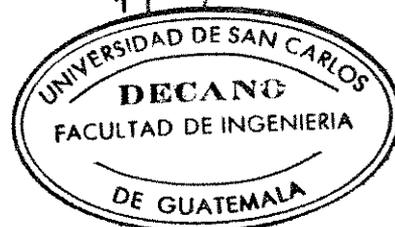
Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de Tesis titulado: **EVALUACION DEL GRADO DE CONVERSION EN EL SISTEMA REDOX BROMO-ACIDO FORMICO PARA UNA REACCION HOMOGENEA CON CINETICA DE SEGUNDO ORDEN UTILIZANDO UN REACTOR TUBULAR ISOBARICO E ISOTERMICO A ESCALA DE LABORATORIO** de la estudiante **Karen Floribel Bonilla Escobar** procede a la autorización para la impresión de la misma.

IMPRIMASE:


Ing. Herbert René Miranda Barrios
DECANO



Guatemala, 28 de octubre de 1,997.

ACTO QUE DEDICO

**A MI MADRE
LUCIA FLORIDALMA ESCOBAR MAACK**

Gracias a ella, a sus esfuerzos y su confianza depositada en mí,
he podido llegar hasta este día.

**A MI HERMANITO
MIGUEL ÁNGEL JOSÉ DÁVILA ESCOBAR**

Para que el esfuerzo de estos años de carrera universitaria le sirvan de estímulo
y ejemplo para sus propios logros y metas.

**A MI NOVIO
CÉSAR RICARDO CALDERÓN RÉGIL**

Gracias a su apoyo, comprensión y cariño, tanto en la realización de esta tesis
como en lo cotidiano de cada día.

A MIS AMIGOS Y AMIGAS
Compañeros de penas, historias y pláticas en clases y pasillos:

Brenda, Ingrid María, Elbita, Karina, Ingrid, Claudia, Maricruz, Mercedes,
Byron, Saúl, Ronald, Víctor, Jorge, Oscar.

AGRADECIMIENTOS

Al Ing. César Alfonso García Guerra, por su gran ayuda en el desarrollo de ésta investigación como asesor y también a lo largo de toda mi carrera universitaria.

Al Ing. Byron Baldizón Cancinos, por sus consejos y su valiosa colaboración tanto en la realización de esta tesis como en los cursos impartidos a lo largo de la carrera.

A la Inga. Telma Maricela Cano Morales, por su comprensión, apoyo y amistad.

Al Ing. César Calderón, por su ejemplo, sus consejos y su tiempo compartido que ayudaron a que esta tesis se concluyera satisfactoriamente.

A la familia Calderón Régil, por su infinita colaboración en la realización de esta tesis, por el cariño, la comprensión y el apoyo que siempre pude sentir en el seno de su familia.

ÍNDICE

CONTENIDO	Pág.
Índice de ilustraciones	*
Glosario	**
Introducción	i
Resumen	ii
1. Justificación	iii
2. Objetivos generales	iv
Objetivos específicos	v
3. Hipótesis	vi
4. Hipótesis estadística	vii
5. Antecedentes y marco teórico	01
5.1 Investigaciones anteriores	01
5.2 Conceptos fundamentales de cinética	04
5.3 Fundamentos teóricos de los reactores químicos	07
5.4 Reacciones de óxido - reducción	16
5.5 Antecedentes del sistema Br ₂ - HCOOH	19
5.6 Fundamentos de espectroscopía	22
6. Metodología de la investigación	28
6.1 Localización	28
6.2 Reactivos	28
6.3 Equipo y materiales	28
6.4 Recurso humano	29
6.5 Metodología experimental	30
7. Análisis de los datos	34
7.1 Modelo estadístico	34
8. Resultados	36
9. Discusión de resultados	37
Conclusiones	viii
Recomendaciones	x
Referencias bibliográficas	xi

Apéndice

- 10. Muestra de cálculo
- 11. Tablas
 - 11.1 Análisis estadístico
- 12. Gráficas

xiv
xvii
xxvii
xl

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

TABLAS

	Pág.
Tabla No.1 Velocidad de reacción entre Br_2 y HCOOH (25°C)	21
Tabla No.2 Datos experimentales en la determinación de la longitud de onda óptima para el Br_2	xviii
Tabla No.3 Diseño de tratamientos para el proyecto de tesis	xix
Tabla No.4 Datos para curva de calibración de los flujos de reactivos alimentación al reactor tubular en función de la altura de colocación de los depósitos	xx
Tabla No.5 Datos para curva de calibración en el espectrofotómetro Spectronic 20, Bausch & Lomb, para lecturas de Br_2 residual en el sistema Br_2 - HCOOH . Long. de onda = 480 nm	xxi
Tabla No.6A Br_2 remanente en el sistema Br_2 - HCOOH a diferentes longitudes en el reactor tubular Lectura directa de %transmitancia en el espectrofotómetro concentración de bromo molecular 0.015 M	xxiii
Tabla No.6B Br_2 remanente en el sistema Br_2 - HCOOH a diferentes longitudes en el reactor tubular Lectura directa de %transmitancia en el espectrofotómetro concentración de bromo molecular 0.03 M	xxiii
Tabla No.6C Br_2 remanente en el sistema Br_2 - HCOOH a diferentes longitudes en el reactor tubular Lectura directa de %transmitancia en el espectrofotómetro Concentración de bromo molecular 0,016 M	xxiv
Tabla No.7A Br_2 remanente en el sistema Br_2 - HCOOH a diferentes longitudes en el reactor tubular Lectura directa de %conversión para Br_2 concentración de bromo molecular 0.015 M	xxiv

Tabla No.7B

Br₂ remanente en el sistema Br₂-HCOOH a diferentes longitudes
en el reactor tubular

Lectura directa de %conversión para Br₂
concentración de bromo molecular 0.03 M

xxv

Tabla No.7C

Br₂ remanente en el sistema Br₂-HCOOH a diferentes longitudes
en el reactor tubular

Lectura directa de %conversión para Br₂
concentración de bromo molecular 0.06 M

xxv

Tabla No.8

Tiempo medio de residencia en el reator tubular

xxvi

GRAFICAS

	Pág.
Gráfica No. 1 Cambio en la concentración de Br_2 como función del tiempo de reacción con el HCOOH	19
Gráfica No.2 Velocidad instantánea de reacción entre Br_2 y HCOOH (25°C)	21
Gráfica No.3 Sistema reaccionante $\text{Br}_2 - \text{HCOOH}$. Velocidad vrs [Br_2]	22
Gráfica No.4 Espectro de absorción en la determinación de la longitud de onda óptima para el Br_2	xviii
Gráfica No.5 Curva de calibración para flujo de reactivos en función de la altura de colocación de los depósitos	xx
Gráfica No.6 Curva de calibración para el espectrofotómetro Spectronic 29, Bausch & Lomb	xxi
Gráfica No. 7 Correlación Br_2 vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. $\text{Br}_2 = 0.015$ $\text{HCOOH} = 0.015$	xli
Gráfica No. 8 Correlación Br_2 vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. $\text{Br}_2 = 0.015$ $\text{HCOOH} = 0.03$	xli
Gráfica No. 9 Correlación Br_2 vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. $\text{Br}_2 = 0.015$ $\text{HCOOH} = 0.06$	xli
Gráfica No. 10 Correlación Br_2 vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. $\text{Br}_2 = 0.015$ $\text{HCOOH} = 0.015$	xlii

Gráfica No. 11 Correlación Br ₂ vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. Br ₂ = 0.015 HCOOH = 0.015	xlii
Gráfica No. 12 Correlación Br ₂ vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. Br ₂ = 0.015 HCOOH = 0.015	xlii
Gráfica No. 13 Correlación Br ₂ vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. Br ₂ = 0.015 HCOOH = 0.015	xliii
Gráfica No. 14 Correlación Br ₂ vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. Br ₂ = 0.015 HCOOH = 0.015	xliii
Gráfica No. 15 Correlación Br ₂ vrs longitud en el reactor para cálculo de la concentración de bromo nominal. Br ₂ = 0.015 HCOOH = 0.015	xliii
Gráfica No. 16 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ = HCOOH	xliv
Gráfica No. 17 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ > HCOOH	xliv
Gráfica No. 18 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ < HCOOH	xlv
Gráfica No. 19 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ = 0.015 y variaciones de HCOOH	xlv
Gráfica No. 20 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ = 0.03 y variaciones de HCOOH	xlvi
Gráfica No. 21 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de Br ₂ = 0.06 y variaciones de HCOOH	xlvi

Gráfica No. 22 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de HCOOH = 0.015 y variaciones de Br2	xlvi
Gráfica No. 23 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de HCOOH = 0.03 y variaciones de Br2	xlvi
Gráfica No. 24 Relación de conversión en función de la longitud de reactor Concentraciones de HCOOH = 0.06 y variaciones de Br2	xlvi
Gráfica No. 25 Relación de conversión vrs Br2 vrs HCOOH Longitud en el reactor tubular de 51.3 cm	xlix
Gráfica No. 26 Relación de conversión vrs Br2 vrs HCOOH Longitud en el reactor tubular de 102.6 cm	xlix
Gráfica No. 27 Relación de conversión vrs Br2 vrs HCOOH Longitud en el reactor tubular de 153.9 cm	l
Gráfica No. 28 Relación de conversión vrs Br2 vrs HCOOH Longitud en el reactor tubular de 205.2 cm	l
Gráfica No. 29 Relación de conversión vrs Br2 vrs HCOOH Longitud en el reactor tubular de 256.5 cm	li

FIGURAS

	Pág.
Figura No. 1 Reactor de flujo discontinuo	8
Figura No. 2 Reactor de mezcla completa	9
Figura No. 3 Reactor de flujo en pistón	10
Figura No. 4 Distancia a lo largo del reactor tubular	12
Figura No. 5 Esquema óptico del colorímetro Spectronic 20, Bausch & Lomb	24
Figura No. 6 Esquema del reactor tubular a escala de laboratorio	lii

GLOSARIO

Cinética química: se llama así al estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas.

Concentración: relación de masa o volumen de un soluto a una masa o volumen específicos de un disolvente o solución.

Constante de equilibrio: para una reacción de equilibrio a una temperatura dada, la relación del producto de las concentraciones de los productos de la reacción al producto de las concentraciones de los reactantes, con cada término elevado a una potencia igual al coeficiente estequiométrico de la especie en la reacción.

Constante de velocidad: (k) es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de una reacción y los términos de concentración en la ecuación de velocidad.

Densidad: Relación de masa de una sustancia por unidad de volumen.

Ecuación química: representación de una ecuación química en la que se muestra en orden, las fórmulas de las especies reactantes, una flecha y las fórmulas de los productos, con números iguales de átomos en ambos lados de la ecuación.

Equilibrio: estado de un sistema que se obtiene del balance de las fuerzas o velocidades opuestas.

Espectrofotómetro: instrumento que se utiliza para medir la rotación observada de las sustancias ópticamente activas

Mezcla homogénea: mezcla de sustancias puras que tienen la misma composición general, una solución.

Orden de molecularidad: clasificación de las reacciones químicas en primero, segundo y tercer grado, dependiendo del número de moléculas que intervienen en la reacción.

Oxidación: estado en el cual una especie química ha perdido uno o más electrones.

Reacciones químicas: se produce una reacción química cuando se combinan dos o más sustancias para dar otras nuevas, o cuando una de ellas se descompone y da lugar a la formación de productos diferentes.

Reacciones homogéneas: reacciones químicas que se efectúan en una sola fase.

Reacciones heterogéneas: reacciones químicas en las que se observa la presencia de dos o más fases.

Reacciones de segundo orden: en un cambio de segundo orden o bimolecular, reaccionan dos moléculas de la misma especie o dos especies diferentes.

Reacciones de óxido-reducción: reacciones químicas en las que se produce una transferencia de electrones de una sustancia a otra, se conocen también como reacciones REDOX.

Reducción: estado en el cual una especie química ha ganado uno o más electrones.

INTRODUCCIÓN

El trabajo de investigación a desarrollar da continuidad a los estudios realizados en un reactor tubular isotérmico e isobárico a escala de laboratorio, en el cual se han evaluado ya la condiciones del diseño y optimización en la operación, así como el progreso de sistemas reaccionantes catalizados o no, para cinéticas de orden diverso.

La investigación se realiza para el sistema redox: bromo molecular - ácido fórmico, ($\text{Br}_2\text{-HCOOH}$) en el cual se evalúa la reducción de bromo molecular a bromuro (Br^-) para diferentes concentraciones iniciales de reactantes. El progreso de la reacción se determina en base a la respuesta espectrofotométrica medida por el cambio en la intensidad de coloración de la mezcla reaccionante, la variación en la concentración de bromo molecular residual presente medida mediante el espectrofotómetro hace posible el cálculo de la conversión de reactivo indicada. El sistema se trabaja a presión y temperatura constantes en todos los puntos de muestreo a lo largo del reactor.

La evaluación de este nuevo sistema reaccionante en el reactor tubular, permitirá ampliar las fuentes de investigación acerca de posibles sistemas químicos, y así disponer de información teórico-práctica para evaluar técnicas de laboratorio en el curso de Cinética de los Procesos Químicos y en la cual se podrán utilizar para evaluar diversidad de parámetros cinéticos y proceder en proyectos posteriores al diseño del Manual de Prácticas de laboratorio de dicho curso.

RESUMEN

El presente trabajo desarrolló como objetivos principales el estudio del grado de conversión para la reacción homogénea redox con cinética de segundo orden para el sistema bromo molecular-ácido fórmico, así como la determinación de las concentraciones necesarias para la obtención del mayor grado de conversión de bromo molecular a bromuro.

Se utilizaron para la experimentación concentraciones nominales de bromo molecular y ácido fórmico en tres niveles de molaridad : 0.015, 0.03 y 0.06 a una temperatura ambiente de 22 C, en muestreos a lo largo del reactor tubular isotérmico a escala de laboratorio (51.3, 102.6, 153.9, 205.2 y 256.5 cm), se realizó en tres repeticiones para cada una de las corridas experimentales, dando como resultado un total de 45×3 tratamientos, es decir 135 unidades experimentales, a las cuales se aplicó un diseño estadístico factorial completamente al azar. Además se aplicó la prueba de intervalos múltiples de Duncan de comparación de medias para evaluar la hipótesis de trabajo y comprobar si los diferentes tratamientos tienen efectos distintos sobre la variable de respuesta.

De los resultados experimentales se llega a concluir que se rechaza la hipótesis estadística nula, es decir, sí existe variación significativa en la reducción de bromo molecular a bromuro para las diferentes concentraciones iniciales de bromo molecular y ácido fórmico a lo largo de la longitud del reactor tubular, ya que todos los tratamientos son de igual importancia al momento de la realización de la experimentación.

Finalmente, se comparó la eficiencia en la reacción del sistema bromo molecular-ácido fórmico con el sistema bromo molecular - ácido oxálico sujeto a estudio con anterioridad y de la comparación se llegó a determinar que el ácido fórmico es un mejor reductor para el bromo molecular que el ácido oxálico, observándose porcentajes de conversiones de bromo molecular a bromuro hasta de un 48% en relación a un 22% para el ácido oxálico.

1.JUSTIFICACIÓN

- 1.1 El estudio de la evaluación de la conversión para el sistema de segundo orden bromo molecular - bromuro ampliará los conocimientos que se tienen ya acerca del manejo, operación y optimización del reactor tubular a escala de laboratorio, proporcionando un nuevo tipo de sistema que podrá ser referencia teórico-práctica en la implementación del manual de laboratorio para el curso de Cinética de los Procesos Químicos.

- 1.2 Los procedimientos necesarios para el manejo de los reactantes del sistema redox: bromo molecular-acido fórmico, permitirán evaluar las medidas de seguridad para así verificar la factibilidad de su implementación como práctica de laboratorio, sin que exista un alto riesgo de envenenamiento o quemaduras.

- 1.3 La utilización del reactor tubular y el espectrofotómetro como recurso en la investigación proporcionará un método más rápido y preciso en la evaluación experimental de la conversión del sistema reaccionante bromo molecular-acido fórmico, introduciendo así una técnica analítica moderna posible a utilizar en la experimentación en el laboratorio del curso de Cinética de Procesos Químicos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GENERALES:

- 2.1.1 Estudiar el grado de conversión en la reacción homogénea redox, con una cinética de segundo orden para el sistema bromo - ácido fórmico ($\text{Br}_2\text{-HCOOH}$), para un reactor tubular isobárico e isotérmico a escala de laboratorio.

- 2.1.2 Establecer términos de referencia para la evaluación de dicho sistema y su factibilidad para evaluarse como práctica de laboratorio en el curso de Cinética de los Procesos Químicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- 2.2.1 Evaluar la oxidación del ácido fórmico, en función de la reducción del bromo molecular en solución acuosa, monitoreado espectrofotométricamente por la disminución de la densidad óptica a la longitud de onda más adecuada.
- 2.2.2 Determinar las concentraciones de reactantes necesarias para la obtención del máximo grado de conversión en la reducción de bromo molecular, en el rango de concentraciones investigado.
- 2.2.3 Realizar una evaluación estadística mediante diseño experimental y verificar la existencia de diferencias significativas entre los factores de variación en la reducción del bromo.
- 2.2.4 Establecer la eficiencia de la conversión del sistema ácido fórmico - bromo molecular estudiado en éste proyecto, respecto al sistema ácido oxálico bromo molecular realizado anteriormente.

3. HIPÓTESIS

Es posible evaluar la conversión de bromo molecular a bromuro para diferentes concentraciones iniciales de agente oxidante: bromo (Br_2), y agente reductor ácido fórmico (HCOOH), mediante monitoreos realizados a lo largo de un reactor tubular isobárico e isotérmico a escala de laboratorio.

4. HIPÓTESIS ESTADÍSTICA

H1: Existe variación significativa en la reducción de bromo molecular (X) a bromuro para diferentes concentraciones iniciales de reactantes en el sistema redox: ácido fórmico- bromo molecular, en función de la longitud (l) del reactor tubular:

$$X_{I1} \neq X_{I2} \neq X_{I3} \neq \dots \neq X_{In}$$

donde X es la conversión de bromo molecular a bromuro, con tres repeticiones y el subíndice indica el número del tratamiento.

H0: No existe variación significativa.

$$X_{I1} = X_{I2} = X_{I3} = \dots = X_{In}$$

5. ANTECEDENTES Y MARCO TEORICO

5.1 Investigaciones anteriores:

El estudio del diseño y operación que se ha hecho ya en el reactor tubular a escala de laboratorio abarca un amplio estudio en el que se han evaluado diferentes tipos de reacciones químicas y condiciones de operación en el reactor, todos estos estudios se han llevado a cabo por la iniciativa del ingeniero químico César García Guerra a partir de su participación en el Seminario sobre "La Enseñanza de la Ingeniería Química" realizado por la Universidad de Puebla, México 1982.

En 1984, Teresa Lisely de León Arana desarrolló el trabajo de tesis sobre la **EVALUACIÓN DEL DISEÑO DE UN REACTOR QUÍMICO TUBULAR TIPO LABORATORIO COMO RECURSO DOCENTE PARA LA PRÁCTICA DEL CURSO DE CINÉTICA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS**, (Ref. No.6) en la cual se evaluaron los parámetros de temperatura, concentración, longitud del reactor para obtener una mayor conversión en la reacción de la oxidación del ion yoduro por el ion persulfato respecto del yodo libre obtenido en la reacción. Para ésta Tesis se utilizaron concentraciones de $K_2S_2O_8$ entre 0.05 a 0.2 M y concentraciones de KI entre 0.1 a 0.4 M, temperaturas entre 20 y 60 °C, velocidad de alimentación entre 2 a 4 mol/s. Se obtuvo una conversión máxima de 65 % con un tiempo de residencia de 1.53 s, utilizó para ello una longitud de reactor de 1.20 m.

En 1986, se publicó el trabajo de investigación del estudiante Francisco Aben Rosales Cerezo, titulado **HIDRÓLISIS DE LA SACAROSA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO DILUIDO EN CONDICIONES ISOTERMAS, ADAPTADA AL REACTOR TUBULAR TIPO LABORATORIO**, (Ref. No. 17), en el cual se efectúa la hidrólisis (ruptura de la molécula) de sacarosa, en sus dos componentes fructosa y glucosa por medio de ácido clorhídrico;

en éste trabajo experimentó a diferentes temperaturas con concentraciones constantes de azúcar y ácido clorhídrico. Se llegó a obtener bajo éstas condiciones una temperatura óptima de 65°C con una concentración de sacarosa de 1.9476 M. Se obtuvo en dicha investigación una inversión máxima de Sacarosa de 1.98% con una velocidad espacial de 0.063 min. para una longitud de reactor de 1.20 metros.

El mismo autor desarrolló también su trabajo de tesis en el reactor tubular en donde evaluó la **OPTIMIZACIÓN DE LA OPERACIÓN DE UN REACTOR DE LABORATORIO A TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN CONSTANTE PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE PRIMER ORDEN**, (Ref. No 18) para hacer esta investigación utilizó la reacción de pseudo primer orden de hidrólisis de la sacarosa con ácido clorhídrico diluido para producir inversión de sacarosa (ruptura de la molécula en glucosa y fructosa).

Se obtuvo como resultado de la investigación que la condición de temperatura óptima de operación es de 70 °C, con concentración de sacarosa de 0.29844 M; pH de la solución de HCl de 1.2; concentración de HCl de 0.063095 M, para obtener una conversión máxima de 91.78% con un tiempo de residencia de 1.59 s para una longitud de reactor de 3.60 m.

En octubre de 1988 el trabajo de tesis del estudiante Walter Oswaldo Zelada Sánchez se tituló **EVALUACIÓN DE UN REACTOR TIPO TUBULAR DE LABORATORIO PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA E IRREVERSIBLE DE SEGUNDO ORDEN (SISTEMA ACETATO DE ETILO-HIDRÓXIDO DE SODIO)**, (Ref. No. 22) se utilizaron para la experimentación concentraciones de 0.05 a 0.15 M; se obtuvo como resultado de la investigación, una constante de velocidad de reacción $K = 0.1547 \text{ mol.seg}$, un orden de reacción de $n = 2.055$, tiempo de residencia de 13.011256 seg. y un porcentaje de conversión máxima = 38.06.

En 1989 se presentó el trabajo de tesis titulado **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN PARA UNA REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN (SISTEMA YODURO-PERSULFATO) CATALIZADA, A DIFERENTES CONCENTRACIONES, REALIZADA EN UN REACTOR TUBULAR, ESCALA LABORATORIO, A DIFERENTES TEMPERATURAS DE OPERACIÓN**, (Ref. No. 4) por la estudiante Telma Maricela Cano Morales. En éste informe de tesis se evalúan los valores óptimos de las variables de operación, tales como la temperatura, concentración inicial de reactantes y longitud del reactor para así obtener el máximo porcentaje de conversión de la reacción. Se operó el reactor a tres diferentes temperaturas $T_1 = 22^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 40^{\circ}\text{C}$ y $T_3 = 60^{\circ}\text{C}$, las concentraciones iniciales de reactantes se fijaron en 0.01, 0.02 y 0.03 M .

En la investigación se utilizó, para el tratamiento de los datos, un modelo estadístico de diseño experimental con un arreglo combinatorio y una distribución completamente al azar con cuatro repeticiones, finalmente se aplicó la prueba de Tukey para determinar el mejor tratamiento, el cual se encuentra a una temperatura de 60°C , con una concentración inicial de reactantes de 0.03 M, para una longitud de reactor de 3.20 m y un porcentaje de conversión del 51.6%.

En agosto de 1,991 el estudiante Willy Vidal Pirir Rojas presentó su trabajo de tesis titulado: **EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN EN EL SISTEMA QUÍMICO CLORURO FÉRRICO-CLORURO ESTANNOSO, CATALIZADO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO, CORRESPONDIENTE A UNA CINÉTICA DE TERCER ORDEN Y REALIZADO A DIFERENTES CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS DE OPERACIÓN EN UN REACTOR TUBULAR A ESCALA DE LABORATORIO**, (Ref. No.16) en ésta tesis se evaluaron las condiciones óptimas de operación tales como: concentraciones iniciales de reactantes, temperatura y longitud del reactor para obtener el mayor porcentaje de conversión en el sistema indicado.

La estudiante Claudia Cristina Urizar Pérez presenta su trabajo de tesis en el mes de junio de 1,994 el cual se titula : **EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL GRADO DE CONVERSIÓN PARA UNA REACCIÓN HOMOGÉNEA DE SEGUNDO ORDEN (SISTEMA YODURO-PERSULFATO) A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE REACTANTES, EN UN REACTOR TUBULAR ISOTÉRMICO, A ESCALA DE LABORATORIO**, (Ref. No. 21) en la realización de éste estudio se utilizaron concentraciones iniciales de yoduro de potasio y persulfato de potasio de 0.01M, 0.02M y 0.03M en relación unitaria, y como catalizador, una solución de sulfato de hierro heptahidratado y sulfato de cobre pentahidratado a una relación de 0.75:1. Se utilizó una longitud de reactor de 359.60 cm. Como resultado de la experimentación se llegó a obtener un porcentaje de conversión de 89.93, el cual se alcanza para una concentración inicial de reactantes de 0.03M y una concentración de catalizador de 0.6/0.8 M.

5.2 Conceptos fundamentales de cinética:

Según Levenspiel (Ref. No. 11 Pág. 4), el estudio y manejo de reactores químicos tiene gran importancia teórica y práctica en la ingeniería química, ya que es en éste tipo de equipo en los que se evalúa, bajo condiciones controladas la transformación química de sustancias, las cuales resultan de interés tanto teórico científico como práctico industrial, lo que permite mejorar los métodos y poder hacer posible su implementación y utilización en la industria. El manejo y operación de los reactores químicos incluye consideraciones y conceptos fundamentales de Cinética de Reacciones Químicas, los cuales se detallan a continuación:

5.2.1 Reacciones químicas: Se produce una reacción química cuando se combinan dos o más sustancias para dar otras nuevas, o cuando una de ellas se descompone y da lugar a la formación de productos diferentes. (Brown, Ref. No. 3 Pág. 62).

5.2.2 Clasificación de las reacciones químicas: Según Levenspiel (Ref. No. 11 Pág. 4), existen muchas formas de clasificar las reacciones químicas sin embargo el esquema más útil es el que resulta de dividir las de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, de ésta forma se tienen reacciones homogéneas y heterogéneas.

Reacciones homogéneas: si se efectúa en una sola fase.

Reacciones heterogéneas: si se observa en la reacción la presencia de 2 o más fases.

Estas reacciones pueden ser o no catalizadas, es decir se puede alterar la velocidad de reacción por la presencia de materiales que no son reactivos ni productos, sino únicamente están presentes y que tienen el efecto de retardar o acelerar el progreso de la reacción.

5.2.3 Variables que afectan la velocidad de reacción: Levenspiel también indica,

(Ref. No. 11 Pág. 5), que *la velocidad de una reacción Química puede estar afectada por diversas variables en los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, presión y composición del sistema en cuestión*, mientras que en los sistemas heterogéneos, como esta presente más de una fase, el problema es más complejo. El sistema trabajado en la presente investigación es de tipo homogéneo, se efectúa en una sola fase, y la experimentación se lleva a cabo en un proceso isobárico e isotérmico por lo que la única variable que afectará la velocidad de la reacción será la composición inicial de los reactivos, es decir las concentraciones iniciales que se utilicen de los reactivos al operar el reactor tubular.

5.2.4 Ecuación general de la velocidad de reacción: La velocidad puede expresarse en función de la velocidad con que desaparece cualquiera de los reactivos o con que aparece cualquiera de

los productos resultantes, así para una reacción general irreversible: Levenspiel (Ref. No. 11 Pág. 5)



En función de la desaparición de A, la velocidad se expresa matemáticamente por la ecuación diferencial general:

$$-dn_A = k_a n_A^{a-1} C_B^b C_D^d \quad (2)$$

en la que n_A representa el número de moles de A presentes en la unidad de masa;

C_A, C_B, C_D la concentración de las especies A B y D respectivamente, en moles por

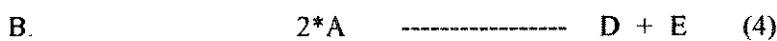
unidad de volumen y k la constante específica de la velocidad de reacción.

5.2.5 Orden de molecularidad:

Según Levenspiel (Ref. No. 11), las reacciones se clasifican en reacciones de primero, segundo y tercer orden o de ordenes más elevados, según el número de moléculas que parecen entrar en la reacción, tal como lo determina la reacción existente entre la velocidad y las concentraciones de los reactivos. La ecuación química estequiométrica no fija por necesidad el orden de la reacción, este sólo puede calcularse experimentalmente.

5.2.6 Reacciones de segundo orden:

En un cambio de segundo orden o bimolecular, reaccionan dos moléculas de la misma especie o de especies diferentes:



Las ecuaciones generales de velocidad para los casos anteriores son:

A. $-dn_A = k_2 n_A C_B \quad (5)$

$$B. \quad -dn_A = k_2 n_A C_A \quad (6)$$

a volumen constante.

Si C_{A0} , C_{B0} son las concentraciones iniciales de reactantes y C_A y C_B las concentraciones después de transcurrido un tiempo θ , integrando la ecuación (6) se tiene:

$$K_2 = (1/\theta * C_{A0}) * ((C_{A0} - C_A)/C_A) \quad (7)$$

5.3 Fundamentos teóricos de los reactores químicos

Según Denbigh & Turner (Ref. No 8 Pág. 15), la aplicación de fundamentos, teorías y datos fisico-químicos al diseño y operación de los reactores químicos, constituye uno de los campos de mayor interés dentro de la ingeniería química.

Para cualquier tipo de proceso o reacción que se desee implementar es necesario tomar en cuenta los puntos siguientes:

- 1) Seleccionar el mejor tipo de reactor o sistema de reacción para obtener una cantidad determinada de el producto deseado.
- 2) Determinar el tamaño óptimo del reactor o sistema de reacción.
- 3) Establecer el mejor método de operación; es decir, fijar las variables de operación, como: presión, temperatura, composición de la alimentación, flujos, etc.

Para el caso particular de éste tipo de reacción, estos aspectos del diseño del proceso ya han sido estudiados y establecidos en los trabajos de investigación anteriores, por lo cual estos antecedentes permiten seleccionar las condiciones de operación para la experimentación.

5.3.1 Clasificación de los reactores químicos:

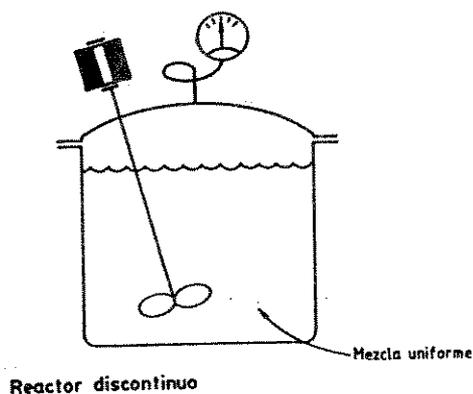
5.3.1.1 Según el intercambio de materia

La clasificación más elemental de los reactores es aquella que tiene en cuenta el posible intercambio de materia. Según Denbigh & Turner (Ref. No 8 Pág. 15) se distinguen así tres tipos de reactores:

- a) Discontinuo
- b) Continuo
- c) Semicontinuo

Durante la operación del reactor discontinuo no existe intercambio de materia con el exterior.

Figura No. 1



Se alimentan los reactantes de una vez, y cuando la reacción se ha efectuado se retira todo el contenido del reactor. En este sistema la temperatura, presión y composición pueden variar a lo largo del tiempo de operación.

Los reactores discontinuos se utilizan en la producción de pequeñas cantidades, donde presentan ventajas de una gran flexibilidad de operación y bajos costos de instalación.

En el reactor continuo la alimentación de los reactantes y la salida de los productos se hace de forma ininterrumpida. Las variables del sistema (cuando el reactor alcanza el estado

independiente es la longitud del mismo a lo largo del cual pueden existir variaciones de temperatura, presión y composición.

Los reactores continuos se suelen emplear en producciones grandes, donde comparados con los reactores discontinuos, generalmente presentan las siguientes ventajas:

- a) disminuyen los costos de operación al eliminar la carga y descarga de los reactores y facilitar el control automático.
- b) mejoran el mantenimiento de la calidad del producto al ser las condiciones de operación más reproducibles.

En el reactor semicontinuo, alguno de los reactantes o productos se alimenta o extrae continuamente mientras que el resto permanece en el reactor.

5.3.1.2 Según su geometría

La clasificación de reactores según su forma geométrica es también importante. Los reactores discontinuos o semicontinuos, por lo general se construyen en forma de tanques provistos de agitador. Las tres dimensiones del reactor suelen ser semejantes, con objeto de obtener un buen grado de mezcla y una distribución de temperatura uniforme y un menor consumo de materiales en su construcción. Por su lado, *los reactores continuos pueden tener la forma de tanque o estar diseñados en forma tubular.*

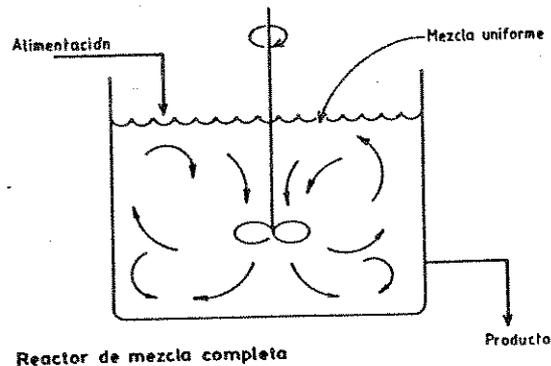


Fig. No 2

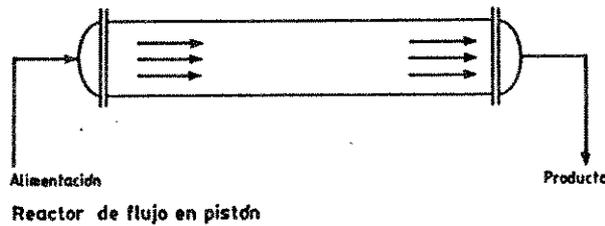


Fig. No 3

5.3.1.3 Según la temperatura de operación

Según Denbigh & Turner (Ref. No 8 Pág. 15), otra clasificación podría basarse en el método de operación de estos reactores con respecto a la temperatura.

- a) *isotermos*
- b) *adiabáticos*
- c) *no isotermos*

En los reactores isotermos se mantiene la temperatura durante la reacción, de manera que será necesario añadir o eliminar calor al reactor, según la reacción sea endotérmica o exotérmica, respectivamente. Este es el reactor más fácil de calcular, pero su utilización es limitada. La operación en condiciones adiabáticas supone un aislamiento total del reactor con el medio exterior. Las variaciones de la temperatura, dentro del reactor, vienen determinadas por el calor de la reacción.

En los reactores no isotermos, una cantidad de calor se añade o elimina del reactor, de manera que la temperatura no permanece constante durante el transcurso de la reacción. Este es el tipo de reactor más utilizado en aplicaciones industriales.

5.3.1.4 Según sus características de diseño

También según Denbigh & Turner (Ref. No 8 Pág. 15) se clasifica a los reactores de la siguiente manera:

1. Reactor tanque
2. Reactor en torre
3. Reactor de lecho fluidizado
4. Reactor para fases dispersadas
5. *Reactor tubular*

Debido a que el reactor tubular es el que se opera y evalúa en la presente investigación, se ampliará la información sobre este tipo de reactor.

5.3.1.5 EL REACTOR TUBULAR

De acuerdo a Denbigh & Turner (Ref. No. 8 Pág. 14), éste reactor se caracteriza principalmente por la ausencia de mezclado en la dirección del flujo y un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del flujo, es decir en dirección radial. Es un conducto en forma de tubo y se le conocen con diferentes nombres:

- Reactor de flujo en tapón
- Reactor de flujo en pistón
- Reactor de flujo tubular ideal
- Reactor de flujo uniforme

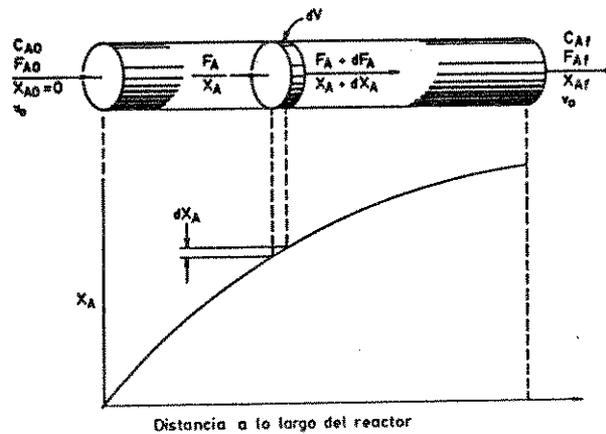
A lo largo de la investigación se le llamará reactor tubular y a su modelo de flujo se le llamará flujo tubular.

En éste tipo de reactor los reactivos penetran por un extremo y el producto sale por el otro, con una variación continua en la composición de la mezcla a lo largo de éstos dos puntos. El reactor tubular tiene aplicación en los casos en los que es indeseable el retromezclado en la dirección del flujo.

La condición necesaria para que exista flujo tubular es que el tiempo de residencia en el reactor sea el mismo para todos los elementos del fluido. En un reactor tubular, la composición del fluido varía con la longitud en la dirección del flujo, por tanto, el balance de masa para un componente de la reacción debe hacerse respecto a un elemento diferencial de volumen dV .

De acuerdo a Levenspiel (Ref. No. 11 Pág. 105), el balance de masa para el reactor tubular es de la forma: Entrada = salida + desaparición por reacción + acumulación

Figura No. 4



Para un diferencial de volumen dV y el balance de masa para el reactor tubular se tiene:

(Levenspiel. Ref. No. 9 Pág. 119)

Entrada de A, moles/tiempo = F_A

Salida de A, moles/tiempo = $F_A + dF_A$

Desaparición de A, moles/tiempo = $(-dC_A/dt)dV$

Introduciendo estos tres términos en la ecuación de balance de masa, se tiene:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A) dV \quad (8)$$

en donde:

$$-r_A = -dC_A/dt$$

$$dF_A = d [F_{A0} (1 - X_A)] = -F_{A0} dX_A \quad (9)$$

en donde X_A es la conversión fraccional, definida como:

$$X_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$$

Sustituyendo la ecuación (9) en la (8), se tiene:

$$F_{A0} dX_A = (-r_A) dV \quad (10)$$

Esta es la ecuación referida a A para el volumen dV en la sección diferencial del reactor. Por tanto, es necesario integrar esta ecuación para todo el reactor, teniendo en cuenta que el caudal molar de la alimentación F_{A0} es constante, mientras que $-r_A$ depende de las concentraciones de las sustancias o de la conversión de X_A . De la integración se tiene:

$$*dV/F_{A0} = *dX_A / -r_A$$

$$V/F_A = *dX_A \quad (11)$$

El término V/F_A determina el tamaño de reactor necesario para obtener la conversión X_A y para una velocidad de alimentación de reactante F_A . Si se expresa la velocidad de alimentación del reactante en términos de la velocidad volumétrica total de alimentación, Q_t y si C_{Af} es la concentración del reactante en la alimentación, entonces:

$$F_A = C_{Af} Q_t$$

por tanto: $V/F_A = V/C_{Af} Q_t \quad (12)$

o bien: $V/Q_t = C_{Af} (V / F_A)$

El cociente V/Q_t se conoce con el nombre de tiempo espacial y se define como el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas. Por lo general, el tiempo espacial no es igual al tiempo real para un fluido que reside en el reactor, por lo que se utiliza el concepto de "tiempo medio de residencia", el cual es igual al tiempo espacial, solamente cuando se cumplen las siguientes condiciones:

1. La temperatura y la presión son constantes en todas las partes del reactor.
2. La velocidad de alimentación se mide a la presión y temperatura del reactor.
3. La densidad de la mezcla reaccionante es constante.
4. Para una reacción gaseosa, no debe haber cambio en el número de moles.

El inverso del tiempo espacial Q_t/V , recibe el nombre de "velocidad espacial", este término se utiliza con frecuencia junto con la conversión, para describir el funcionamiento del reactor y es una medida de la facilidad con que se lleva a cabo la reacción en el reactor. Una velocidad alta indica que la reacción puede llevarse a cabo en un reactor pequeño, o que se podrá obtener una determinada conversión con una velocidad de alimentación alta.

Como ya se indicó, la condición básica para que en la experimentación se de el flujo de pistón para el reactor tubular, el caudal del sistema reaccionante debe ser controlado para que no se forme flujo turbulento dentro del reactor, sino debe establecerse un caudal que permita el manejo de las especies reactantes como flujo laminar. Con esta finalidad se realiza una curva de calibración en la que se toman en cuenta la altura a la que se colocan los recipientes que contienen a los reactivos y el caudal por gravedad que se forma a la entrada del reactor tubular.

De la teoría del flujo de fluidos (McCabe & Smith Ref. No.12 Pág. 48) se conoce la relación adimensional:

$$N_{Re} = D \cdot V \cdot d / u$$

conocida como número de Reynolds, en donde:

D: Densidad de la solución (g/cm^3)

V: Velocidad (m/s)

d: Diámetro (m)

u: Viscosidad de la solución (cP)

Y por medio de las relaciones : $V = Q/A$

$$A = \frac{1}{4} \pi d^2$$

Se llega a obtener una relación del número de Reynolds en función del caudal:

$$N_{Re} = 4 * D * Q / (u * \pi * d) \quad (13)$$

Como lo indica la teoría con el valor adimensional Reynolds puede llegar a conocerse si un flujo es de tipo turbulento o laminar. Para números de Reynolds inferiores a los 2100 se encuentra que el flujo es laminar, el flujo es de tipo turbulento para valores superiores a 4000. (McCabe & Smith. Ref. No.12. Pág. 49).

Se tiene así el valor de caudal, se puede conocer el valor adimensional Reynolds para una altura determinada y asegurar de esta forma un flujo laminar o incluso de transición para la realización del experimento.

Los datos de la calibración para altura vrs. caudal se encuentran en el apéndice, tabla no. 4 y gráfica no. 5

De estos datos se encontró que la altura necesaria para trabajar a un caudal que permita tener un flujo laminar es a los 100 cm, sustituyendo estos valores en las ecuaciones anteriores se tiene $N_{Re} = 1718.1410$, lo que indica un flujo laminar.

Si se escoge un caudal de 0.03549, como se ha indicado y se tiene un volumen de trabajo para los reactivos de 15 litros se puede conocer la relación:

$$V / Q = t$$

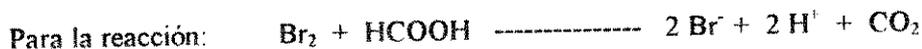
sustituyendo los valores V y Q se tiene :

$$15 \text{ L} / 0.03549 \text{ L/s} = 422.65 \text{ seg.}$$

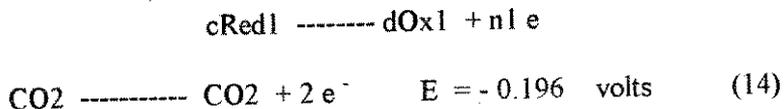
lo que equivale a 7.04 minutos de tiempo experimental estimado para una corrida, para la realización de las veintisiete corridas necesarias, se necesita un promedio de 189 minutos, equivalente a 3.15 horas, el cual es el tiempo necesario para manejar el reactor tubular, debe cotejarse un tiempo extra para la preparación de las soluciones y para la lectura de las muestras en el espectrofotómetro.

5.4 Reacciones de óxido-reducción:

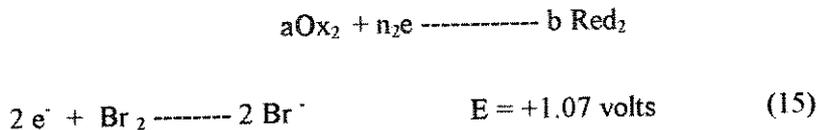
Se denomina así a las reacciones químicas en las que se produce una transferencia de electrones de una sustancia a otra, se conocen también como reacciones REDOX, en las cuales la oxidación de una sustancia implica la pérdida de electrones y la reducción es la captación de los mismos.



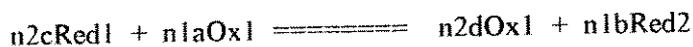
La hemirreacción de oxidación es:



La hemireacción de reducción es:



La reacción redox global para el sistema químico redox estudiado, es la siguiente:



El bromo molecular Br_2 es reducido a Br^- es decir capta dos electrones y el ácido fórmico HCOOH que es el que pierde los dos electrones, se oxida. La reducción está siempre acompañada de una oxidación, y la pérdida de electrones (oxidación) debe ser igual en número a la captación de los mismos (reducción), es decir, para la reacción anterior el bromo molecular gana dos electrones y el ácido fórmico pierde dos electrones; para este tipo de reacciones al bromo molecular se le denomina agente oxidante, debido a que oxida al ácido fórmico y al ácido fórmico se le denomina agente reductor, debido a que reduce al bromo molecular.

De acuerdo a Dick (Ref. No.9 Pág. 189) el potencial del sistema REDOX puede calcularse mediante la ecuación de NERNST para hemireacciones de la forma:

$$E = E^\circ + 2.303 RT / n F * \log [A_{\text{Ox}}]/[A_{\text{Red}}] \quad (16)$$

en donde:

E	=	Potencial (voltios)
E°	=	Potencial standard de electrodos
R	=	Constante de los gases ideales
T	=	Temperatura absoluta
n	=	Número de electrones transferidos
F	=	Constante de Faraday 96,500 coulombios
A_{Ox}	=	Concentración molar de la especie oxidada
A_{Red}	=	Concentración molar de la especie reducida

El equilibrio de una ecuación redox se alcanza cuando la diferencia de potencial es cero, es decir :

$$E^\circ_{\text{Ox2/Red2}} = E^\circ_{\text{Ox1/Red1}}$$

por tanto, la relación $[A_{Ox} / A_{Red}]$ es constante y se le denomina K_{eq} o a menudo K_{redox} , en general se tiene que:

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{Ox2/Red2} + (0.059/n2) * \log ([Ox2]^a / [Red2]^b) &= \\ &= E^{\circ}_{Ox1/Red1} + (0.059/n1) * \log ([Ox1]^d / [Red1]^c) \end{aligned} \quad (17)$$

y la constante de equilibrio está dada por:

$$\begin{aligned} K_{redox} &= ([Ox_1]^{n2d} [Red_2]^{n1b}) / ([Red_1]^{n2c} [Ox_2]^{n1a}) \\ &= 10^{((E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1}) / (0.059/n1 * n2))} \end{aligned} \quad (18)$$

De acuerdo a Dick (Ref. 9, pp 189), en el caso especial en que $n1 = n2$, se tiene:

$$K_{redox} = 10^{(n1(E^{\circ}_{Ox2/Red2} - E^{\circ}_{Ox1/Red1}) / 0.059)} \quad (18)$$

Sustituyendo potenciales estándar del sistema químico redox, ácido fórmico-bromo molecular la ecuación (18) se convierte en:

$$K_{redox} = 10^{(2 * (1.07 - (-0.196)) / 0.059)}$$

Despejando se obtiene:

$$K_{redox} = 5.57 \text{ E } 42$$

Al observar el elevado valor numérico obtenido para la K_{redox} , y de acuerdo a Dick (Ref. 9, pp 189), puede llegar a concluirse que se facilita una alta reducción de Bomo molecular a bromuro con ácido fórmico, como agente oxidante.

5.5 ANTECEDENTES DEL SISTEMA Br₂-ÁCIDO FÓRMICO

De acuerdo a Chang.(Ref. No. 5, Pág. 43), en disoluciones acuosas, el bromo molecular tiene un color café rojizo característico. A medida que la reacción progresa, la concentración de Br₂ disminuye rápidamente, este cambio puede monitorearse con facilidad midiendo el desvanecimiento del color del bromo molecular con un espectrofotómetro. La velocidad promedio de la reacción puede definirse como el cambio en la concentración de reactivos en un intervalos de tiempo. Esto es:

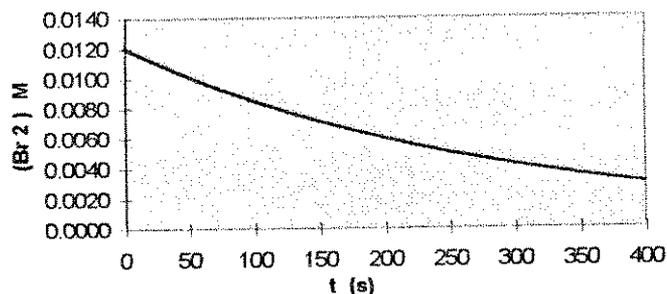
$$\begin{aligned} \text{velocidad promedio} &= - ([Br_2]_{\text{final}} - [Br_2]_{\text{inicial}}) / (t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}) \\ &= - [Br_2] / t \end{aligned}$$

Debido a que la concentración de Br₂ disminuye durante el intervalo de tiempo, [Br₂] es una cantidad negativa. Ya que la velocidad de una reacción es una cantidad positiva, se requiere un signo negativo en la expresión de velocidad para que la velocidad sea positiva. La velocidad promedio durante un intervalo de tiempo puede calcularse de la gráfica siguiente:

Gráfica No. 1

De acuerdo a Chang.(Ref. No. 5, Pág. 43)

Cambio en la concentración de Br 2 como
función del tiempo de reacción con el
HCOOH



En esta gráfica se puede predecir que la velocidad promedio de la reacción no es una constante, sino que cambia con la concentración de moléculas reaccionantes presentes. Al

inicio, cuando la concentración de Br_2 es alta, la velocidad es proporcionalmente alta. La velocidad disminuye en forma gradual, y eventualmente se hace igual a cero cuando todo el bromo molecular ha reaccionado. La velocidad de la reacción también depende de la concentración de ácido fórmico. Sin embargo, si se usa un gran exceso de ácido fórmico en la mezcla reaccionante, se puede asegurar que la concentración de ácido fórmico se mantiene constante a lo largo del curso de la reacción. En esta condición, el cambio en la cantidad de ácido fórmico presente en la disolución no tiene efecto alguno en la velocidad media. No es adecuado utilizar velocidades promedio para describir el progreso de una reacción, debido a que esta no indica cual es la velocidad en un momento específico alguno. Para encontrar la velocidad en un instante en particular, se traza una línea tangente a la curva de concentración versus tiempo, la pendiente de la tangente proporciona entonces la velocidad deseada, a esta velocidad se le conoce como velocidad instantánea, la cual tendrá siempre el mismo valor para la misma concentración de reactivos siempre que la temperatura se mantenga constante. La siguiente tabla proporciona una lista de las velocidades de reacción de bromo-ácido fórmico a determinados tiempos. Estas velocidades son obtenidas de la curva anteriormente mostrada. La velocidad a $t = 0$ se denomina velocidad inicial, que es la velocidad de la reacción inmediatamente después de haber mezclado los reactivos. Chang (Ref. No. 5 Pág. 545)

Tabla No. 1
De acuerdo a Chang (Ref. No. 5 Pág. 545)

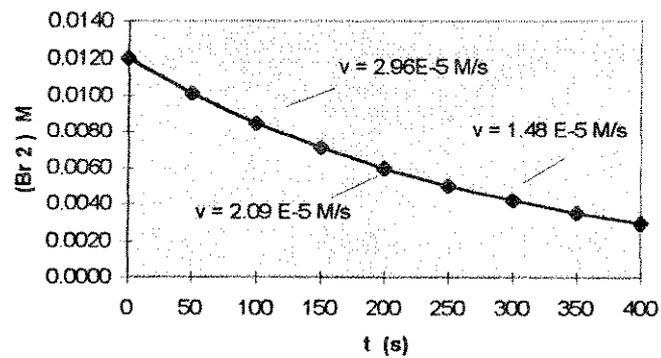
Velocidades de la reacción entre Br₂ y HCOOH a 25°C

Tiempo (s)	[Br ₂] M	Velocidad (M/s)	$k = v / [\text{Br}_2]$ (s ⁻¹)
0	1.20 E-2	4.20 E-5	3.50 E-3
50	1.01 E-2	3.52 E-5	3.49 E-3
100	8.46 E-3	2.96 E-5	3.50 E-3
150	7.10 E-3	2.49 E-5	3.51 E-3
200	5.96 E-3	2.09 E-5	3.51 E-3
250	5.00 E-3	1.75 E-5	3.50 E-3
300	4.20 E-3	1.48 E-5	3.52 E-3
350	3.53 E-3	1.23 E-5	3.48 E-3
400	2.96 E-3	1.04 E-5	3.51 E-3

Gráfica No. 2

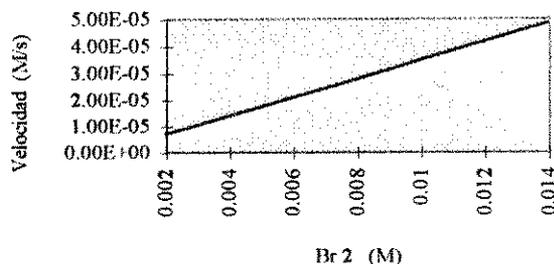
Según estudio de Chang (Ref. No. 5 Pág. 545)

**Velocidades instantáneas de reacción entre el bromo molecular
y ácido fórmico a 25°C**



Gráfica No. 3
Velocidad vrs [Br₂]

Sistema reaccionante bromo molecular-ácido fórmico
 Según estudio de Chang (Ref. No. 5 Pág. 545)



El hecho de que la gráfica No.3 sea una línea recta, indica que la velocidad es directamente proporcional a la concentración, mientras mayor sea la concentración, mayor será la velocidad.

$$\text{velocidad} = [\text{Br}_2]$$

$$\text{velocidad} = k[\text{Br}_2]$$

El término k se conoce como constante de velocidad, la cual es la constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos, es importante hacer notar que k no se ve afectada por la concentración de Br_2 , es decir, la velocidad es mayor a mayor concentración de reactante y es menor a una menor concentración de Br_2 , pero el cociente --velocidad / $[\text{Br}_2]$ -- permanece constante.

5.6 Fundamentos de espectroscopia:

De acuerdo a Skoog & West (Ref. No. 20 Pág. 201), la palabra espectroscopía se utilizó originalmente para describir la rama de la ciencia relacionada con la resolución de la radiación visible en sus longitudes de onda, con el tiempo se expandió el significado de la palabra y

actualmente abarca los estudios que incluyen todo el espectro electromagnético.

Los métodos espectroscópicos se basan en los fenómenos de emisión, absorción, fluorescencia o dispersión. Aunque los instrumentos que se basan en cada uno de estos fenómenos difieren algo en su configuración, sus componentes básicos son esencialmente semejantes. Las propiedades generales de sus componentes son las mismas independientemente de la región que se quiera estudiar, ultravioleta, visible o infrarroja; De acuerdo a Skoog & West (Ref. No. 20 Pág. 201)

Los instrumentos para espectroscopía, contienen cinco componentes:

- 1) Una fuente estable de energía radiante
- 2) Un dispositivo que permite utilizar una región de longitud de onda restringida
- 3) Un recipiente transparente para colocar la muestra
- 4) Un detector de radiación que convierte la señal en corriente eléctrica
- 5) Un dispositivo de procesamiento de la señal y de lectura

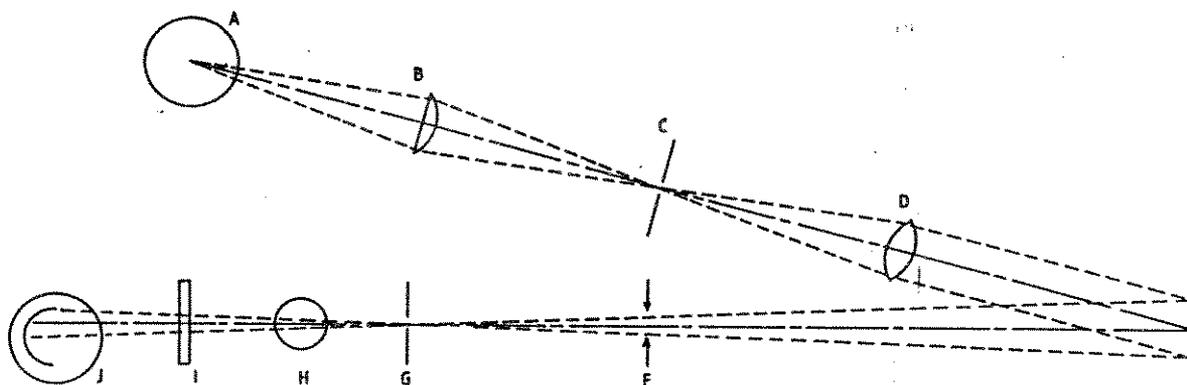
Para la presente investigación se utilizará la región del espectro visible y la radiación ultravioleta, las cuales se encuentran entre los 200 y 700 nanómetros, por tanto se detallan a continuación los métodos e instrumentos más utilizados para este rango en el espectro electromagnético. El análisis se da por el fenómeno de absorción en la cual la especie química absorbe fotones de la radiación y luego se detecta la especie en su estado electrónico excitado.

El aparato utilizado para realizar análisis de este tipo son los llamados espectrofotómetros y existe una gran variedad en el mercado, los espectrofotómetros contruidos para operar en el rango visible del espectro, son por lo general sencillos aparatos de un solo haz, con monocromadores de rejilla, son resistentes y trasladables de un lugar a otro.

Para la experimentación se utilizará *un espectrofotómetro Spectronic 20* de la marca *Bausch and Lomb*, posee un fototubo de referencia que sirve para compensar las fluctuaciones de la salida de la fuente de luz, que es una lámpara de filamento de Tungsteno. Este diseño elimina

la necesidad de emplear una fuente de poder. El Spectronic 20 está equipado con un obturador consistente en una plaquita que cae automáticamente entre el haz y el detector, el intervalo de operación trabaja en un intervalo de operación de 340 a 625 nm; con el uso de un fototubo auxiliar se puede ampliar hasta los 950 nm, la exactitud en la longitud de onda es de ± 2.5 nm.

Figura No. 5



Esquema óptico del colorímetro de Bausch y Lomb, Spectronic 20.

En el colorímetro representado en la figura No. 5, la radiación de la fuente incandescente (A) pasa, por la lente (B), al sistema monocromador, que consta de una hendidura de entrada (C), una lente focal (D), rejilla de reflexión (E), regulador de intensidad ajustable (F) y hendidura de salida (G). La radiación monocromática pasa entonces por la solución de análisis (H) y por un filtro suplementario (I), hasta llegar al detector del fototubo (J). Se pueden hacer con este instrumento mediciones dentro y más allá de la región visible del espectro electromagnético. Se puede hacer girar la rejilla manualmente y hacer mediciones a una longitud de onda cada vez. Se obtienen lecturas directas de porcentaje de transmitancia o de absorbancia de la solución que se analiza.

5.6.1 Detalles del procedimiento:

De acuerdo a Skoog & West (Ref. No. 20 Pág. 213), los primeros pasos en el análisis espectrofotométrico, consisten en establecer las condiciones de trabajo y preparar una curva de calibración que relacione la concentración con la absorbancia.

5.6.1.2 Elección de longitud de onda:

En un análisis espectrofotométrico la medición de la absorbancia se hace ordinariamente en una longitud de onda que corresponda a un pico de absorción, porque el cambio de la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto, además la curva de calibración es a menudo plana en esta región, en estas condiciones se puede esperar un buen ajuste a la ley de Beer, la cual describe bien la absorción en las soluciones diluidas, en concentraciones altas, $> 0.01M$, la distancia media entre las especies que causan absorción disminuye hasta el punto en que cada una afecta a la distribución de carga de sus vecinas, lo que puede alterar la lectura en el rango de longitud especificado. Para el caso especial de la experimentación se encuentra que la longitud de onda adecuada para leer la variación de conversión del bromo es de 480 nm. (Apéndice, Tabla No. 2, Gráfica No.4).

5.6.1.3 Variables que influyen en la absorbancia:

Algunas variables comunes que influyen en el espectro de absorción en una sustancia son:

De acuerdo a Skoog & West (Ref. No. 20 Pág. 214)

1. La naturaleza del disolvente
2. El pH de la solución

3. La temperatura
4. La concentración presente elevada de electrolitos
5. Presencia de sustancias de interferencia.

Es necesario conocer los efectos de estas variables y escoger un conjunto de condiciones analíticas adecuadas, de tal modo que la absorbancia no alcance a ser influida perceptiblemente por pequeñas variables de magnitud incontroladas.

5.6.1.4 Determinación de la relación existente entre absorbancia y concentración:

Después de decidir sobre el conjunto de condiciones para el análisis, es necesario preparar una curva de calibración partiendo de una serie de soluciones patrón.

Estos patrones tienen que aproximarse a la composición general de las muestras reales y abarcar una razonable escala de concentración de las especies que se determinan. *No se recomienda basar los resultados de una análisis en un valor de absorbancia tomado de la literatura.*

5.6.1.5 Limpieza y manejo de la celda

Es evidente que la precisión del análisis espectrofotométrico requiere la utilización de celdas calibradas de buena calidad, estas celdas, una en nuestro caso consistente en un tubo de vidrio, debe ser calibrada con anterioridad a la experimentación para evitar una posible interferencia causada por rayaduras, impurezas o desgaste, además las caras externas deben estar siempre limpias y libres de cualquier partícula que también pueda causar interferencia. Para evitar esto se recomienda limpiar el tubo con papel para lentes

mojado con metanol, luego se deja que este se evapore y ya queda la celda libre de contaminantes, se recomienda esto frente a la alternativa de limpiar con un papel seco, ya que este puede dejar restos de fibra y/o una película de contaminación.

5.6.1.6 Interferencia espectrofotométrica por absorción de HCOOH, CO₂, y Br⁻

Es importante mencionar el rango de absorción en el espectro electromagnético de las sustancias remanentes al momento de hacer las lecturas en el espectrofotómetro, ya que estas pudieran interferir con la lectura del bromo residual (Br₂) presente, que es el que interesa analizar y el cual se lee a una longitud de 480 nm en la región visible .

El ácido fórmico, por ser un ácido carboxílico, según su estructura, presenta absorciones fuertes en el infrarrojo debidas a los enlaces C=O y O-H, los cuales se detectan en la banda de los 3300 nm (3.3 μ), (Wingrove, pp 1059 Ref. No.23), en comparación con los 480 nm necesarios para leer el Br₂ se puede afirmar que la presencia de ácido carboxílico no afecta.

Según Skoog & West (Ref. No.20 pp 419), la absorción infrarroja ocurre con las moléculas inorgánicas y también con compuestos inorgánicos sencillos como CO₂, CO, H₂S, NO₂ y SO₂, por tanto puede afirmarse que la presencia de CO₂ presente como producto de la reacción química entre el bromo molecular y el ácido fórmico tampoco afecta en la lectura espectrofotométrica del Br₂ localizada en el espectro visible.

6. METODOLOGIA

6.1 Localizacion:

La experimentación se lleva a cabo en el laboratorio del area de química, de la Escuela de Ingeniería Química y en el Laboratorio de Química Industrial del Centro de Investigaciones de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala.

6.2 Reactivos:

6.2.1 Bromo molecular (Br_2) Merck Cas.-Num 7726-95-6

6.2.2 Acido fórmico (HCOOH) Merck Cas.-Num 6153-56-6

6.2.3 Agua destilada

6.2.4 Hielo

6.3 Equipo y materiales

6.3.1 Unidad experimental

El reactor tubular a escala de laboratorio consta de:

6.3.1.1 5 Condensadores de vidrio pyrex de 51.3 cm de longitud, tipo Liebig

Cas.-Num. 271-286. Diámetro interno = 1.2cm

6.3.1.2 5 Llaves muestreadoras de teflón

6.3.1.3 Manguera de polietileno con fibra para ajustar llaves

6.3.1.4 Tubería de polipropileno de 5 mm de diámetro interno para reactantes

6.3.1.5 "Y" de vidrio para mezcla de reactantes, Diámetro de entrada = 0.5 cm,

Diámetro de salida = 1 cm

6.3.1.6 2 Recipientes de polipropileno marca nalgene para especies reactantes

- 6.3.1.7 10 Tubos de vidrio con tapón de rosca para contener las muestras
- 6.3.1.8 Espectrofotómetro de región UV y Espectro Visible, Spectronic 20 de Bausch and Lomb, longitud de onda 480 nm.
- 6.3.1.9 Apoyo de madera para recipientes
- 6.3.1.10 Soporte para recipientes a 1m de altura
- 6.3.1.11 Agitador eléctrico para disoluciones
- 6.3.1.12 Recipiente para la eliminación de reactivos residuales (Br_2 y HCOOH)
(se forma NaOBr por reacción con NaOH)

6.3.2 Equipo de seguridad

- 6.3.2.1 Bata de laboratorio
- 6.3.2.2 Guantes plásticos Tipo 4
- 6.3.2.3 Lentes de seguridad para laboratorio
- 6.3.2.4 Mascarilla con filtros para vapores químicos Tipo C 23 - 50 A
- 6.3.2.5 Extractor eléctrico

8.4 Recurso humano

Coordinador asesor:	Ing. Quim. César Alfonso García Guerra
Investigador tesista:	Floribel Bonilla
Personal de apoyo:	Elba Lucila Morales Massella Israel Darío de León Lima

6.5 Metodología experimental

6.5.1 Diseño de tratamientos:

Para la evaluación del efecto de cada una de las variables en la experimentación

se establecen: 3 Concentraciones iniciales de Br_2

3 Concentraciones iniciales de ácido fórmico

y se establecen 5 puntos de muestra a lo largo del reactor tubular:

51.30 cm, 102.80 cm, 154.50 cm, 206.00 cm, 258.70 cm

las cuales corresponden a cada unión entre los condensadores conectados en serie, e inclusive el extremo final.

De esta forma se tienen $3 * 3 * 5 = 45$ tratamientos con 3 repeticiones cada uno.

6.5.2 Diseño experimental

Se utilizará un diseño experimental completamente al azar que involucra combinaciones de tratamientos de tipo factorial, se tiene para la experimentación, 3 factores:

- Concentración inicial de Br_2 $B_1=0.03$ $B_2=0.06$ $B_3=0.12$
- Concentración inicial de HCOOH $H_1=0.03$ $H_2=0.06$ $H_3=0.12$
- Longitud de Muestreo $L_1=51.3$ $L_2=102.6$ $L_3=153.9$
 $L_4=205.2$ $L_5=256.5$

Es decir, como ya se indicó en el diseño de tratamientos, se tienen $3 * 3 * 5 = 45$ tratamientos; para cada tratamiento se harán tres repeticiones lo cual da un total de

$$3 * 3 * 5 * 3 = 135 \text{ unidades experimentales.}$$

El diseño del experimento es de tipo factorial debido a que esta es la forma más eficiente para estudiar los efectos producidos por dos o más factores.

El arreglo factorial combinatorio permite en este caso conocer la interacción de los tres diferentes factores, sin la preferencia de alguno.

El diseño es completamente al azar, sin embargo se establece un orden para la toma de las muestras en relación a la longitud en el reactor tubular con la finalidad de no distorsionar el flujo, además para iniciar la experimentación se correrán las concentraciones de reactantes de las menores a las mayores y así evitar una posible contaminación de fondo por residuos de las concentraciones mayores. La secuencia de trabajo es la indicada por la tabla No.3. (Apéndice)

6.5.3 Unidad experimental

La unidad experimental es un reactor tubular de vidrio pyrex, consta de 5 condensadores tipo Liebig con el tubo interno fijo y un diámetro de 12 mm, unidos en serie por medio de manguera de polietileno con fibra de refuerzo, en donde se ajustan las llaves de bureta para la realización de los muestreos.

Las dos especies reactantes se alimentan a partir de dos recipientes de vidrio, los cuales se unen por medio de una "Y" de vidrio que tiene 5 mm de diámetro en cada entrada y 10 mm de diámetro en la salida a fin de evitar la producción de flujo turbulento por contracción, para el sistema trabajado se recomienda no utilizar manguera tipo tygon, ya que el material de la misma reacciona con el Br_2 .

6.5.4 Manejo del experimento

6.5.4.1 Preparación de soluciones: las soluciones de las especies reactantes se preparan antes de la experimentación a las concentraciones ya indicadas, tanto para el Br_2 como para el HCOOH .

6.5.4.2 Alimentación de reactantes: las soluciones se colocan en los recipientes colocados a 1 m de altura, de donde por gravedad se vierten mediante la tubería conectada y se mezclan, en flujo laminar, por medio de una "Y" de vidrio colocada a la entrada del reactor, la reacción se produce en el tubo interior del reactor, en el tubo exterior circula agua lo cual permite manejar el experimento en condiciones isotérmicas. (Ver Apéndice:Tabla No.4, Gráfica No.5)

6.5.4.3 Monitoreo de muestras: en cada una de las uniones entre los condensadores se colecta una muestra por medio de la llave de bureta instalada, depositando la misma en los tubos de vidrio con tapón, este procedimiento debe hacerse con rapidez ya que mientras se efectúa el muestreo la reacción no se detiene, para evitar este problema, se coloca la muestra en una solución de salmuera (Hielo - Sal Común) a aproximadamente 0°C .

6.5.4.4 Análisis de las muestras: se trasladan las muestras inmediatamente, una a la vez, al tubo de vidrio especial del espectrofotómetro y se hace la lectura de % de Transmitancia en la longitud de onda ya establecida (Apéndice Tabla no. 5, Gráfica No. 6), la región visible: 480 nm, por medio de la curva de calibración para el Br_2 , se puede interpolar para conocer la concentración de Br_2 que aún permanece presente, con este valor, se calcula en valor de Br^\cdot conversión a Br^\cdot , por medio de las ecuaciones que indica en la teoría cinética.

$$\% \text{Xr} = ([\text{Br}_2]_0 - [\text{Br}_2]) / [\text{Br}_2]_0 * 100$$

6.5.4.5 Tratamiento del producto: según el manual de seguridad de J.T. Backer (Ref. No. 2), el reactivo residual (Br_2) de la reacción se hace reaccionar con hidróxido de sodio (NaOH) para poder ser desechado posteriormente en la tubería de laboratorio y así evitar contaminación y/o posible corrosión, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



7. ANALISIS DE LOS DATOS

7.1 Modelo estadístico

En la evaluación del porcentaje de conversión de bromo molecular a bromuro ($\text{Br}_2\text{-Br}^-$) para el sistema bromo molecular - ácido fórmico ($\text{Br}_2\text{-HCOOH}$), la experimentación se realiza con un arreglo factorial combinatorio de $3 * 3 * 5$ y en un diseño completamente al azar con 3 repeticiones para cada uno de los 45 tratamientos.

El modelo estadístico a utilizar es el siguiente:

$$Y_{ijk} = m + t_i + \beta_j + T_k + (t*\beta)_{ij} + (t*T)_{ik} + (\beta*T)_{jk} + (t*\beta*T)_{ijk} + E_{ijk}$$

donde:

Y_{ijk} = Variable de respuesta, % de conversión de Br_2 a Br^-

m = Efecto de la media general sobre la variable de respuesta

t_i = Efecto de la i -ésima concentración de Br_2 . Factor fijo con "B" niveles

$$B = 3$$

β_j = Efecto de la j -ésima concentración de HCOOH . Factor fijo con "H"

niveles $H=3$

T_k = Efecto de la k -ésima longitud del reactor. Factor fijo con "L" niveles

$$L=5$$

$(t*\beta)_{ij}$ = Efecto de interacción en la concentración de Br_2 y concentración de

HCOOH

$(t*T)_{ik}$ = Efecto de la interacción de la concentración de Br_2 y la longitud del

reactor

$(\beta*T)_{jk}$ = Efecto de la interacción de la concentración de HCOOH y la longitud

del reactor

$(t \cdot T \cdot B)_{ijk}$ = Efecto de la interacción de la concentración de Br_2 - concentración de HCOOH y la longitud del reactor.

E_{ijk} = Error experimental asociado a la ijk - ésima unidad experimental (repetición)

Según Montgomery (Ref. No. 13 Pág. 67), debido a que se desea probar en la hipótesis de trabajo que los tratamientos tienen efectos distintos en la variable de respuesta Y_{ijk} , se espera que existan diferencias significativas entre los factores de variación, por tanto, se procederá a aplicar la prueba de Intervalos Múltiples de Duncan para la comparación de las medias (m).

Se escoge este método frente al anteriormente utilizado TUKEY, ya que Tukey produce resultados más difíciles de interpretar y utiliza un Error tipo I menor, además para la prueba de intervalos múltiples de Duncan se tienen ya una diversidad de programas de computadora que manejan éste tipo de análisis de varianza, lo cual facilita el manejo de los datos y de forma más rápida y confiable.

En la prueba de intervalos múltiples de Duncan, se obtienen valores de R_p , donde p indica el número de medias que se van a comparar, se determinan las medias de porcentaje de conversión (variable de respuesta) y sus rangos respectivos, seguidamente, los rangos se calculan con los valores de R_p correspondientes. Si alguno de los rangos de las medias excede el valor R_p , existe diferencia significativa entre los valores las medias comparadas.

El ensayo se realiza para una probabilidad de 0.05.

8.RESULTADOS

8.1 Resultados de la prueba F de Fischer:

Para los factores de variación, (concentración de Br₂, concentración de HCOOH y longitud en el reactor tubular), y su interacción, las F observadas son mayores que las F críticas respectivas. Las F críticas presentan igual significancia para toda la experimentación (Sección 2 SAS análisis estadístico, Apéndice 13)

8.2 Resultados de la prueba de intervalos múltiples de Duncan:

Se presenta diferencia significativa en el porcentaje de reducción de bromo molecular acuoso a bromuro para los tratamientos estadísticos experimentales de relación molar bromo molecular - ácido fórmico: [0.06 - 0.06] [0.06 - 0.03] , [0.015 - 0.03] y [0.015 - 0.06] . (Sección 10 a 16 SAS, análisis estadístico, apéndice 13)

9.DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la evaluación general de los datos experimentales puede afirmarse que efectivamente se puede llevar a cabo un monitoreo espectrofotométrico a lo largo del reactor tubular para la reducción de bromo molecular a bromuro, con porcentajes de conversión relativamente altos para determinadas concentraciones de reactantes: bromo molecular - ácido fórmico.

Concentraciones (Br ₂ -HCOOH)	% CONVERSIÓN	No. de Gráfica
0.06 / 0.06 , 0.06 / 0.03	48	16, 17, 21, 23 y 24
0.015 / 0.03 , 0.015 / 0.06	25	18 y 19
0.03 / 0.015, 0.03 / 0.03	5	16, 17, 18, 19 y 20

Como se observa en las gráficas referidas, la tendencia obtenida mediante regresiones matemáticas permite obtener una correlación en común de tipo cuadrático y en la que se observa un ajuste suavizado entre el 5 y el 25% y luego hasta la conversión de 48%, notándose en ésta última que la conversión máxima se observa desde el primer punto de muestreo y a lo largo de los siguientes en el reactor tubular, lo cual indica que a esas concentraciones, la interacción de reactantes permite suponer que se alcanzó el equilibrio desde su ingreso al reactor tubular, lo cual ratifica el alto valor de la constante redox (5.57×10^4) predicho por la teoría (Antecedentes pág.24), este comportamiento puede notarse claramente en la gráfica No. 24 del apéndice.

Para los fines de la experimentación se esperaba alcanzar altos porcentajes de conversión, con lo cual el anterior resultado se considera satisfactorio, sin embargo, para propósitos de

adaptación de la experimentación a nivel laboratorio se desea también observar la variación de la reducción en forma gradual a lo largo del reactor tubular; como puede observarse en las gráficas 16 a 24 del apéndice 12 la conversión es muy rápida a concentraciones de 0.06M y una muy lenta a concentraciones de 0.015M para ambos reactivos.

Es importante observar que al aplicar un método estadístico de análisis de varianza de medias (Intervalos múltiples de Duncan ASA) para el sistema Br₂-HCOOH, los factores de variación (Br₂, HCOOH, Longitud) tienen igual significancia en toda la experimentación, por lo que se llega a rechazar la hipótesis estadística nula, es decir que efectivamente existe una variación significativa en la reducción del bromo molecular en función de las concentraciones iniciales de reactivos Br₂, HCOOH y monitoreos a lo largo del reactor tubular (ver SAS ANOVA 2 Pr > F), éste comportamiento no se presenta en el sistema anteriormente evaluado anteriormente bromo molecular- ácido oxálico, en donde el resultado del análisis de varianza presenta un orden decreciente para los factores de variación: Br₂>Longitud>ácido oxálico (Ref. No 7 pág. 32).

Este enfoque de comparación entre las referidas investigaciones permite notar otra característica del sistema Br₂-HCOOH, pues en relación a la molecularidad de la reacción, el orden cinético se conoce y es 2, pero al observar nuevamente los resultados de las gráficas 16 a 24 del apéndice se observa que para cada variación en la concentración inicial de bromo molecular a concentraciones constantes de ácido fórmico o en relación inversa, la tendencia de la curva y por tanto el orden del polinomial no varían de manera significativa, con lo cual se establece que la relación de molecularidad se mantiene 1:1 y depende de equimolarmente de ambos reactivos durante toda la experimentación.

Como ya se ha mencionado, con base en los resultados de conversión obtenidos, se indica que el ácido fórmico tienen una capacidad de reducción de aproximadamente 2.2 veces más que el

ácido oxálico, ya que se obtienen conversiones mayores de bromo molecular a bromuro, 48% con ácido fórmico y 22% con ácido oxálico, sin embargo, según Chang (antecedentes pág.26), se trabaja el sistema $\text{Br}_2 - \text{HCOOH}$ y se alcanzan porcentajes de conversión cercanos al 100% en un reactor tipo bach, ya que en este último tipo de reactor, se favorece el tiempo de contacto entre las especies reactantes, como se indica en la tabla No. 1, el tiempo máximo de contacto es de 400 segundos, ahora bien comparado éste tiempo respecto al tiempo de residencia total en el reactor tubular de 5.82 s se concluye que al aumentar el tiempo de residencia en el reactor tubular, se pueden aumentar los porcentajes de conversión para la reducción de bromo molecular a bromuro.

Las gráficas 25 a 29 contenidas en el apéndice 12, muestran el comportamiento en la conversión respecto a la concentración de bromo molecular inicial y concentración de ácido fórmico en función de los puntos de muestreo a lo largo del reactor tubular.

En forma similar, las mayores conversiones se detectan en los puntos de muestreo al extremo del punto de mezcla en el reactor tubular, es decir a los 205.2 y 256.5 centímetros, que es donde se tienen los mayores tiempos de contacto entre los reactantes (Tabla No. 8 apéndice 12) para los tres diferentes niveles de variación en la concentración de reactantes.

También se observan máximas conversiones desde el primer punto de muestreo a iniciales de bromo molecular desde la primera longitud como ya se había discutido con anterioridad, en donde se confirma la relación de molecularidad de la reacción 1:1.

Finalmente, puede concluirse que el estudio del sistema bromo molecular - ácido fórmico a las condiciones evaluadas, comprueba efectivamente la hipótesis de trabajo, en el que se obtiene un porcentaje máximo en la reducción de bromo molecular a bromuro del 48%, así mismo se establece una mayor eficiencia del ácido fórmico como agente reductor en relación al ácido oxálico estudiado con anterioridad. De esta forma se logran nuevos términos de referencia para la factibilidad de éste sistema químico como práctica de laboratorio en el curso de Cinética de los Procesos Químicos.

CONCLUSIONES

Es posible estudiar la cinética de reducción del bromo molecular en medio acuoso utilizando el agente reductor HCOOH mediante un control en la disminución de la densidad óptica a una longitud de onda de 480 nm, y a lo largo de un reactor tubular isotérmico e isobárico a escala de laboratorio.

Se rechaza la hipótesis nula, por tanto, sí existe variación significativa en la reducción de bromo molecular acuoso a bromuro para diferentes concentraciones de agente oxidante, en función de la longitud del reactor tubular. $X_{11} \neq X_{12} \neq X_{13} \neq \dots \neq X_{1n}$

El análisis estadístico utilizado (ANOVA), ratifica que los diferentes factores de variación (Br₂-HCOOH-Longitud de reactor) mantienen la misma relación de importancia a lo largo de la experimentación.

Los tratamientos experimentales estudiados que favorecen una alta reducción de bromo molecular en una forma apreciable son:

CONCENTRACIÓN DE bromo INICIAL (mol/l)	CONCENTRACIÓN DE ACIDO FORMICO INICIAL 0.015 M	CONCENTRACIÓN DE ACIDO FORMICO INICIAL 0.03 M	CONCENTRACION DE ACIDO FORMICO INICIAL 0.06 M
0.015		**	**
0.03			
0.06		***	***

El ácido fórmico presenta una mayor capacidad como agente reductor en comparación al ácido oxálico, ante el agente oxidante estudiado BR_2 .

La experimentación permite establecer términos de referencia para su evaluación como práctica de laboratorio en el curso de Cinética de los Procesos Químicos

RECOMENDACIONES

Es indispensable, cuando se realiza una experimentación con el sistema Br₂-HCOOH, utilizar las normas de seguridad J.T. Baker (código B 3905-07) para el manejo del bromo molecular como reactivo. Para el bromo molecular residual se recomienda un tratamiento con NaOH para su posterior desecho en la tubería del laboratorio y evitar posibles contaminaciones y/o corrosión de los tubos del desagüe.

Es importante regular los de flujos de reactantes, para mantener las relaciones de caudal deseadas a la entrada del reactor tubular.

Para permitir una conversión gradual hasta el 48% a lo largo del reactor tubular, debe seleccionarse para la experimentación, una concentración de ambos reactantes de 0.045M y evitar así cambios en la conversión muy rápidos como se sucede a concentraciones de 0.06M o muy lentos como es el caso a 0.015M.

Para el logro de conversiones mayores al 50%, utilizando el sistema redox mencionado, se recomienda incrementar la longitud del reactor tubular y así aumentar el tiempo de residencia. Además, con la misma finalidad podrían ajustarse condensadores helicoidales en vez de los condensadores tipo Liebig para aumentar la longitud del reactor.

El proyecto de tesis presentado debe utilizarse en la planificación del diseño de prácticas de laboratorio para el curso de Cinética de los Procesos Químicos; sin embargo no es conveniente una transferencia literal del proyecto al manual de laboratorio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Jesús Blanco Álvarez, Diseño de reactores químicos. (México: editorial Trillas, 1978) pág. 33-53,40
2. J.T. Backer, Manual para la utilización y manejo de bromo molecular. Folleto brindado por J.T. Backer. (Distribuidores de productos químicos en Guatemala de la casa J.T. Backer USA.)
3. L. Brown & E. Lemay, Química, la ciencia central (Tercera edición, México: editorial Prentice Hall, Tr. Guillermo Aristondo, 1985),pág 62.
4. Telma Maricela Cano Morales, Evaluación del grado de conversión para una reacción de segundo orden sistema yoduro persulfato, catalizada a diferentes concentraciones, realizada en un reactor tubular a escala de laboratorio, a diferentes temperaturas de operación. (Tesis, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1989), pág. 62
5. Raymond Chang, Química. (México: editorial McGraw-Hill, 1992), pág. 42-5.
6. Teresa Lisely de León Arana, Evaluación del diseño de un reactor químico tubular tipo laboratorio como recurso docente para la práctica del curso de Cinética de los Procesos Químicos. (Tesis. Facultad de Ingeniería. Universidad de San Carlos de Guatemala, 1984), pág. 50-62.
7. Israel Darío de León Lima, Estudio del grado de reducción para una reacción homogénea redox, de segundo orden (sistema ácido oxálico-bromo), a diferentes concentraciones, realizada en un reactor tubular isotérmico, escala laboratorio. (Tesis. Facultad de Ingeniería. Universidad de San Carlos de Guatemala, 1997), pág. 26-33.
8. Denbigh & Turner, Introducción a la teoría de los reactores químicos. (México: editorial Limusa, 1990), pág. 14-180.
9. Jonh Dick, Química analítica. (México: editorial Manual Moderno, 1980), pág. 189.
10. Scott Fogler, The elements of chemical kinetics and reactor calculations. (USA: editorial Prentice Hall. 1974), pág. 23,103-105.
11. Octave Levenspiel, Ingeniería de las reacciones químicas. (México: editorial Reverté, 1993), pág. 110-124.
12. McCabe, Smith & Harriot, Operaciones básicas de ingeniería química. (Cuarta edición, España: editorial McGraw-Hill, 1991), pág. 48-9.
13. Douglas Montgomery, Diseño y análisis de experimentos. (México: grupo editorial Iberoamérica. Tr. Jaime Guerrero, 1983), pág. 67.
14. Charles Mortimer, Química. (México: grupo editorial Iberoamérica. Tr. Jaime Guerrero, 1983), pág. 132.

15. Pescok & Shields, Métodos modernos de análisis químico. (México: editorial Limusa, 1973), pág. 307.
16. Robert Perry, Manual del Ingeniero Químico. (México: editorial McGraw-Hill, 1993), sección 4-22 a 4-28.
17. Willy Vidal Pirriri Rojas, Evaluación del grado de conversión en el sistema químico cloruro férrico-estañoso catalizado con HCl correspondiente a una cinética de tercer orden, realizado a diferentes condiciones de temperatura de operación en un reactor tubular a escala de laboratorio. (Tesis. Facultad de Ingeniería. Universidad de San Carlos de Guatemala, 1986), pág. 42.
18. Francisco Aben Rosales Cerezo, Optimización de la operación de un reactor tubular a escala laboratorio a temperatura y concentraciones constantes para una reacción homogénea de primer orden. (Proyecto de examen privado, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala, 1986), pág. 23.
19. Francisco Aben Rosales Cerezo, Hidrólisis de la sacarosa en condiciones isotérmicas, adaptada al reactor tubular tipo laboratorio. (Tesis. Universidad de San Carlos de Guatemala, 1986), pág. 36-38.
20. Skoog & West, Análisis instrumental. (Segunda edición. México: editorial Interamericana, 1984), pág. 201.
21. J.M. Smith, Kinetics of chemical reactors. (USA: editorial Prentice Hall, New Jersey, 1968), pág. 128.
22. Claudia Cristina Urizar, Efecto de la concentración del catalizador en el grado de conversión para una reacción homogénea de segundo orden (sistema yoduro-persulfato) a diferentes concentraciones de reactantes en un reactor tubular isotérmico a escala de laboratorio. (Tesis. Facultad de Ingeniería. Universidad de San Carlos de Guatemala, 1984), pág. 74-82.
23. Alan Wingrove, Química orgánica. (México: editorial Harla, 1986), pág. 1059.

APENDICE

10. MUESTRA DE CÁLCULO

10.1 Cálculo de la concentración de bromo residual:

En el apéndice, tabla No.2, gráfica No.4 se encuentra la curva para el espectro de absorción del bromo molecular, la longitud de onda óptima se encontró a los 480 nm, de esta forma se realizó una curva de calibración para el espectrofotómetro Spectronic 20 de marca Bausch & Lomb, gráfica No.6, en la longitud de onda indicada, la curva se separó en secciones para encontrar correlaciones matemáticas para diferentes rangos de porcentaje de transmitancia. Dado que la curva permite leer porcentaje de transmitancia vrs molaridad de la solución, con una lectura de transmitancia se encuentra la concentración molar de bromo molecular remanente, de esta forma, la diferencia entre la concentración de bromo inicial y la concentración de bromo remanente nos da una indicación de la cantidad de bromo molecular que se redujo a bromuro, por ejemplo:

Para el tratamiento de $\text{Br}_2 = 0.06 \text{ M} = \text{HCOOH}$ $L = 256.5$ $R = 2$

se tiene un porcentaje de transmitancia de 50, para un rango entre 19.95 y 54.95% se tiene la ecuación:

$$Y = -35000 * X + 1069.95 \quad r = -0.999$$

$$50 = 35000 * X + 1069.95$$

$$X = 2.914143 \text{ E-2} = \text{Br}_2 \text{ residual}$$

10.2 Cálculo de la concentración de bromo nominal:

Debido a la dificultad del manejo del volumen de bromo molecular acuoso al momento de la preparación de las soluciones experimentales, no se utilizan para cálculos del porcentaje de conversión, los valores iniciales de 0.015, 0.03 y 0.06 de Br_2 inicial, sino se calculan correlaciones matemáticas en base a los resultados del cálculo anterior vrs la longitud recorrida en el reactor

tubular, las correlaciones se encuentran en las gráficas 7 - 15 del apéndice, de donde puede observarse que los valores nominales obtenidos es de:

$$0.015 \rightarrow 0.0222$$

$$0.03 \rightarrow 0.00297$$

$$0.06 \rightarrow 0.0563$$

continuando con el ejemplo, para $Br_2 = 0.06 = HCOOH$, se tiene de la gráfica No. 13 la ecuación:

$$Y = -0.0005 * X^2 - 0.0004 * X + 0.0563$$

extrapolando a 0, se obtiene el valor de bromo residual para la concentración de 0.06 M, lo cual da un valor de 0.0563.

10.3 Cálculo del porcentaje de reducción de bromo molecular a bromuro:

Como indican los conceptos cinéticos, la relación para encontrar el porcentaje de conversión para una reacción química está definida de la forma:

$$\%X = (C_{ao} - C_a) / C_{ao} * 100$$

en donde C_{ao} es el valor de la concentración de bromo molecular nominal y C_a es la concentración de bromo molecular remanente, en relación al ejemplo que se viene trabajando tenemos:

$$\%X = (0.0563 - 0.02913) / 0.0563 * 100$$

$$\%X = 48.25$$

10.4 Cálculo del tiempo de residencia en el reactor tubular:

El tiempo residual τ , en la teoría cinética, se define como:

$$\tau = V/Q$$

donde V es el volumen del reactor tubular y Q es el flujo volumétrico. Para el volumen del reactor conocemos otra relación: $V = A * L$, donde A es el área del reactor tubular y L es la longitud del

reactor. Si combinamos estas relaciones encontramos la ecuación:

$$\tau = V/Q = (A*L)/Q$$

para una longitud de 256.5 cm, un área del reactor de 0.785 cm² y un caudal de 35.49 cm³/s se

tiene:

$$\tau = (0.785 * 256.5) / 35.49$$

$$\tau = 5.82 \text{ s}$$

16. TABLAS

Tabla No.2
 Datos experimentales en la determinación de la longitud de onda óptima para bromo molecular
 espectrofotómetro Spectronic 20
 Bausch and Lomb

LONGITUD DE ONDA (nm)	% TRANSMITANCIA	LONGITUD DE ONDA (nm)	% TRANSMITANCIA
400	15	456	45
402	19	458	40
404	21	460	45
406	20	462	50
408	23	464	54
410	26	466	58
412	30	468	50
414	28	470	45
416	26	472	40
418	25	474	52
420	30	476	59
422	32	478	65
424	43	480	70
426	35	482	65
428	33	484	60
430	38	486	52
432	42	488	45
434	44	490	42
436	40	492	40
438	30	494	42
440	35	496	45
442	40	498	48
444	45	500	50
446	40	502	52
448	30	504	46
450	25	506	45
452	35	508	35
454	42	510	30

** Longitud de Onda Óptima Encontrada

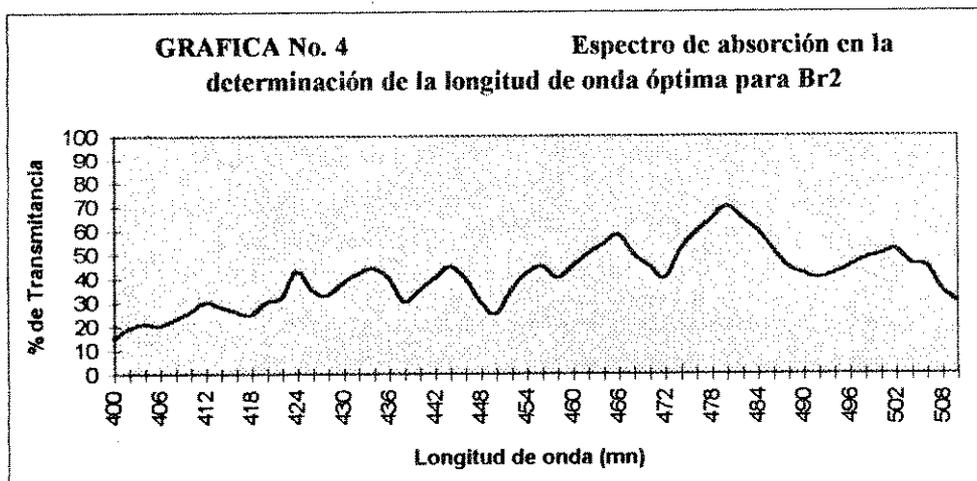


TABLA No. 3

Diseño de tratamientos en triplicado a realizar en el proyecto de tesis para cinco distancias recorridas a lo largo del reactor tubular y diferentes concentraciones iniciales de reactivos en el sistema bromo molecular - ácido fórmico

TRATAM	Br 2 M	HCOOH M	L (cm)
B1H1L1	0.03	0.03	51.3
B1H1L2	0.03	0.03	102.6
B1H1L3	0.03	0.03	153.9
B1H1L4	0.03	0.03	205.2
B1H1L5	0.03	0.03	256.5
B1H2L1	0.03	0.06	51.3
B1H2L2	0.03	0.06	102.6
B1H2L3	0.03	0.06	153.9
B1H2L4	0.03	0.06	205.2
B1H2L5	0.03	0.06	256.5
B1H3L1	0.03	0.12	51.3
B1H3L2	0.03	0.12	102.6
B1H3L3	0.03	0.12	153.9
B1H3L4	0.03	0.12	205.2
B1H3L5	0.03	0.12	256.5

TRATAM	Br 2 M	HCOOH M	L (cm)
B2H1L1	0.06	0.03	51.3
B2H1L2	0.06	0.03	102.6
B2H1L3	0.06	0.03	153.9
B2H1L4	0.06	0.03	205.2
B2H1L5	0.06	0.03	256.5
B2H2L1	0.06	0.06	51.3
B2H2L2	0.06	0.06	102.6
B2H2L3	0.06	0.06	153.9
B2H2L4	0.06	0.06	205.2
B2H2L5	0.06	0.06	256.5
B2H3L1	0.06	0.12	51.3
B2H3L2	0.06	0.12	102.6
B2H3L3	0.06	0.12	153.9
B2H3L4	0.06	0.12	205.2
B2H3L5	0.06	0.12	256.5

TRATAM	Br 2 M	HCOOH M	L (cm)
B3H1L1	0.12	0.03	51.3
B3H1L2	0.12	0.03	102.6
B3H1L3	0.12	0.03	153.9
B3H1L4	0.12	0.03	205.2
B3H1L5	0.12	0.03	256.5
B3H2L1	0.12	0.06	51.3
B3H2L2	0.12	0.06	102.6
B3H2L3	0.12	0.06	153.9
B3H2L4	0.12	0.06	205.2
B3H2L5	0.12	0.06	256.5
B3H3L1	0.12	0.12	51.3
B3H3L2	0.12	0.12	102.6
B3H3L3	0.12	0.12	153.9
B3H3L4	0.12	0.12	205.2
B3H3L5	0.12	0.12	256.5

TABLA No. 4

DATOS PARA CURVA DE CALIBRACIÓN DE LOS FLUJOS DE REACTIVOS DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR TUBULAR EN FUNCIÓN DE LA ALTURA DE COLOCACIÓN DE LOS DEPÓSITOS

ALTURA (cm)	CAUDAL (L/s)
25	0.01684
50	0.0231
75	0.0293
100**	0.03549**
125	0.04171
150	0.0479
175	0.05415
200	0.06036
225	0.06658
250	0.07279
275	0.07901

Ecuación de la curva: $Y = b*x + a$
 $Y = 2.4869 E-4 *x + 1.06247 E-2$
 $r = 0.988888$

** Caudal y altura seleccionados

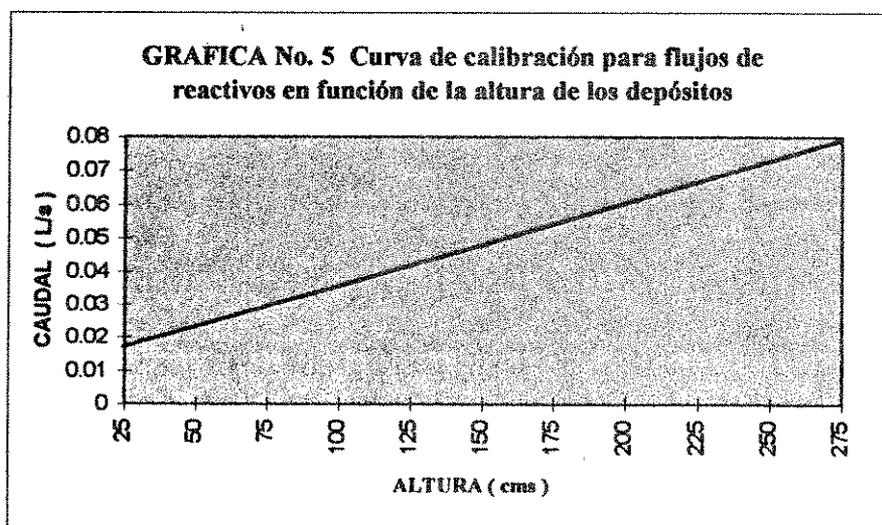
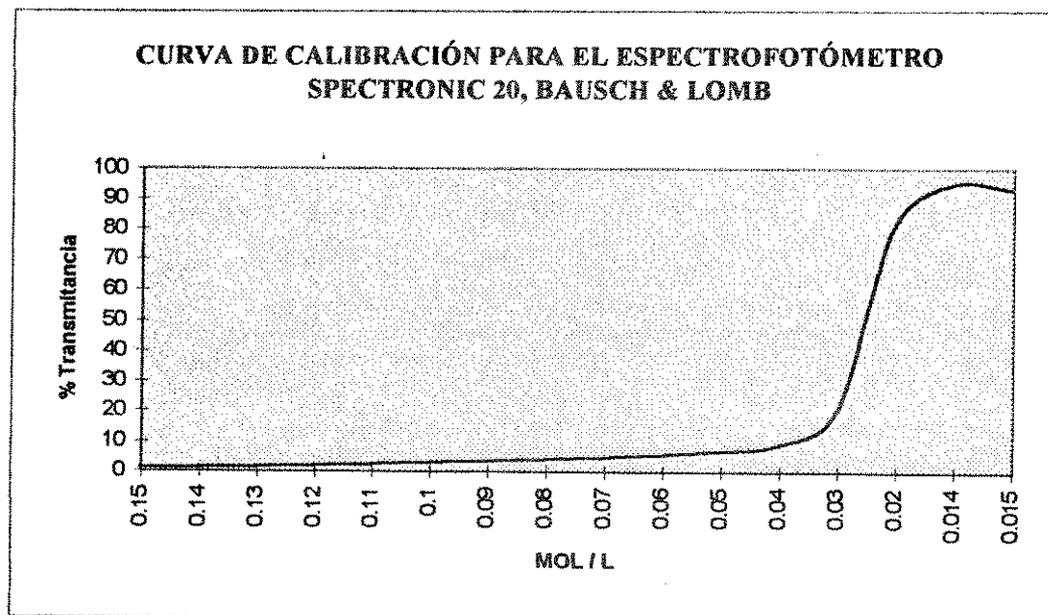


TABLA No.5

DATOS PARA CURVA DE CALIBRACION EN EL
 ESPECTROFOTOMETRO (Spectronic 20 Bausch & Lomb)
 PARA LAS LECTURAS DE CONVERSION DE Br2
 RESIDUAL, EN EL SISTEMA QUIMICO Br2-HCOOH
 Longitud de onda 480 nm

No. Solución	Br2 (mol / L)	% Transmitancia
1	0.15	
2	0.135	1.32
3	0.12	1.78
4	0.108	2.51
5	0.0864	3.47
6	0.069	5.01
7	0.04	7.94
8	0.035	11.22
9	0.03	19.95
10	0.029	54.95
11	0.0174	89.13
12	0.0165	98.86

GRAFICA No. 6



**RANGOS EN LA CURVA DE CALIBRACIÓN
DEL ESPECTROFOTÓMETRO PARA LA EVALUACIÓN
DE LA CONVERSIÓN DE Br₂ EN EL SISTEMA Br₂-HCOOH**

Rango de transmitancia 1-3.47%:

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=(20.480)*(1.772E-9)$$

$$r = -0.996$$

Rango de transmitancia 3.47-11.22%

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=(0.203)*X-1.174$$

$$r = -0.985$$

Rango de transmitancia 11.22-19.95%

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=(630.44)*(1.023 E-50)$$

$$r = -0.999$$

Rango de transmitancia 19.95-54.95%

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=-35000*X + 1069.95$$

$$r = -0.999$$

Rango de transmitancia 54.95-89.13%

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=-2946.55*X + 140.4$$

$$r = -0.999$$

Rango de transmitancia 89.13-98.86%

$$\text{Ecuación de la curva: } Y=325212.28*X^2 - 1.04*X - 0.0088$$

$$r = 0.999$$

Tabla No. 6A

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular
Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
concentración de bromo molecular 0.015 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	77	79	79	78.33
0.015	102.6	77	79	79	78.33
0.015	153.9	77.5	79	81	79.17
0.015	205.2	78	81	81	80.00
0.015	256.5	78	81	81	80.00
0.03	51.3	78	78	78	78.00
0.03	102.6	81	83	81	81.67
0.03	153.9	81	84	82	82.33
0.03	205.2	82	84	82	82.67
0.03	256.5	85	84	82	83.67
0.06	51.3	83	84	85	84.00
0.06	102.6	87	90	90	89.00
0.06	153.9	88	90	92	90.00
0.06	205.2	91	93	92	92.00
0.06	256.5	92	95	94	93.67

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 6B

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular.
Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
concentración de bromo molecular 0.03 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	29	30	30	29.67
0.015	102.6	30	30	31	30.33
0.015	153.9	30	31	31	30.67
0.015	205.2	31	31	32	31.33
0.015	256.5	32	32	32	32.00
0.03	51.3	48	50	50	49.33
0.03	102.6	51	51	50	50.67
0.03	153.9	51	51	50	50.67
0.03	205.2	51	52	52	51.67
0.03	256.5	52.5	52.5	52	52.33
0.06	51.3	48	50	56	51.33
0.06	102.6	53	54	59	55.33
0.06	153.9	53	57	59	56.33
0.06	205.2	56	61	62	59.67
0.06	256.5	63	63	62	62.67

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 6C

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular.

Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
Concentración de bromo molecular 0.06 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	6	7	6	6.33
0.015	102.6	7	7	7	7.00
0.015	153.9	7	7	7	7.00
0.015	205.2	7	7	7	7.00
0.015	256.5	7	7	7.5	7.17
0.03	51.3	30	30	30	30.00
0.03	102.6	30	30	31	30.33
0.03	153.9	31	31	32	31.33
0.03	205.2	31	31	32	31.33
0.03	256.5	32	32	32	32.00
0.06	51.3	43	40	40	41.00
0.06	102.6	44	44	44	44.00
0.06	153.9	46	45	44	45.00
0.06	205.2	50	50	51	50.33
0.06	256.5	50	50	51	50.33

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 7A

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular

Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
Concentración de bromo molecular 0.015 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	2.151E-02	2.084E-02	2.084E-02	2.106E-02
0.015	102.6	2.151E-02	2.084E-02	2.084E-02	2.106E-02
0.015	153.9	2.134E-02	2.084E-02	2.020E-02	2.079E-02
0.015	205.2	2.117E-02	2.016E-02	2.020E-02	2.051E-02
0.015	256.5	2.117E-02	2.016E-02	2.020E-02	2.051E-02
0.03	51.3	2.117E-02	2.118E-02	2.118E-02	2.117E-02
0.03	102.6	2.016E-02	1.948E-02	2.016E-02	1.993E-02
0.03	153.9	2.016E-02	1.914E-02	1.982E-02	1.971E-02
0.03	205.2	1.982E-02	1.914E-02	1.982E-02	1.959E-02
0.03	256.5	1.880E-02	1.914E-02	1.982E-02	1.925E-02
0.06	51.3	1.948E-02	1.914E-02	1.880E-02	1.914E-02
0.06	102.6	1.812E-02	1.664E-02	1.664E-02	1.713E-02
0.06	153.9	1.778E-02	1.664E-02	1.682E-02	1.708E-02
0.06	205.2	1.673E-02	1.691E-02	1.682E-02	1.682E-02
0.06	256.5	1.682E-02	1.709E-02	1.700E-02	1.697E-02

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 7B

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular
Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
Concentración de bromo molecular 0.03 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	2.974E-02	2.971E-02	2.971E-02	2.972E-02
0.015	102.6	2.971E-02	2.971E-02	2.968E-02	2.970E-02
0.015	153.9	2.971E-02	2.968E-02	2.968E-02	2.969E-02
0.015	205.2	2.968E-02	2.968E-02	2.966E-02	2.967E-02
0.015	256.5	2.966E-02	2.966E-02	2.966E-02	2.966E-02
0.03	51.3	2.920E-02	2.914E-02	2.914E-02	2.916E-02
0.03	102.6	2.911E-02	2.911E-02	2.914E-02	2.912E-02
0.03	153.9	2.911E-02	2.911E-02	2.914E-02	2.912E-02
0.03	205.2	2.911E-02	2.908E-02	2.908E-02	2.909E-02
0.03	256.5	2.907E-02	2.907E-02	2.908E-02	2.907E-02
0.06	51.3	2.919E-02	2.914E-02	2.860E-02	2.898E-02
0.06	102.6	2.906E-02	2.903E-02	2.963E-02	2.924E-02
0.06	153.9	2.906E-02	2.830E-02	2.860E-02	2.865E-02
0.06	205.2	2.860E-02	2.695E-02	2.660E-02	2.738E-02
0.06	256.5	2.627E-02	2.627E-02	2.627E-02	2.627E-02

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 7C

Bromo molecular remanente en el estudio de la reducción a bromuro a diferentes concentraciones de ácido fórmico y diferentes longitudes en el reactor tubular
Lectura en % de transmitancia directamente del espectrofotómetro
a una longitud de onda de 480 nanómetros
Concentración de bromo molecular 0.06 M

HCOOH(mol/L)	Longitud (cm)	R1 (%T)	R2 (%T)	R3 (%T)	Rp* (%T)
0.015	51.3	5.589E-02	4.901E-02	5.589E-02	5.360E-02
0.015	102.6	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02
0.015	153.9	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02
0.015	205.2	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02	4.901E-02
0.015	256.5	4.901E-02	4.901E-02	4.621E-02	4.808E-02
0.03	51.3	2.971E-02	2.971E-02	2.971E-02	2.971E-02
0.03	102.6	2.971E-02	2.971E-02	2.968E-02	2.970E-02
0.03	153.9	2.968E-02	2.968E-02	2.966E-02	2.967E-02
0.03	205.2	2.968E-02	2.968E-02	2.966E-02	2.967E-02
0.03	256.5	2.966E-02	2.966E-02	2.966E-02	2.966E-02
0.06	51.3	2.834E-02	2.943E-02	2.943E-02	2.907E-02
0.06	102.6	2.925E-02	2.928E-02	2.931E-02	2.928E-02
0.06	153.9	2.931E-02	2.931E-02	2.931E-02	2.931E-02
0.06	205.2	2.914E-02	2.914E-02	2.911E-02	2.913E-02
0.06	256.5	2.914E-02	2.914E-02	2.911E-02	2.913E-02

* Rp = Repetición Promedio

Tabla No. 8
Tiempos de residencia
medidos a lo largo del reactor tubular isotérmico a escala de laboratorio

Longitud (cm)	Tiempo de residencia (s)
51.3	1.16
102.6	2.33
153.9	3.49
205.2	4.66
256.5	5.82

12.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

		SAS		1		
Class	A	analysis Class	of Variance Procedure	Level Information		
Class	L	levels	Values			
BR		3	0.03 0.06	0.015		
FO		3	0.03 0.06	0.015		
LO		5	51.3 102.6 153.9 205.2 256.5			
Nu	mber	of obs	ervations in data set = 135			
		SAS		2		
		A	analysis	of Variance Procedure		
Dependent Variable: TR						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Pr > F	
Model	44	91 146.4259	2071.5096	0.0001		
Error	90	175.1667	1.946296			
Corrected Total	134	91 321.5926				
R-Sq	uare	C.V.	Root MSE	TR Mean		
0.99	8082	2.65265	1.3950972	0.592593		
Source	DF	Anova SS	Mean Square	Pr > F		
BR	2	72 90.07037	36045.035	0.0001		
FO	2	14 744.9481	7372.4740	0.0001		
BR*FO	4	3 622.1407	905.53518	0.0001		
LO	4	428.2037	107.05092	0.0001		
BR*LO	8	12.26296	1.532870	0.6148		
FO*LO	8	223.2741	27.909259	0.0001		
BR*FO*LO	16	25.52593	1.595370	0.6603		

SAS 3

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: FS

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Pr > F	
Model	44	0.010742	0.0002441		0.0001	
Error	90	4.83E-05	5.4E-07			
Corrected Total	134	0.01079				
	R-Square	0.99	Adjusted R-Square	0.9521		
			C.V.	2.59939	Root MSE	0.0007328
					RES Mean	0.02819

Source	DF	Anova SS	Mean Square	Pr > F
BR	2	0.006413	0.0032063	0.0001
FO	2	0.001875	0.0009373	0.0001
BR*FO	4	0.002358	0.0005894	0.0001
LO	4	3.13E-05	0.0000078	0.0001
BR*LO	8	7.86E-06	0.0000009	0.0816
FO*LO	8	8.04E-06	0.0000010	0.0741
BR*FO*LO	16	4.95E-05	0.0000030	0.0001

SAS 4

Analysis of Variance Procedure

Dependent Variable: CO

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F	Pr > F	
Model	44	41 812.4086	950.28201		0.0001	
Error	90	296.6993	3.296659			
Corrected Total	134	42 109.1079				
	R-Square	0.99	Adjusted R-Square	0.9954		
			C.V.	10.6925	Root MSE	1.8156703
					CO Mean	0.980785

Source	DF	Anova SS	Mean Square	Pr > F
BR	2	25 955.7149	12977.857	0.0001

FO	2	8	615.8356	4307.9178	0.0001
BR*FO	4	6	453.6718	1613.4179	0.0001
LO	4		315.2524	78.813106	0.0001
BR*LO	8		114.2699	14.283744	0.0002
FO*LO	8		41.8786	5.234824	0.1395
BR*FO*LO	16		315.7853	19.736583	0.0001

SAS 5

Analysis of Variance Procedure

Duncan's Multiple Range Test for variable: TR

NOTE: This test controls the type I error rate for the experimentwise error rate.

Alpha = 0.05 df = 90 t SE = 1.946296

Number of Means 2 3
Critical Range 0.85 0.615

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	BR
A	83.522	45	0.015
B	46.267	45	0.03
C	27.989	45	0.06

SAS 6

Analysis of Variance Procedure

Duncan's Multiple Range Test for variable: RES

NOTE: This test controls the type I error rate for the experimentwise error rate.

Alpha = 0.05 df = 90 t SE = 5.37E-7

Number of Critical Means 2 3
Range .0007 .000323

Means with the same letter are not significantly different.

xxx

Duncan	Grouping	Mean	N	BR
	A	0.036200	45	0.06
	B	0.028996	45	0.03
	C	0.019376	45	0.015

SAS

7

A Duncan's Multiple Range Test for variable: CO

NOTE: This test controls the experimentwise error rate

Alpha = 0.05 df = 90 t SE = 3.296659

Number of Means = 2 3
Critical Range = 0.61 0.801

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan	Grouping	Mean	N	BR
	A	35.697	45	0.06
	B	12.689	45	0.015
	C	2.556	45	0.03

SAS

8

A Duncan's Multiple Range Test for variable: TR

NOTE: This test controls the experimentwise error rate

Alpha = 0.05 df = 90 t SE = 1.946296

Number of Means = 2 3
Critical Range = 0.85 0.615

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan	Grouping	Mean	N	FO
	A	64.311	45	0.06
	B	54.533	45	0.03
	C	38.933	45	0.015

SAS 9

Analysis of Variance Procedure
 Duncan's Multiple Range Test for variable: RES
 NOTE: This test controls the experimentwise error rate
 Alpha = 0.05 df = 90 F SE = 5.37E-7
 Number of Critical Means 2 3
 Critical Range .0007 .000323
 Means with the same letter are not significantly different.

Duncan	Grouping	Mean	N	FO
	A	0.033404	45	0.015
	B	0.026247	45	0.03
	C	0.024920	45	0.06

SAS 10

Analysis of Variance Procedure
 Duncan's Multiple Range Test for variable: CO
 NOTE: This test controls the experimentwise error rate
 Alpha = 0.05 df = 90 F SE = 3.296659
 Number of Critical Means 2 3
 Critical Range 0.61 0.801

Means with the same letter are not significantly different.

Duncan	Grouping	Mean	N	FO
A		24.987	45	0.06
B		19.880	45	0.03
C		6.074	45	0.015

Level of BR	Level of FO	-- N	Mean	SD	---TR---	Mean	SD
0.03	0.03	1	5	50.9333	333	1.20	10753
0.03	0.06	1	5	57.0666	667	4.77	93960
0.03	0.015	1	5	30.8	000	0.94	12395
0.06	0.03	1	5	31	000	0.84	15425
0.06	0.06	1	5	46.1333	333	3.88	93424
0.06	0.015	1	5	6.8333	333	0.44	86771
0.015	0.03	1	5	81.6666	667	2.25	26341
0.015	0.06	1	5	89.7333	333	3.63	49086
0.015	0.015	1	5	79.1666	667	1.50	91562

Level of BR	Level of FO	Level of N	Mean	SD	---CO---
0.03	0.03	0	3	15	2.148
0.03	0.06	0	6	15	5.306
0.03	0.015	0	15	15	0.212
0.06	0.03	0	3	15	47.276
0.06	0.06	0	6	15	48.165
0.06	0.015	0	15	15	11.650
0.015	0.03	0	3	15	10.216
0.015	0.06	0	6	15	21.490
0.015	0.015	0	15	15	6.360

SAS 11

Analysis of Variance Procedure

Duncan's Multiple Range Test for variable: TR

NOTE: This test controls the experimentwise error rate

Alpha= 0.05 df= 90 t SE= 1.946296

Number of Means 2 3 4 5

Cr	itic	al Rang	e	0.755	0.94	0.819	0.838
Means with the same letter are not significantly different.							
Duncan	Grouping	Mean	N	LO			
	A	54.870	27	256.5			
	B	54.000	27	205.2			
	C	52.500	27	153.9			
	C	51.852	27	102.6			
	C						
	D	49.741	27	51.3			

SAS 12

Duncan's		Analysis of Variance Procedure	Multiple Range Test for variable: RES			
NOTE: This test is the experimental error rate		control	s the type I comparison, not the error rate			
Alpha		alpha= 0.05	df= 90	ISE= 5.37E-7		
Number of Critical	of al R	Means range	2	3	4	5
			0.000397	.00017	.000430	.000440
Means with the same letter are not significantly different.						
Duncan	Grouping	Mean	N	LO		
	A	0.029056	27	51.3		
	B	0.028237	27	102.6		
	B	0.028148	27	153.9		
	B					
	C	0.027878	27	205.2		
	C					
	C	0.027633	27	256.5		

Analysis of Variance Procedure
 Duncan's Multiple Range Test for variable: CO
 NOTE: This test is the type I comparison, not the experimentwise error rate.
 Alpha = 0.05 df = 90 t SE = 3.296659
 Number of Means: 2 3 4 5
 Critical Range: 0.983 1.34 1.066 1.091
 Means with the same letter are not significantly different.

Duncan Grouping	Mean	N	LO
A	18.768	27	256.5
A	18.060	27	205.2
B	17.076	27	153.9
B	16.707	27	102.6
C	14.292	27	51.3

Level of BR	Level of LO	N	Mean	SD	Mean	SD
0.03	51.3	9	4 3.44444	44 10.59	1209 0.0	37081
0.03	102.6	9	4 5.44444	44 11.63	8975 0.0	31667
0.03	153.9	9	4 5.88888	89 11.78	9344 0.0	46368
0.03	205.2	9	4 7.55555	56 12.75	4395 0.0	116082
0.03	256.5	9	4 9.00	13.51	1940 0.0	157162
0.06	51.3	9	2 5.66666	67 15.52	1747 0.0	1228679
0.06	102.6	9	2 7.11111	11 16.20	2803 0.0	975154
0.06	153.9	9	2 7.77777	78 16.67	1620 0.0	975154
0.06	205.2	9	2 9.55555	56 18.81	6259 0.0	980344
0.06	256.5	9	2 9.83333	33 18.76	9940 0.0	937187
0.015	51.3	9	8 0.11111	11 3.01	4617 0.0	102970
0.015	102.6	9	8 3.00	4.87	3972 0.0	183644
0.015	153.9	9	8 3.83333	33 5.06	1142 0.0	172538
0.015	205.2	9	8 4.88888	89 5.57	7335 0.0	171537
0.015	256.5	9	8 5.77777	78 6.28	4812 0.0	161202

Level of Level of ----- CO-----

BR	LO	N	Mean	SD	
0.03	51	0.3 9	1.5676	667	1.2559175
0.03	10	2.6 9	1.3400	000	1.0578166
0.03	15	3.9 9	1.6253	333	1.5558322
0.03	20	5.2 9	3.4836	667	3.9015426
0.03	25	6.5 9	4.7643	333	5.2735997
0.06	51	0.3 9	33.4680	000	21.8002616
0.06	10	2.6 9	36.0620	556	17.3389556
0.06	15	3.9 9	36.0600	667	17.3367599
0.06	20	5.2 9	36.1670	000	17.4192726
0.06	25	6.5 9	36.7270	889	16.6584311
0.015	51	0.3 9	7.8397	778	4.6089193
0.015	10	2.6 9	12.7180	667	8.2203482
0.015	15	3.9 9	13.5424	444	7.7711256

SAS 14

Analysis of Variance Procedure

Level of BR	Level of LO	N	Mean	SD	CO
0.015	20	5.2 9	14.5300	556	7.6581942
0.015	25	6.5 9	14.8130	222	7.2174099

Level of FO	Level of LO	N	Mean	SD	TR	Mean	SD
0.03	51.3	9	5	2.44444 44	20.92	1398	0.0 411576
0.03	102.6	9	5	4.22222 22	22.39	5367	0.0 472814
0.03	153.9	9	5	4.77777 78	22.31	6688	0.0 486493
0.03	205.2	9	5	5.22222 22	22.39	5367	0.0 492767
0.03	256.5	9	5	6 00	22.55	1016	0.0 509643
0.06	51.3	9	5	8.77777 78	19.57	3530	0.0 494935
0.06	102.6	9	6	2.77777 78	20.35	7676	0.0 610091
0.06	153.9	9	6	3.77777 78	20.35	9086	0.0 606048
0.06	205.2	9	6	7.33333 33	19.01	1533	0.0 579655
0.06	256.5	9	6	8.88888 89	19.35	8731	0.0 550245
0.015	51.3	9	3	8 00	31.94	2657	0.0 1474354
0.015	102.6	9	3	8.55555 56	31.50	4089	0.0 1239991
0.015	153.9	9	3	8.94444 44	31.87	2298	0.0 1250011
0.015	205.2	9	3	9.44444 44	32.20	9157	0.0 1258737
0.015	256.5	9	3	9.72222 22	32.07	1639	0.0 1217241

Level of FO	Level of LO	N	Mean	SD	CO
0.03	51	0.3 9	17.9457	778	21.9919795
0.03	10	2.6 9	19.8600	889	20.8544788
0.03	15	3.9 9	20.2164	444	20.7204485

0.03	20	5.2 9	20.4213333	20.5906639
0.03	25	6.5 9	20.9578889	20.3686785
0.06	51	0.3 9	21.5867778	20.6936085
0.06	10	2.6 9	24.1794444	20.1628610
0.06	15	3.9 9	24.5144444	19.7681826
0.06	20	5.2 9	26.8182222	17.6493744
0.06	25	6.5 9	27.8383333	16.1555821
0.015	51	0.3 9	3.3428889	4.3716887
0.015	10	2.6 9	6.0808889	5.6454735
0.015	15	3.9 9	6.4975556	5.6659388
0.015	20	5.2 9	6.9416667	5.6636285
0.015	25	6.5 9	7.5092222	6.4847858

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	I of N	-----T-- Mean	SD
0 03	0.03		51.3		3 49.3333333	54
0 03	0.03		102 6	3	50.6666666	27
0 03	0.03		153 9	3	50.6666666	27
0 03	0.03		205 2	3	51.6666666	27
0 03	0.03		256 5	3	52.3333333	13
0 03	0.06		51.3		3 51.3333333	0
0 03	0.06		102 6	3	55.3333333	25
0 03	0.06		153 9	3	56.3333333	46
0 03	0.06		205 2	3	59.6666666	25
0 03	0.06		256 5	3	62.6666666	27
0 03	0.01	5	51.3		3 29.6666666	27
0 03	0.01	5	102 6	3	30.3333333	27
0 03	0.01	5	153 9	3	30.6666666	27
0 03	0.01	5	205 2	3	31.3333333	27
0 03	0.01	5	256 5	3	32.0000000	0
SAS						15

A Analysis of Variance Procedure

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	I of N	-----T-- Mean	SD
0 06	0.03		51.3		3 30.0000000	0
0 06	0.03		102 6	3	30.3333333	27
0 06	0.03		153 9	3	31.3333333	27
0 06	0.03		205 2	3	31.3333333	27
0 06	0.03		256 5	3	32.0000000	0
0 06	0.06		51.3		3 41.0000000	81
0 06	0.06		102 6	3	44.0000000	0
0 06	0.06		153 9	3	45.0000000	0
0 06	0.06		205 2	3	50.3333333	27
0 06	0.06		256 5	3	50.3333333	27
0 06	0.01	5	51.3		3 6.0000000	0
0 06	0.01	5	102 6	3	7.0000000	0
0 06	0.01	5	153 9	3	7.0000000	0

0 06	0.01	5	205 2	3	7.0000000	0
0 06	0.01	5	256 5	3	7.1666667	13
0 015	0.03		51.3	3	78.0000000	0
0 015	0.03		102 6	3	81.6666666	54
0 015	0.03		153 9	3	82.3333333	23
0 015	0.03		205 2	3	82.6666666	54
0 015	0.03		256 5	3	83.6666666	23
0 015	0.06		51.3	3	84.0000000	0
0 015	0.06		102 6	3	89.0000000	81
0 015	0.06		153 9	3	90.0000000	0
0 015	0.06		205 2	3	92.0000000	0
0 015	0.06		256 5	3	93.6666666	23
0 015	0.0	5	51.3	3	78.3333333	54
0 015	0.0	5	102 6	3	78.3333333	54
0 015	0.0	5	153 9	3	79.1666666	29
0 015	0.0	5	205 2	3	80.0000000	81
0 015	0.0	5	256 5	3	80.0000000	81

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	I of N	-----R-- Mean	SD
	0 03	0.03		51.3	3 0.0291333	74
	0 03	0.03		102 6	3 0.0291000	0
	0 03	0.03		153 9	3 0.0291000	0
	0 03	0.03		205 2	3 0.0291000	0
	0 03	0.03		256 5	3 0.0291000	0
	0 03	0.06		51.3	3 0.0289666	46
	0 03	0.06		102 6	3 0.0292333	46
	0 03	0.06		153 9	3 0.0290000	74
	0 03	0.06		205 2	3 0.0274000	30
	0 03	0.06		256 5	3 0.0263000	0
	0 03	0.01	5	51.3	3 0.0297000	0
	0 03	0.01	5	102 6	3 0.0297000	0
	0 03	0.01	5	153 9	3 0.0297000	0
	0 03	0.01	5	205 2	3 0.0297000	0
	0 03	0.01	5	256 5	3 0.0297000	0
	0 06	0.03		51.3	3 0.0297000	0
	0 06	0.03		102 6	3 0.0297000	0
	0 06	0.03		153 9	3 0.0297000	0
	0 06	0.03		205 2	3 0.0297000	0
	0 06	0.03		256 5	3 0.0297000	0
	0 06	0.06		51.3	3 0.0290333	9
	0 06	0.06		102 6	3 0.0293000	0
	0 06	0.06		153 9	3 0.0293000	0
	0 06	0.06		205 2	3 0.0291000	0
	0 06	0.06		256 5	3 0.0291000	0

SAS

16

Analysis of Variance Procedure

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	l of N	-----R-- Mean	SD
	0 06	0.01	5	51.3	3 0.0536000	72
	0 06	0.01	5	102 6	3 0.0490000	0
	0 06	0.01	5	153 9	3 0.0490000	0
	0 06	0.01	5	205 2	3 0.0490000	0
	0 06	0.01	5	256 5	3 0.0480666	58
	0 015	0.03		51.3	3 0.0212000	0
	0 015	0.03		102 6	3 0.0199666	15
	0 015	0.03		153 9	3 0.0197000	78
	0 015	0.03		205 2	3 0.0195666	15
	0 015	0.03		256 5	3 0.0192333	16
	0 015	0.06		51.3	3 0.0191333	19
	0 015	0.06		102 6	3 0.0171000	3
	0 015	0.06		153 9	3 0.0170666	91
	0 015	0.06		205 2	3 0.0168000	0
	0 015	0.06		256 5	3 0.0169666	75
	0 015	0.0	5	51.3	3 0.0210333	15
	0 015	0.0	5	102 6	3 0.0210333	15
	0 015	0.0	5	153 9	3 0.0207666	76
	0 015	0.0	5	205 2	3 0.0205333	35
	0 015	0.0	5	256 5	3 0.0205333	35

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	l of N	-----C-- Mean	SD
	0 03	0.03		51.3	3 1.9896667	75
	0 03	0.03		102 6	3 2.1243333	38
	0 03	0.03		153 9	3 2.1243333	38
	0 03	0.03		205 2	3 2.2253333	38
	0 03	0.03		256 5	3 2.2810000	56
	0 03	0.06		51.3	3 2.6060000	29
	0 03	0.06		102 6	3 1.7210000	85
	0 03	0.06		153 9	3 2.5433333	26
	0 03	0.06		205 2	3 7.9613333	37
	0 03	0.06		256 5	3 11.703000	0
	0 03	0.01	5	51.3	3 0.1073333	38
	0 03	0.01	5	102 6	3 0.1746667	38
	0 03	0.01	5	153 9	3 0.2083333	38
	0 03	0.01	5	205 2	3 0.2643333	47
	0 03	0.01	5	256 5	3 0.3090000	0
	0 06	0.03		51.3	3 47.229000	0
	0 06	0.03		102 6	3 47.246666	56
	0 06	0.03		153 9	3 47.294000	61
	0 06	0.03		205 2	3 47.294000	61
	0 06	0.03		256 5	3 47.318000	0

0 06	0.06		51.3		3 48.373666	45
0 06	0.06		102 6	3	47.993000	0
0 06	0.06		153 9	3	47.940000	0
0 06	0.06		205 2	3	48.259000	95
0 06	0.06		256 5	3	48.259666	56
0 06	0.01	5	51.3		3 4.8013333	29
0 06	0.01	5	102 6	3	12.948000	0
0 06	0.01	5	153 9	3	12.948000	0
0 06	0.01	5	205 2	3	12.948000	0
0 06	0.01	5	256 5	3	14.606000	24
0 015	0.03		51.3		3 4.6186667	21
0 015	0.03		102 6	3	10.211666	27
0 015	0.03		153 9	3	11.231000	43
0 015	0.03		205 2	3	11.744666	47
0 015	0.03		256 5	3	13.274666	56
			SAS			17

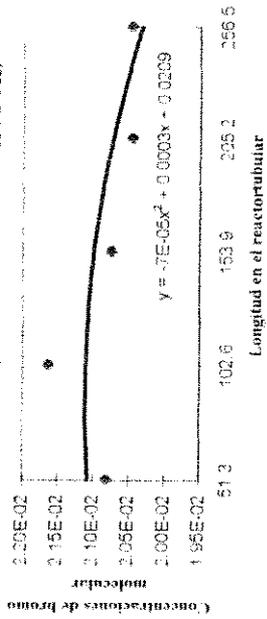
A analysis of Variance Procedure

Le BR	vel of FO	Levl of	Leve LO	I of N	-----C-- Mean	SD
0 015	0.06		51.3		3 13.780666	73
0 015	0.06		102 6	3	22.824333	95
0 015	0.06		153 9	3	23.060000	61
0 015	0.06		205 2	3	24.234333	10
0 015	0.06		256 5	3	23.552333	18
0 015	0.0	5	51.3		3 5.1200000	11
0 015	0.0	5	102 6	3	5.1200000	11
0 015	0.0	5	153 9	3	6.3363333	44
0 015	0.0	5	205 2	3	7.6126667	55
0 015	0.0	5	256 5	3	7.6126667	55

17. GRÁFICAS

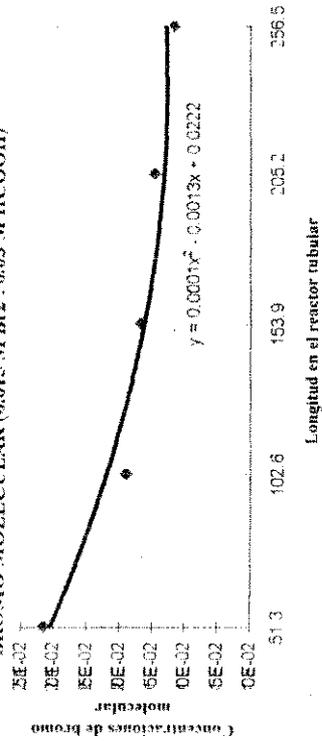
Gráfica No. 7

CORRELACIÓN Br₂ vs LONGITUD DEL REACTOR TUBULAR
 PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN NOMINAL DE
 BROMO MOLECULAR (0.015 M Br₂ : 0.015 M HCOOH)



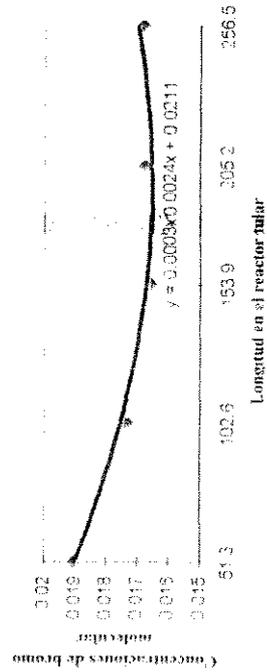
Gráfica No. 8

CORRELACIÓN Br₂ vs LONGITUD DEL REACTOR TUBULAR
 PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN NOMINAL DE
 BROMO MOLECULAR (0.015 M Br₂ : 0.03 M HCOOH)

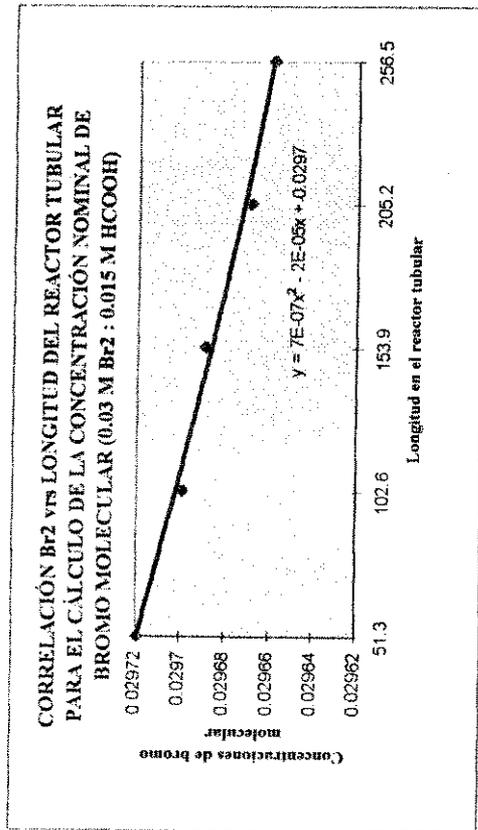


Gráfica No. 9

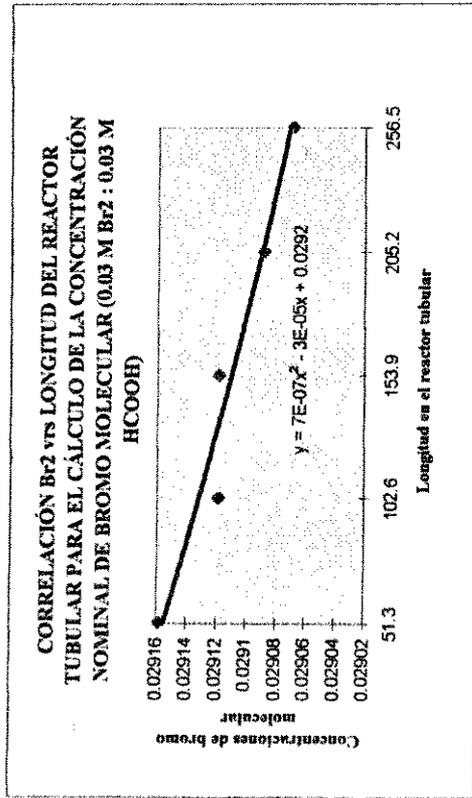
CORRELACIÓN Br₂ vs LONGITUD DEL REACTOR TUBULAR
 PARA EL CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN NOMINAL DE
 BROMO MOLECULAR (0.015 M Br₂ : 0.06 M HCOOH)



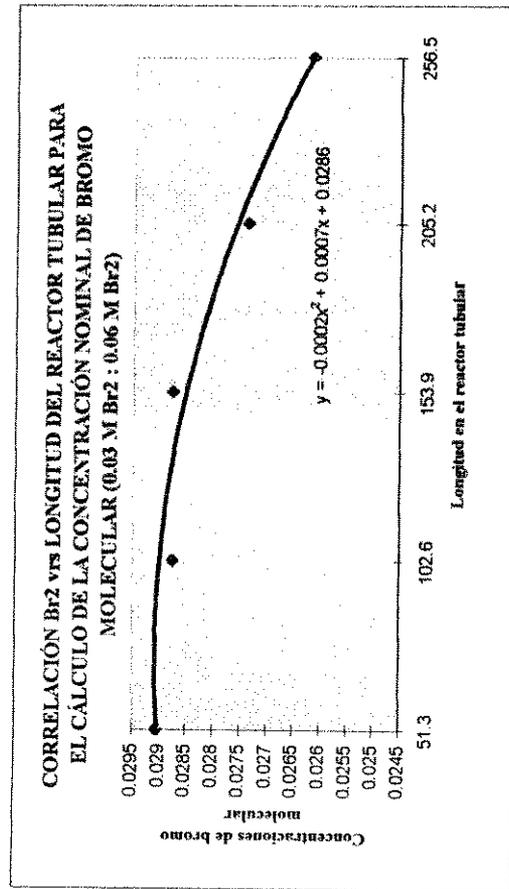
Gráfica No. 10



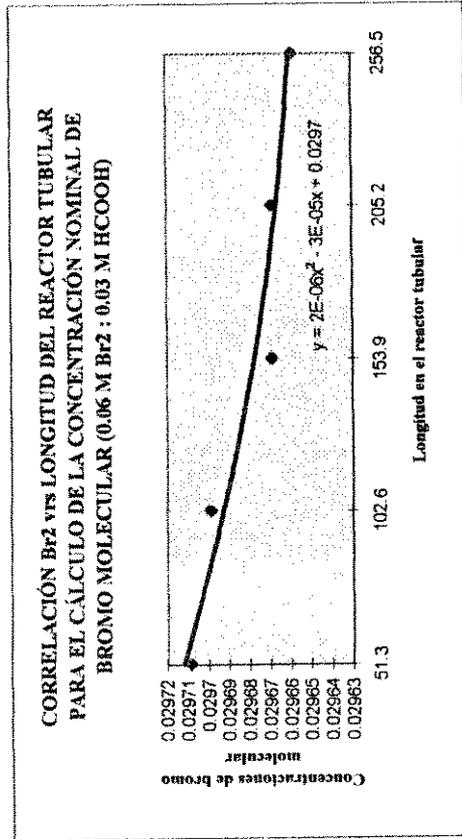
Gráfica No. 11



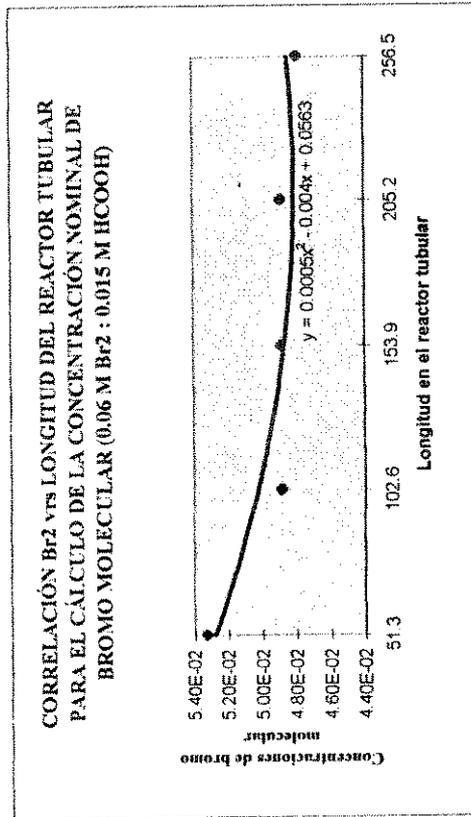
Gráfica No. 12



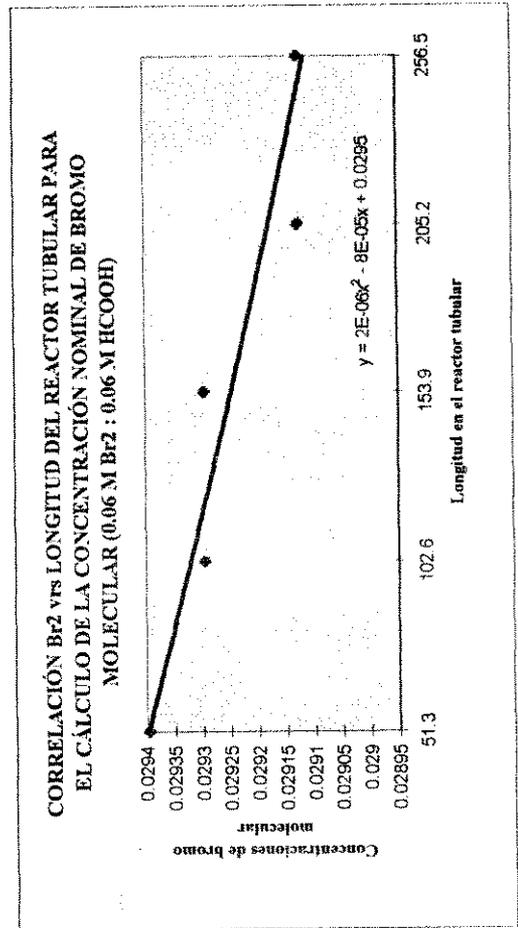
Gráfica No. 14



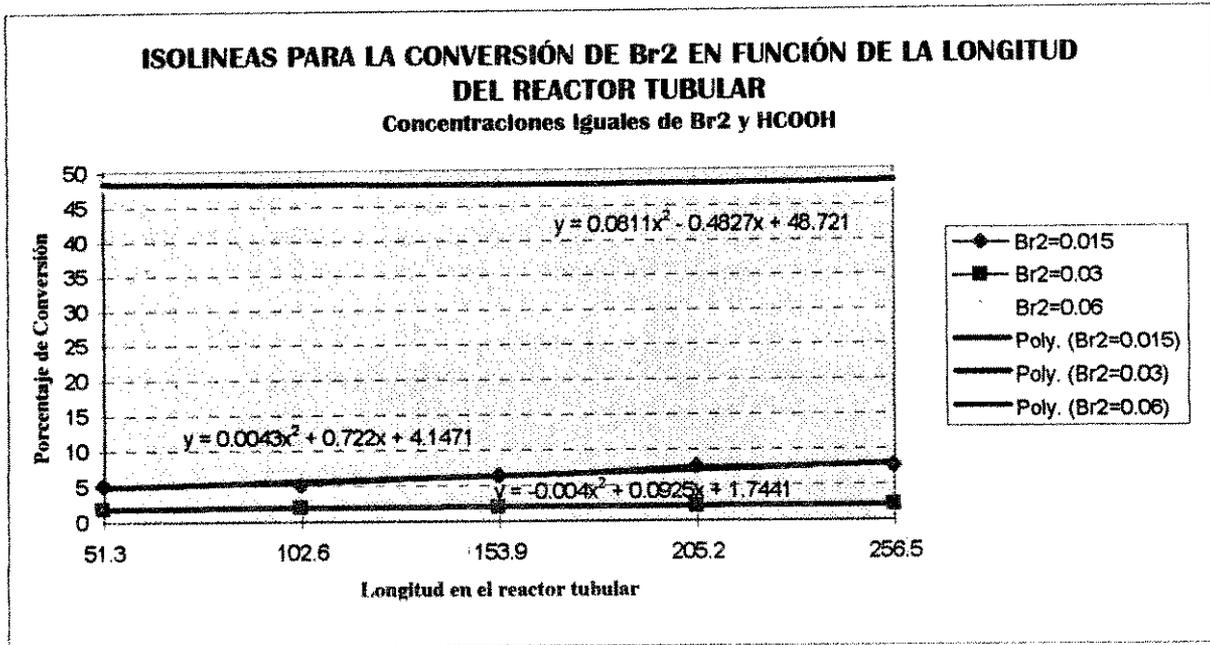
Gráfica No. 13



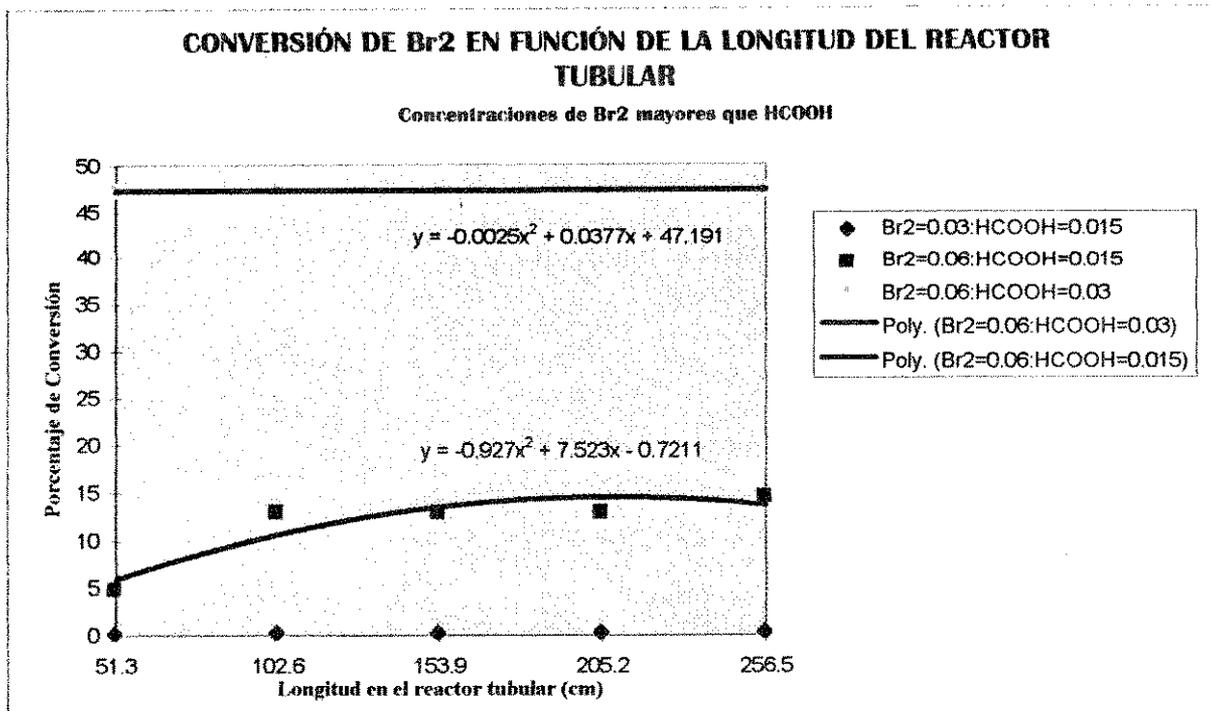
Gráfica No. 15



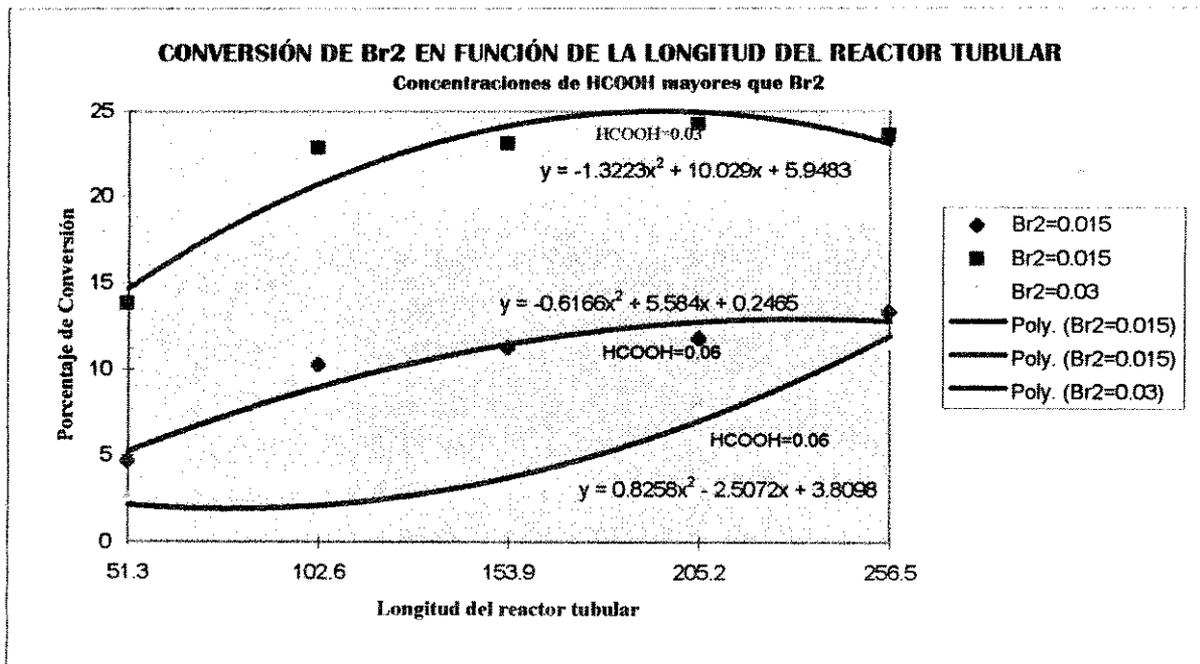
Gráfica No. 16



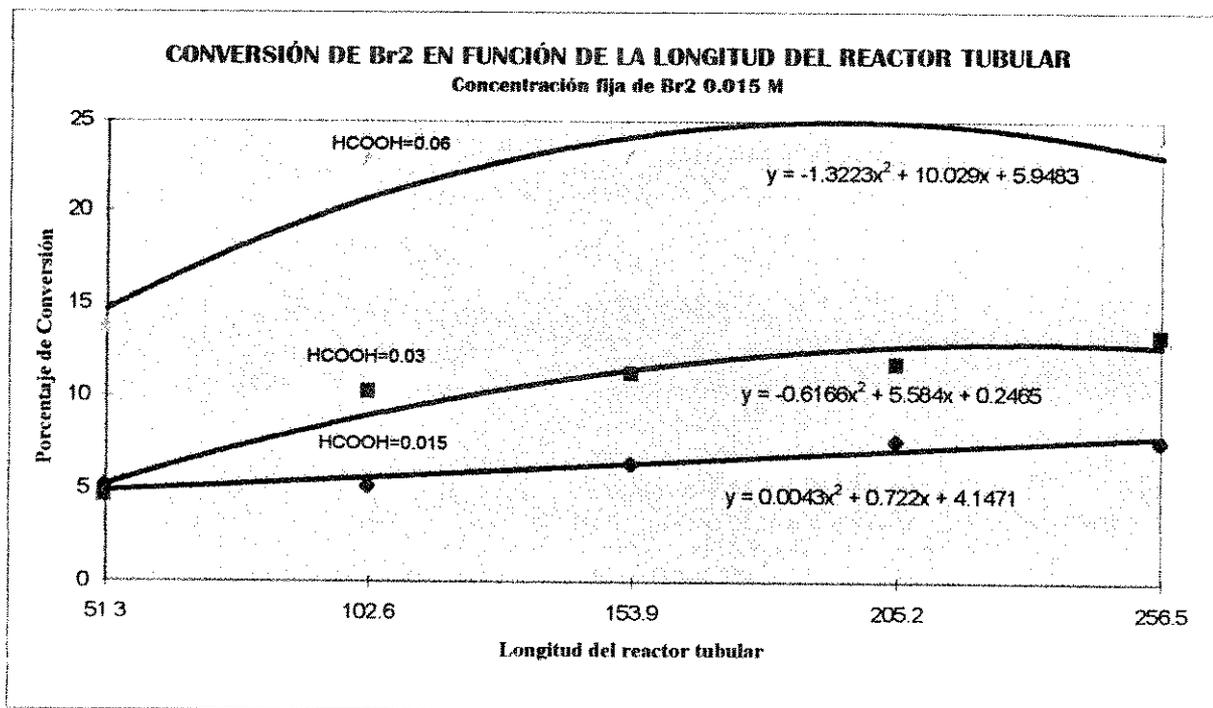
Gráfica No. 17



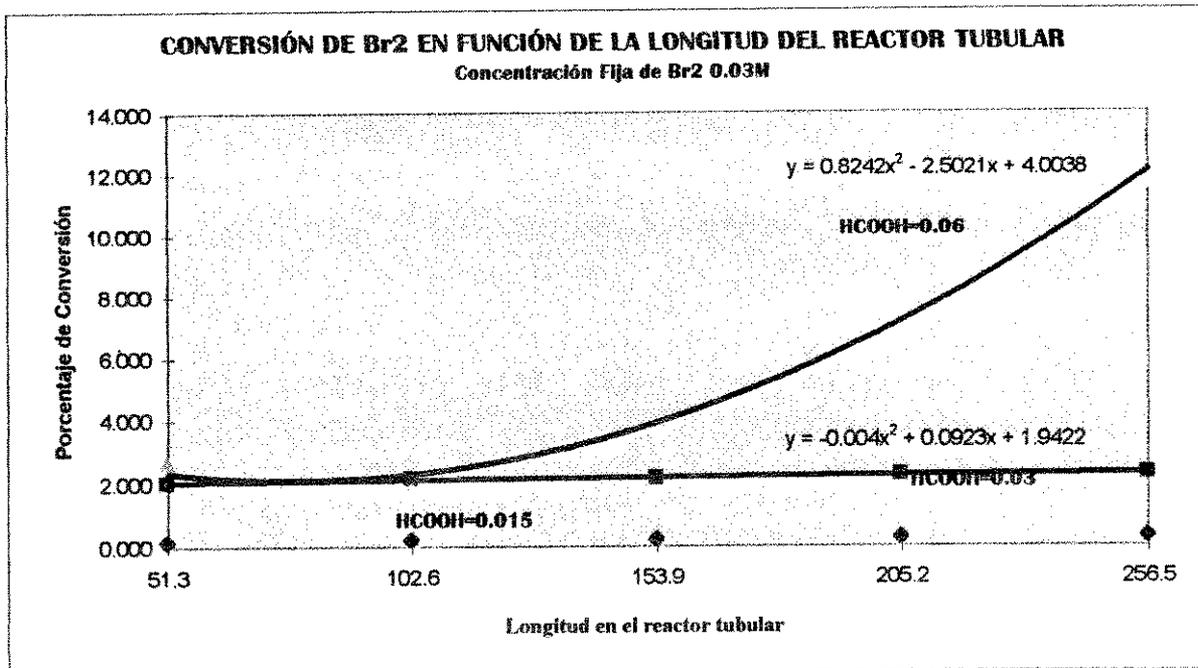
Gráfica No. 18



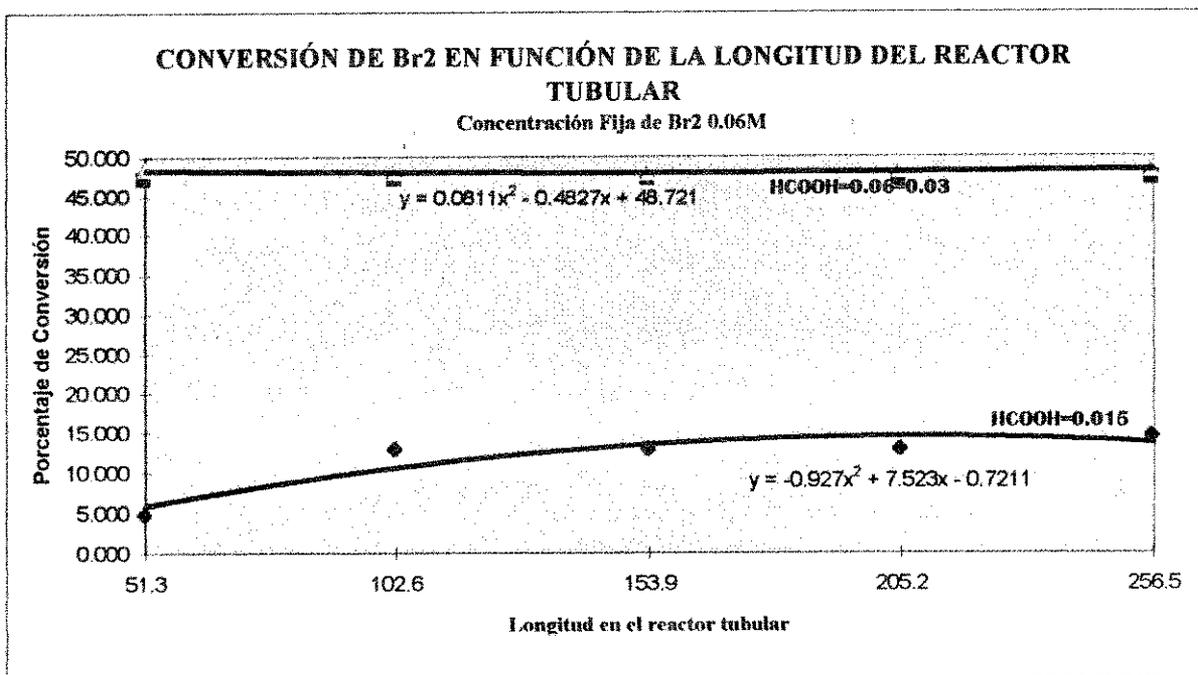
Gráfica No. 19



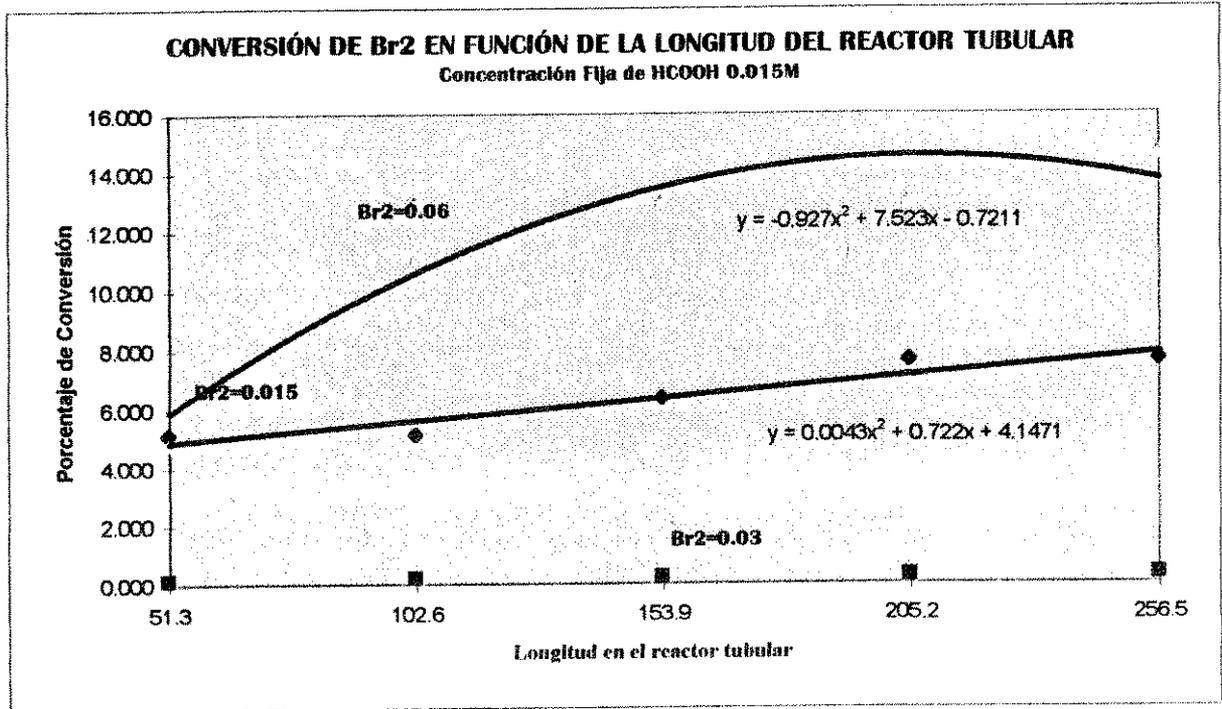
Gráfica No. 20



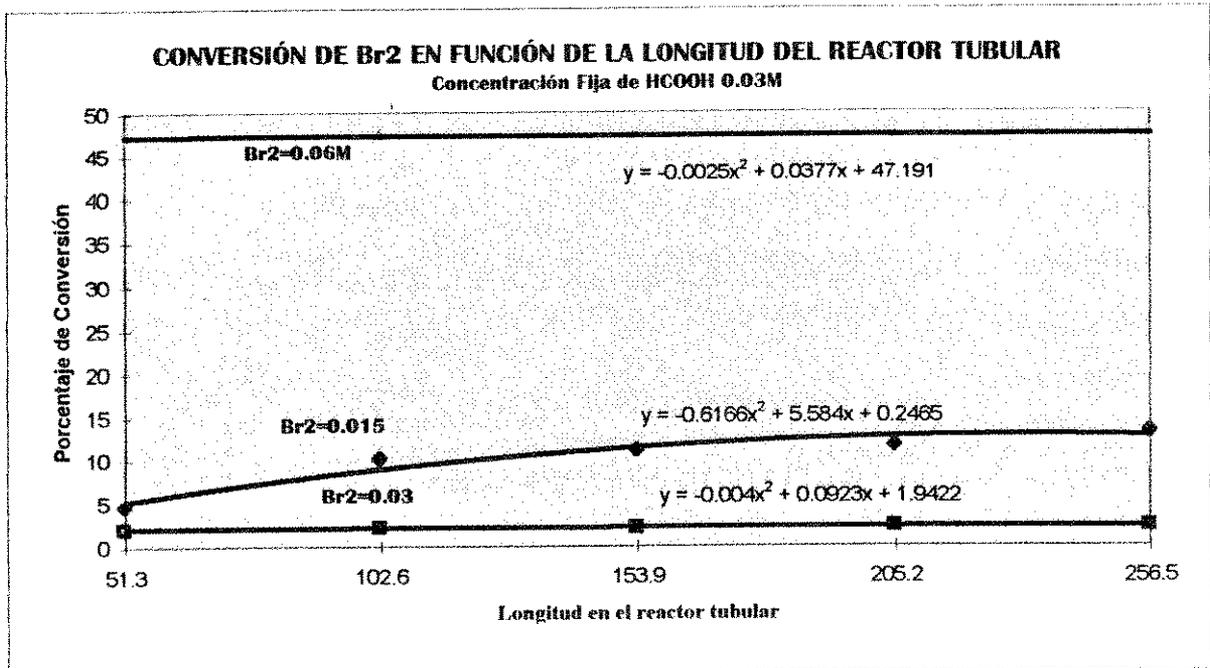
Gráfica No. 21



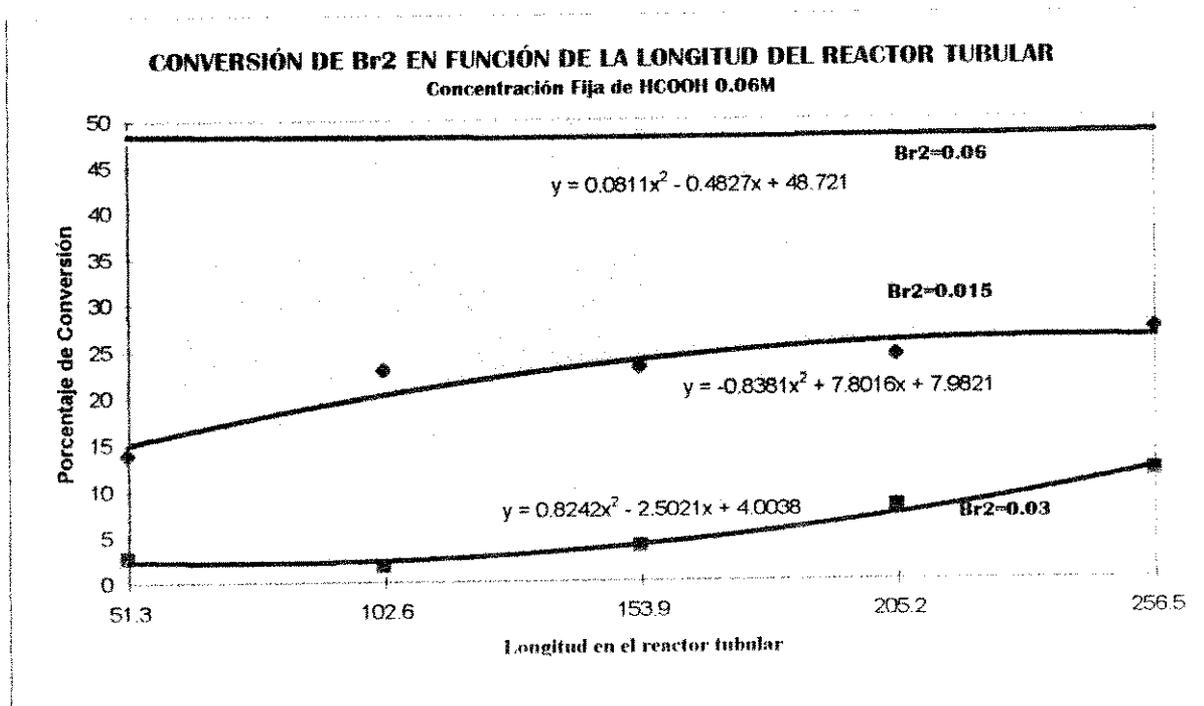
Gráfica No. 22



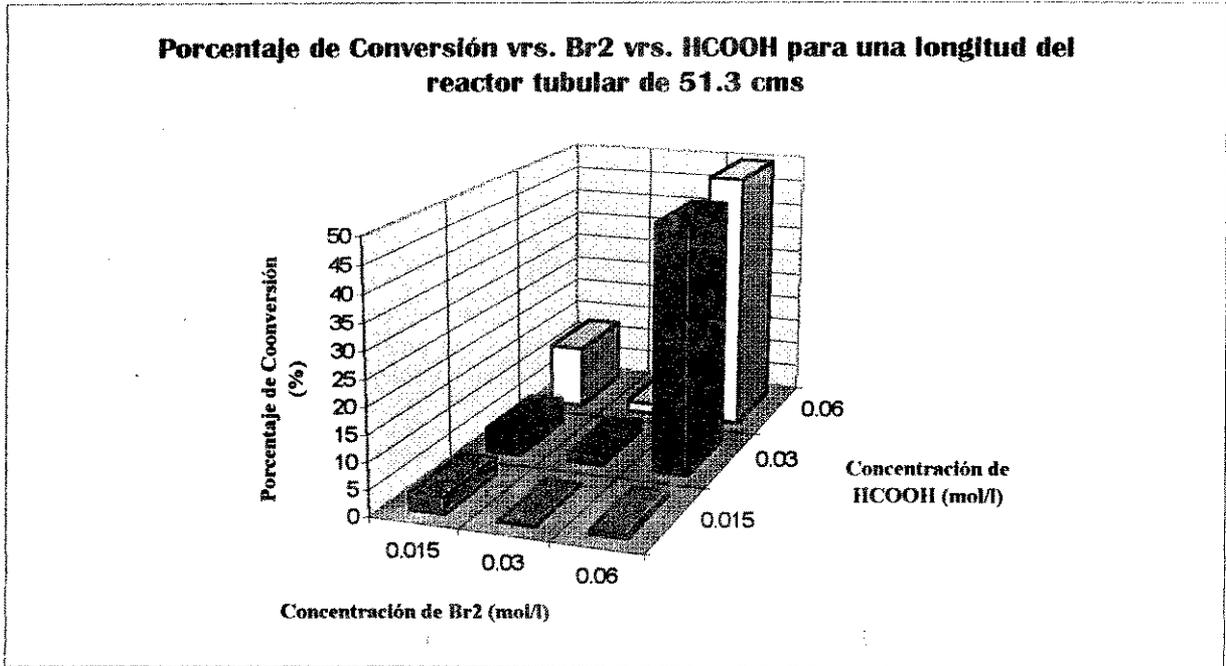
Gráfica No. 23



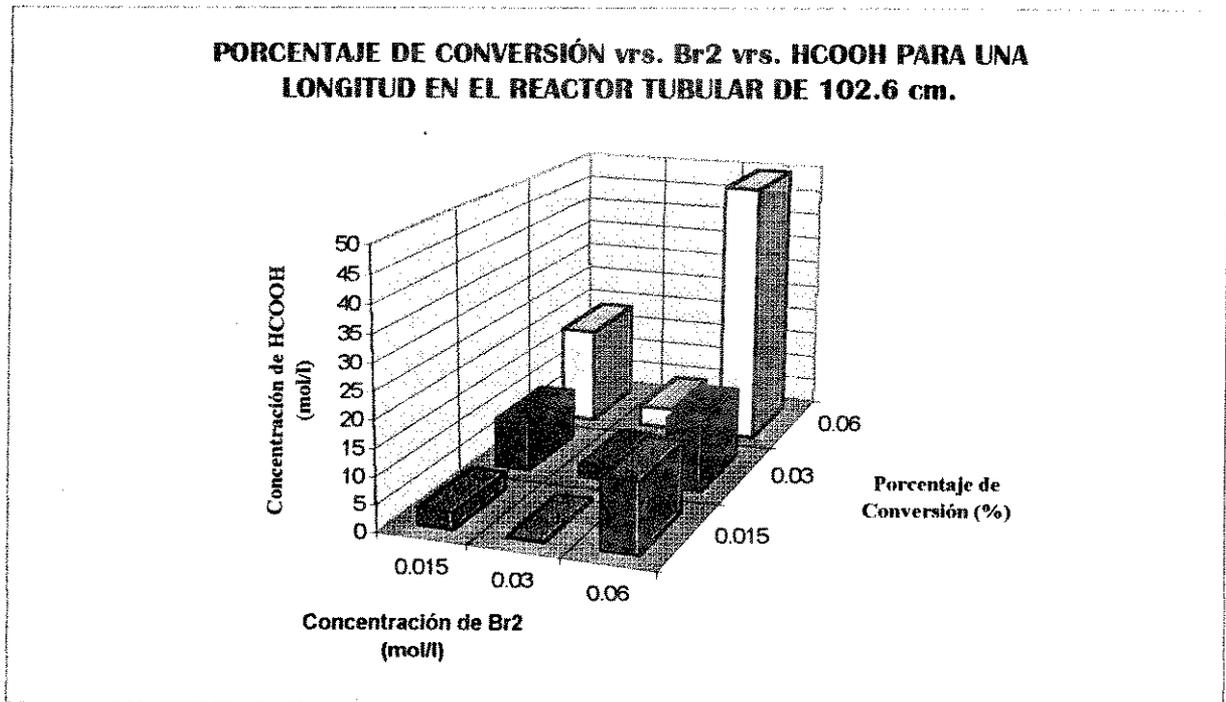
Gráfica No. 24



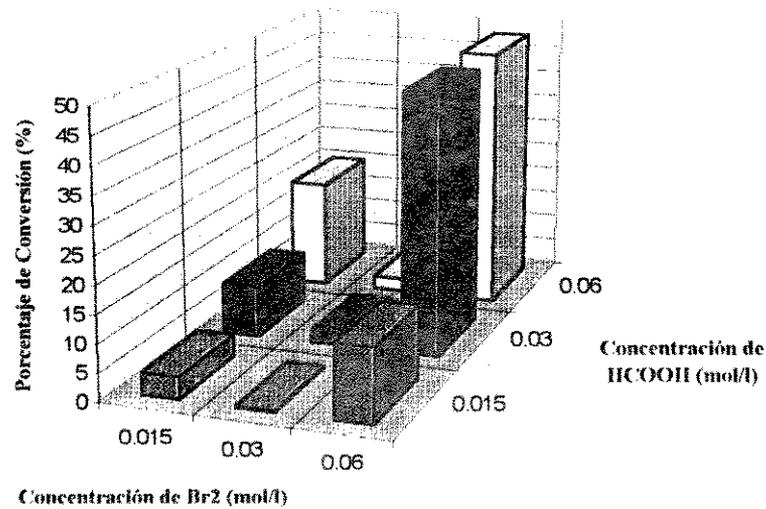
Gráfica No. 25



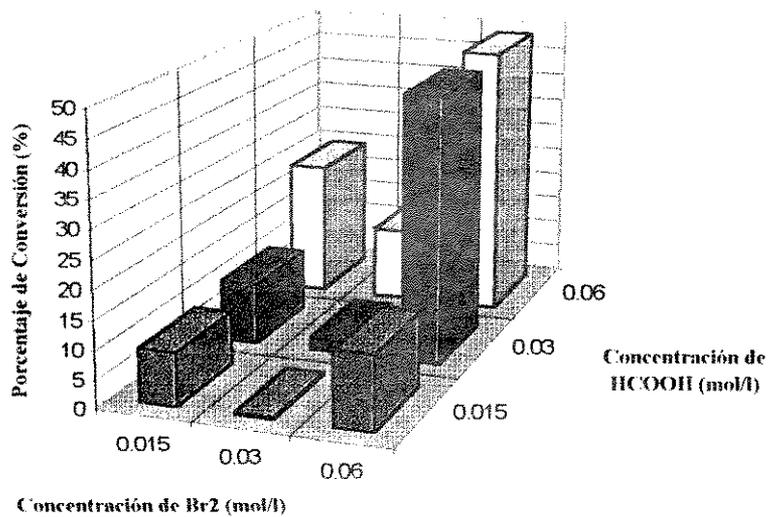
Gráfica No. 26



Gráfica No. 27

PORCENTAJE DE CONVERSIÓN vs. Br₂ vs. HCOOH PARA UNA LONGITUD EN EL REACTOR TUBULAR DE 153.9 cm

Gráfica No. 28

PORCENTAJE DE CONVERSIÓN vs. Br₂ vs. HCOOH PARA UNA LONGITUD EN EL REACTOR TUBULAR DE 205.2 cm

Gráfica No. 29

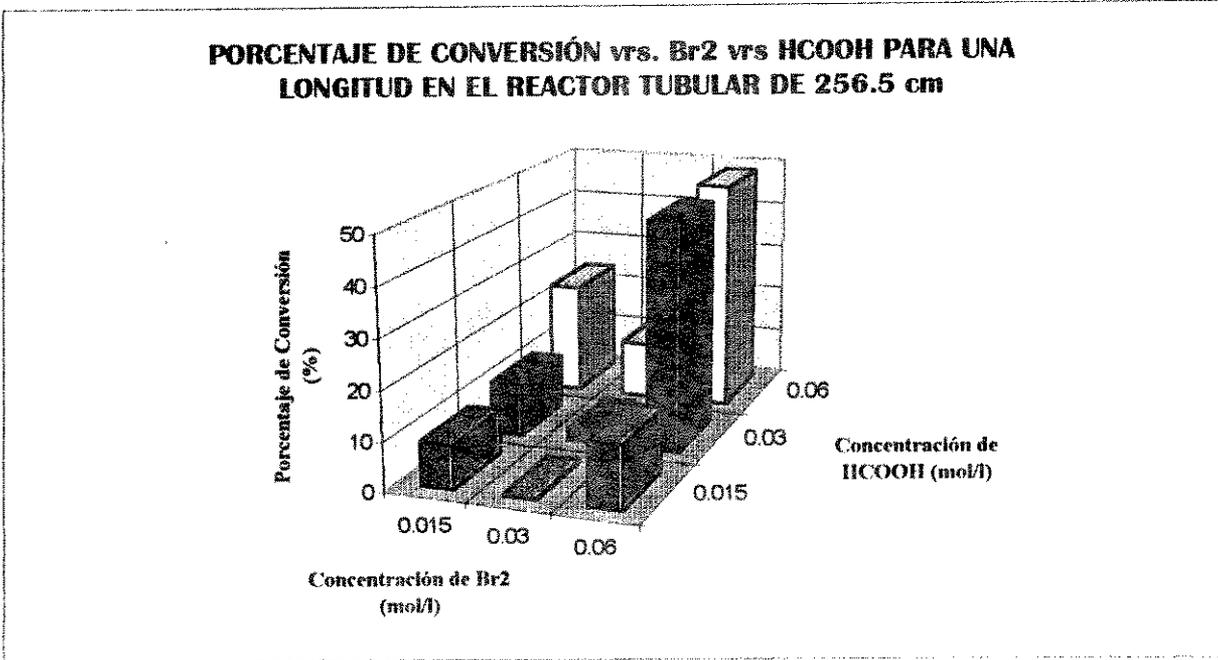
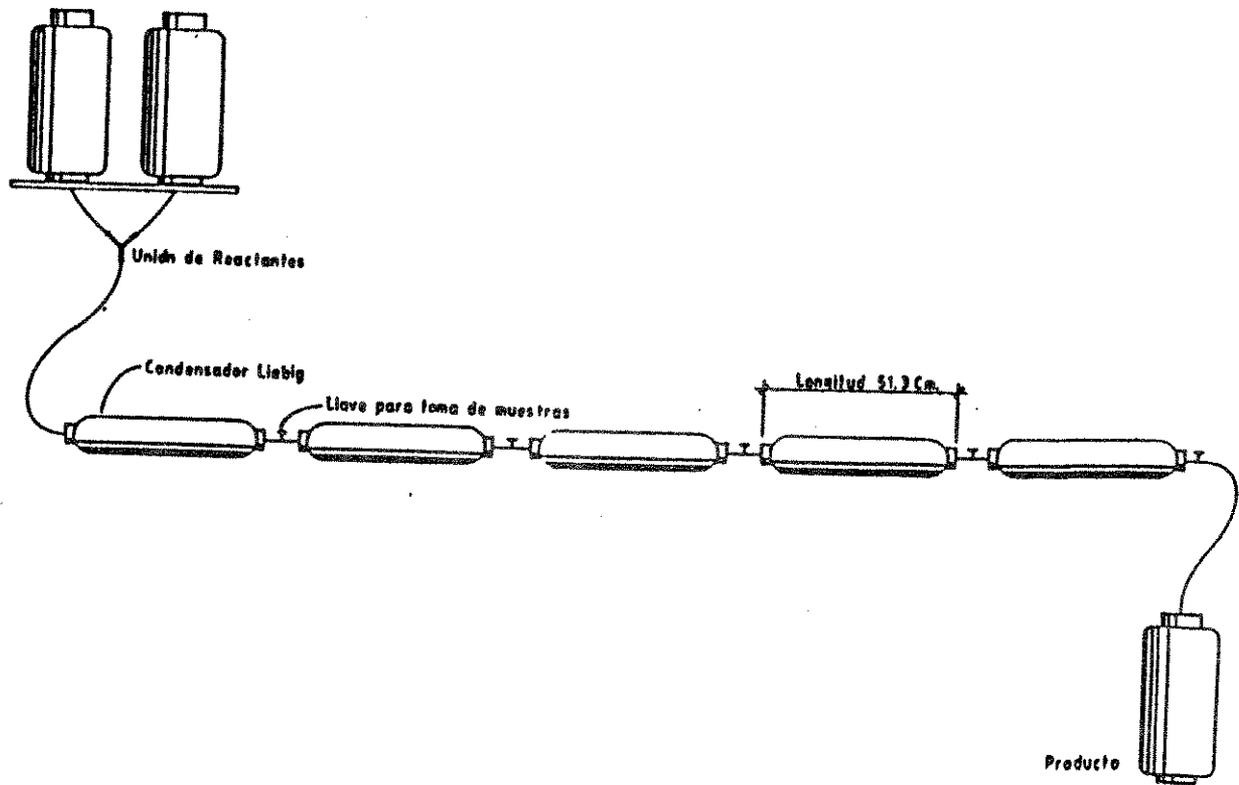


Figura No. 6
Reactor tubular isobárico e isotérmico
a escala de laboratorio



PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SA:
Biblioteca