



Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #1: Introducción a los reactores químicos y sus ecuaciones de diseño

Profesores(as): Daysi Rojas y Julia Guerra.

Preparador: Carlos Escalona (contacto: ceea01@gmail.com).

Trimestre: Septiembre – Diciembre 2017.

Secciones: 1 y 2.

Sartenejas, 28 de septiembre del 2017.

La velocidad de reacción

Se dice que ha ocurrido una reacción química cuando un número finito de moléculas de una cantidad n de especies pasan de tener una identidad a otra, bien sea por cambios en el tipo, número o estructura de moléculas o átomos. Así, una especie puede perder su identidad química de tres maneras: descomposición, combinación o isomerización y por lo tanto, decimos que dicha especie ha reaccionado cuando sus moléculas han perdido su identidad química.

Estas reacciones químicas se efectúan a una velocidad dada, que puede expresarse en función de la velocidad de desaparición de los reactantes o en la velocidad de aparición de los productos. En este sentido, se define la velocidad de reacción ($-r_j$) como la velocidad de formación de la especie J por unidad de volumen y la misma es función de las propiedades de los materiales que reaccionan (concentración, temperatura, presión, tipo de catalizador, etc.), siendo independiente ésta del tipo de sistema en que se lleve a cabo la reacción (por lotes o continuo).

La velocidad de reacción depende fuertemente de la concentración y puede ser expresada como una función lineal: $-r_A = kC_A$, como una función algebraica: $-r_A = kC_A^2$, o bien como una expresión del tipo $-r_A = \frac{k_1 C_A}{1+k_1 C_A}$. Así, la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración se puede determinar experimentalmente.

Balance de moles en un sistema determinado

Ahora bien, respecto al balance de materia, el balance molar más general se puede describir a través de:

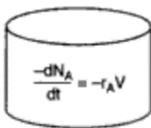
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de la} \\ \text{especie} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Entrada de la} \\ \text{especie} \\ \text{al sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Salida de la} \\ \text{especie} \\ \text{al sistema} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{Generación o consumo} \\ \text{de la especie} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right\}$$

Es decir,

$$\frac{dN_j}{dt} = F_{j0} - F_j \pm \int_V r_j dV \quad (\text{I})$$

A partir de esta ecuación, se pueden diseñar los diferentes reactores que se estudiarán a lo largo del curso.

Reactor por lotes (Batch)



Un reactor de este tipo no posee entradas ni salidas mientras la reacción se está llevando a cabo. Adicionalmente, se considera que la rapidez de reacción no presenta variaciones en ningún punto del reactor, por lo que la ecuación (I) puede ser re-escrita según:

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (\text{II})$$

En el caso de tener una reacción en fase gaseosa, la expresión de la ecuación de diseño se ve influenciada según los escenarios:

i. Volumen constante:

$$\frac{dN_J}{dt} = r_J V \Rightarrow r_J = \frac{1}{V} \frac{dN_J}{dt} = \frac{dC_J}{dt}$$

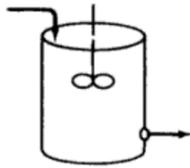
ii. Presión constante: aquí es conveniente recordar que $N_J = C_J V$ por lo que la ecuación (II) pasa a ser re-definida:

$$\frac{d(C_J V)}{dt} = r_J V \Rightarrow C_J \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_J}{dt} = r_J V$$

Que al ser expresada en función de la velocidad de reacción, nos queda:

$$r_J = C_J \frac{d \ln V}{dt} + \frac{dC_J}{dt}$$

Reactor de tanque con agitación continua (TAC)



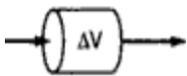
Este tipo de reactor opera comúnmente en estado estacionario y con mezclado completo, lo que implica que no presenta variaciones en concentración, temperatura y velocidad de reacción en cualquier punto del mismo. Conocido esto, la ecuación (I) se define para este reactor según:

$$0 = F_{J0} - F_J \pm \int_V r_J dV$$

Pero adicionalmente, este reactor opera a volumen constante, por lo que finalmente se tiene:

$$V = \frac{F_{J0} - F_J}{-r_J} \quad (\text{II})$$

Reactor tubular o flujo pistón (FPI)



Consiste en un tubo cilíndrico y opera en estado estacionario normalmente. Se considera que este tipo de reactor trabaja en regímenes de flujo turbulento y que el mismo no varía radialmente sino a medida que avanza en el reactor. Si consideramos un elemento diferencial de volumen, la ecuación (I) pasa a ser:

$$0 = F_{J0_v} - F_{J_{v+\Delta v}} + r_J \Delta V$$

Suponiendo que el diferencial es de un volumen muy pequeño, se puede tomar un límite,

$$r_J = \lim_{v \rightarrow 0} \frac{F_{J_{v+\Delta v}} - F_{J0_v}}{\Delta V}$$

Lo cual concuerda con la definición de derivada, por lo tanto, queda finalmente para un reactor FPI,

$$r_J = \frac{dF_J}{dV} \quad (\text{III})$$

Primer ejercicio: La reacción de primer orden $A \rightarrow B$ se efectúa en un reactor tubular en el que la velocidad de flujo volumétrico es constante. Deduzca una ecuación que relacione el volumen del reactor con las concentraciones de entrada y salida de A, la constante de velocidad k y la velocidad de flujo volumétrico v_0 . Determine el volumen de reactor necesario para reducir la concentración de salida al 10% de la concentración de entrada cuando la velocidad de flujo volumétrico es de $10 \text{ dm}^3/\text{min}$ y la constante de velocidad de reacción específica (k) es de $0,23 \text{ min}^{-1}$. Suponga cinética de primer orden.

Solución: Lo primero que hacemos es ubicar la ecuación de diseño del reactor correspondiente, en este caso, usamos la ecuación (III).

$$r_A = \frac{dF_A}{dV}$$

Conociendo que la cinética es de 1er orden, se puede sustituir la velocidad de reacción por: $-r_A = kC_A$ y adicionalmente se plantea una definición alternativa para el flujo,

$$kC_A = -\frac{d(C_A v_0)}{dV} = -v_0 \frac{dC_A}{dV}$$

Reacomodando la expresión y aplicando separación de variables,

$$-\frac{k}{v_0} \int_0^V dV = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}$$

Luego de haber integrado, nos queda:

$$V = \frac{v_0}{k} \text{Ln} \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$$

Evaluando numéricamente, tenemos entonces:

$$V = \left(\frac{10 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}}{0,23 \text{ min}^{-1}} \right) \text{Ln} \left(\frac{C_{A0}}{0,1C_{A0}} \right) = \mathbf{100,11 \text{ dm}^3}$$

Segundo ejercicio: Se tiene la reacción $A \rightarrow B$, en donde el compuesto A entra al reactor a razón de 5 mol/h y con un flujo volumétrico de $10 \text{ dm}^3/\text{h}$. Calcule el volumen del TAC y FPI para consumir el 99% de A si

1. $-r_A = 0,05 \text{ mol/hdm}^3$.
2. $-r_A = kC_A$ con $k = 0,0001 \text{ s}^{-1}$.

Solución: En este caso nos hablan en función de un porcentaje consumido del reactivo, lo que es equivalente a la *conversión* del mismo. Por lo tanto, sería útil utilizar el balance de masa más general para involucrar el término de conversión en la ecuación de diseño.

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_A + \int_V r_A dV$$

Para el TAC sabemos que,

$$0 = F_{A0} - F_A + r_A V$$

Ahora bien, en función de la conversión,

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1 - \chi_A) + r_A V$$

Reacomodando la expresión y sustituyendo para el primer caso,

$$V_{TAC1} = \frac{F_{A0}\chi_A}{-r_A} = \frac{\left(5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}\right) 0,99}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{hdm}^3}} = \mathbf{99 \text{ dm}^3}$$

En cuanto al segundo caso,

$$V_{TAC2} = \frac{F_{A0}\chi_A}{-r_A} = \frac{C_{A0}v_0\chi_A}{kC_A} = \frac{C_{A0}v_0\chi_A}{kC_{A0}(1 - \chi_A)} = \frac{v_0}{k} \left(\frac{\chi_A}{1 - \chi_A} \right) = \frac{10\text{dm}^3}{\text{h}} \left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \right) \left(\frac{0,99}{1 - 0,99} \right)$$

$$V_{TAC2} = \mathbf{2750 \text{ dm}^3}$$

Para el FPI, por otra parte:

$$r_A = \frac{dF_A}{dV} = \frac{d(F_{A0}(1 - \chi_A))}{dV} = -F_{A0} \frac{d\chi_A}{dV}$$

Sustituyendo lo conocido para el primer caso, se obtiene que:

$$\frac{-r_A}{F_{A0}} \int_0^V dV = \int_0^{0,99} d\chi_A \Rightarrow V_{FPI1} = \frac{F_{A0}}{-r_A} \chi_A = \left(\frac{5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}}{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{hdm}^3}} \right) 0,99 = \mathbf{99 \text{ dm}^3}$$

Para el segundo caso,

$$F_{A0} \frac{d\chi_A}{dV} = -r_A = kC_A = \frac{kF_A}{v_0} = \frac{k}{v_0} F_{A0}(1 - \chi_A) \Rightarrow \frac{d\chi_A}{dV} = \frac{k}{v_0} (1 - \chi_A)$$

Reorganizando, aplicando separación de variables y sustituyendo, llegamos a:

$$\frac{v_0}{k} \int_0^{0,99} \frac{d\chi_A}{(1 - \chi_A)} = \int_0^V dV \Rightarrow V_{FPI2} = \frac{v_0}{k} \text{Ln} \left(\frac{1}{1 - \chi_A} \right) = \frac{10\text{dm}^3}{\text{h}} \left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \right) \text{Ln} \left(\frac{1}{1 - 0,99} \right)$$

$$V_{FPI2} = \mathbf{127,92 \text{ dm}^3}$$

Tercer ejercicio: La reacción exotérmica $A \rightarrow B + C$, se llevó a cabo adiabáticamente y se registraron los siguientes datos.

La velocidad de flujo molar entrante de A es de 300 mol/min.

χ_A	$-r_A \left(\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{dm}^3} \right)$
0	10
0,2	16,67
0,4	50
0,6	50
0,8	12,5
0,9	9,09

- ¿Qué volúmenes de TAC y FPI se necesitan para alcanzar una conversión del 40%?
- ¿En qué intervalo de conversiones serán idénticos los volúmenes de los reactores TAC y FPI?
- ¿Qué conversión se puede alcanzar para un TAC de $10,5 \text{ dm}^3$?
- ¿Qué conversión se puede alcanzar para un FPI de $10,5 \text{ dm}^3$?

Solución: Para la primera pregunta, basta con plantear las ecuaciones de diseño correspondientes. En primer lugar, para el TAC:

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1 - \chi_A) + r_A V \Rightarrow V_{\text{TAC}} = \frac{F_{A0}\chi_A}{-r_A}$$

Por lo tanto, según los datos de la tabla, se conoce que a una conversión de 40%, la velocidad de reacción es de $50 \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{dm}^3}$. Así:

$$V_{\text{TAC}} = \frac{\left(300 \frac{\text{mol}}{\text{min}}\right) 0,4}{50 \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{dm}^3}} = 2,4 \text{ dm}^3$$

Ahora bien, para el FPI, tenemos:

$$r_A = -F_{A0} \frac{d\chi_A}{dV} \Rightarrow V_{\text{FPI}} = F_{A0} \int_0^{0,4} \frac{d\chi_A}{-r_A}$$

Esto supone un problema, porque en este caso no conocemos (aún) como varía la conversión respecto a la velocidad de reacción, por lo que se puede: a) plantear y resolver una integral por métodos numéricos con los datos tabulados o b) con los datos tabulados realizar un ajuste por mínimos cuadrados e integrar analíticamente. En este caso, realizaremos la opción b.

De los datos presentados en la tabla, podemos realizar el gráfico y ajuste según:

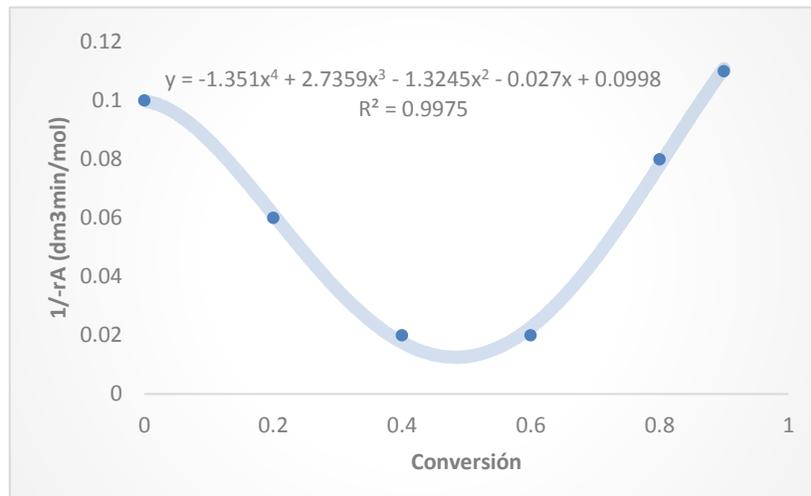


Figura 1. Gráfico de Levenspiel de la reacción estudiada.

Por lo tanto,

$$V_{\text{FPI}} = 300 \int_0^{0,4} (-1,351\chi_A^4 + 2,7359\chi_A^3 - 1,3245\chi_A^2 - 0,027\chi_A + 0,0998)d\chi_A = 7,27\text{dm}^3$$

En cuanto a la pregunta 2, basta con observar la figura 1 e interpretarla. Sabiendo que para el TAC el volumen ocupado viene dado por rectángulos y para el FPI por el área bajo la curva, se tiene:

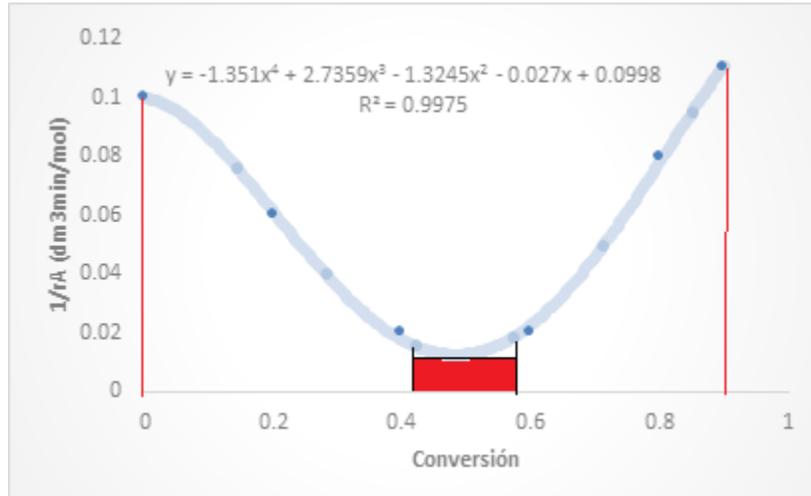


Figura 2. Levenspiel comparativo para TAC y FPI.

Como se observa en la figura 2, el único intervalo en el cual el área bajo la curva es un rectángulo (es decir, que el volumen para el TAC y el FPI son los mismos) es el comprendido entre conversiones entre 40% y 60%.

En cuanto a la conversión alcanzada para el volumen obtenido, para el TAC:

$$V_{\text{TAC}} = \frac{F_{A0}\chi_A}{-r_A} = F_{A0}\chi_A(-1,351\chi_A^4 + 2,7359\chi_A^3 - 1,3245\chi_A^2 - 0,027\chi_A + 0,0998)$$

Sustituyendo los valores conocidos nos queda:

$$10,5 = 300\chi_A(-1,351\chi_A^4 + 2,7359\chi_A^3 - 1,3245\chi_A^2 - 0,027\chi_A + 0,0998)$$

Se debe aplicar un método numérico (punto fijo o Newton-Raphson) para resolver la ecuación implícita. Al hacer esto, se obtiene:

$$\chi_{A\text{TAC}} = 0,71$$

Por último para el FPI,

$$10,5 = V_{\text{FPI}} = 300 \int_0^{\chi_A} (-1,351\chi_A^4 + 2,7359\chi_A^3 - 1,3245\chi_A^2 - 0,027\chi_A + 0,0998)d\chi_A$$

Aquí necesito un proceso iterativo, descrito según:

- I. Suponer una conversión
- II. Sustituir en la integral y encontrar su valor
- III. ¿Se cumple la igualdad?
 - a. Si: lee conversión

b. No: regresar al paso I.

Construyendo la tabla de dicho proceso iterativo, se tiene:

χ_A supuesta	V_{FPI} calculado (dm ³)
0,4	7,27
0,5	7,69
0,6	8,19
0,7	9,19
0,8	11,03
0,9	13,87

Interpolando los resultados obtenidos entre 80% y 70%, se alcanza entonces una conversión de:

$$\chi_{AFPI} = 0,77$$

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.