



Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #2: Continuación de diseño de reactores y cinética de las reacciones químicas

Profesor(a): Daysi Rojas

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

Trimestre: Abril – Julio 2017

Secciones: 1 y 2

Sartenejas, 11 de octubre del 2017.

Definiciones básicas

Reacción única: Aquella que se representa por una sola ecuación estequiométrica y ecuación cinética.

Reacción múltiple: Aquella que se representa por una serie de ecuaciones estequiométricas y cinéticas.

Reacción elemental: Este tipo de reacciones engloba aquellas en las que la ecuación cinética corresponde a la ecuación estequiométrica.

Orden de reacción: Para una reacción en la que intervienen las sustancias A, B, ... , D se puede expresar una velocidad de reacción según: $-r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d$, siendo a, b y d coeficientes estequiométricos. En este sentido, el exponente al que están elevadas las concentraciones se denominan *orden de reacción*, por ejemplo, el orden de reacción de A es "a". Finalmente, se puede definir el orden de reacción **global** como: $n = a + b + \dots + d$.

Constante cinética (k): También conocida como constante de velocidad de reacción específica, depende de la temperatura y en fase gas, depende adicionalmente de la presión. La misma se puede expresar a través de la ecuación de Arrhenius según:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{I})$$

Donde, A: factor pre-exponencial, E_a : energía de activación, R: constante universal de los gases y T: temperatura absoluta.

Por último, las dimensiones de la constante cinética dependen del orden global de la reacción según:

$$[k] = (\text{tiempo})^{-1}(\text{concentración})^{1-n} \quad (\text{II})$$

Primer Ejercicio: La reacción irreversible en fase gas $2A \rightarrow B$ se lleva a cabo a 150°C y 5 atm, con un flujo inicial de A de 30 mol/min que finalmente se reduce a 10 mol/min.

1. Determinar la cinética si se lleva a cabo la reacción en un TAD.
2. Si esta reacción se lleva a cabo en un reactor de flujo pistón, ¿de cuánto sería el volumen del reactor?

Tiempo (min)	C_A (mol/L)
0	0,200
10	0,181
20	0,163
30	0,147
40	0,138
60	0,109

Tabla 1. Datos cinéticos de la reacción

Solución: En primera instancia planteamos un balance de masa para A,

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

Que para un TAD pasa a ser,

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = r_A V \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = r_A$$

De igual manera, se puede sustituir la expresión de velocidad de reacción correspondiente, obteniéndose:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n$$

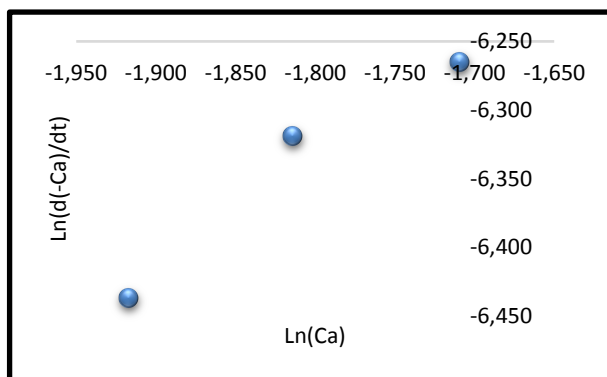
Si se linealiza la expresión, se llega a:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + n\ln(C_A)$$

Ahora bien, con los datos suministrados en la tabla presentada en el enunciado del ejercicio, se procederá a calcular los datos presentados en la tabla 2 y con ellos se plantea la figura 1.

Tiempo (min)	C _A (mol/L)	dC _A /dt	Ln(-dC _A /dt)	Ln(C _A)
0	0,200	-	-	-1,609
10	0,181	-0,0019	-6,265	-1,709
20	0,163	-0,0018	-6,319	-1,814
30	0,147	-0,0016	-6,437	-1,917
40	0,138	-0,0009	-7,013	-1,98
60	0,109	-0,0015	-6,536	-2,216

Tabla 2. Datos cinéticos de la reacción estudiada



Si se observa el gráfico de la figura 1, se concluye que los últimos dos puntos, no siguen la tendencia esperada, por lo que se descartan y para el ajuste por mínimo cuadrados se utilizan los primeros tres. Hecho esto, se encuentra la siguiente función:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dx}\right) = 0,8252\ln(C_A) - 4,8446$$

Figura 1. Cinética de la reacción en estudio

Si la expresión encontrada a través del ajuste lineal, se iguala a la predicha por la ecuación del TAD, tendremos:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dx}\right) = 0,8252\ln(C_A) - 4,8446 \Rightarrow \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + n\ln(C_A)$$

De lo cual se encuentra que:

$$0,8252 \ln(C_A) = n \ln(C_A) \Rightarrow n = 0,8252 \approx 1$$

$$-4,8446 = \ln(k) \Rightarrow k = 0,00786 \text{ min}^{-1}$$

Ahora bien, determinada la cinética, se procederá a calcular el volumen requerido por un FPI, para lo cual, construyo la tabla estequiométrica,

Especie	Entra	Cambio	Sale
A	F_{A0}	$-\chi_A F_{A0}$	$F_{A0}(1-\chi_A)$
B	0	$\frac{1}{2}\chi_A F_{A0}$	$\frac{1}{2}\chi_A F_{A0}$

Tabla 3. Cambio estequiométrico de las especies.

Con ayuda de la tabla 3, podemos decir que el flujo total viene dado por:

$$F_T = F_{A0}(1 - \chi_A) + \frac{1}{2}\chi_A F_{A0} \Rightarrow F_T = F_{A0} \left(1 - \frac{1}{2}\chi_A\right)$$

Debido a que la reacción se lleva en fase gas, el flujo volumétrico no es constante, lo que implica que:

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{y_A P}{RT} = \left(\frac{F_A}{F_T}\right) \frac{P}{RT} = \left(\frac{F_{A0}(1-\chi_A)}{F_{A0} \left(1 - \frac{1}{2}\chi_A\right)}\right) \frac{P}{RT} = \left(\frac{1-\chi_A}{1 - \frac{1}{2}\chi_A}\right) \frac{P}{RT}$$

Sustituyendo los valores conocidos,

$$C_A = \left(\frac{1-\chi_A}{1 - \frac{1}{2}\chi_A}\right) \frac{5 \text{ atm}}{\left(0,0821 \frac{\text{Latm}}{\text{molK}}\right) (150 + 273,15)\text{K}} = 0,144 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left(\frac{1-\chi_A}{1 - \frac{1}{2}\chi_A}\right)$$

Así, basándonos en la ecuación de diseño del reactor FPI y sustituyendo las expresiones conocidas,

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

Que arroja finalmente,

$$\frac{d\chi_A}{dV} = 0,144 \left(\frac{k}{F_{A0}}\right) \left(\frac{1-\chi_A}{1 - \frac{1}{2}\chi_A}\right)$$

Al separar variables,

$$\int_0^{0,66} \left(\frac{1 - \frac{1}{2}\chi_A}{1 - \chi_A}\right) d\chi_A = \int_0^V 0,144 \left(\frac{k}{F_{A0}}\right) dV$$

Integrando se obtiene,

$$V_{FPI} = 23014,74 \text{ L} = 23,01 \text{ m}^3$$

Segundo ejercicio: La descomposición en fase gaseosa del dimetil éter fue estudiada por Hinshelwood y Asley en un reactor por lotes a volumen constante y 552 °C. La reacción a estudiar es $A \rightarrow B + C + D$. Para estudiar su sistema se midió la presión total del sistema en mmHg y se encontraron los datos presentados en la tabla 4. Determine el orden global de la reacción y la constante cinética.

Tiempo (s)	Presión (mmHg)
0	420
57	584
85	662
114	743
145	815
182	891
219	954
261	1013
299	1054

Solución: Se plantea un balance de masa para la especie A,

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

Que para un TAD pasa a ser,

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d(C_A V)}{dt} = r_A V \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = r_A$$

Por ser fase gaseosa, sabemos que podemos expresar la concentración como:

$$C_A = \frac{P_A}{RT}$$

Tabla 4. Datos de presión vs tiempo.

Ahora, sustituyendo la expresión de concentración y la velocidad de reacción en la ecuación de diseño, nos queda:

$$\frac{d\left(\frac{P_A}{RT}\right)}{dt} = -kC_A^n = -k\left(\frac{P_A}{RT}\right)^n$$

Al simplificar,

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k}{(RT)^{n-1}} P_A^n$$

Siendo la última expresión la deseada, se procede a linealizarla, para obtener

$$\ln\left(-\frac{dP_A}{dt}\right) = \ln\left(\frac{k}{(RT)^{n-1}}\right) + n\ln(P_A)$$

Por otra parte, planteamos una tabla estequiométrica, para conocer la expresión de presión final.

Especie	Entra	Cambio	Sale
A	P_0	$-\chi_A P_0$	$P_0(1 - \chi_A)$
B	0	$\chi_A P_0$	$\chi_A P_0$
C	0	$\chi_A P_0$	$\chi_A P_0$
D	0	$\chi_A P_0$	$\chi_A P_0$

Tabla 5. Cambio estequiométrico de las especies.

Así,

$$P_T = P_0(1 - \chi_A) + 3P_0 \chi_A = P_0(1 + 2\chi_A) \Rightarrow \chi_A = \frac{P_T - P_0}{2P_0} (*)$$

Por lo que ahora planteo el siguiente procedimiento,

1. Calculo la conversión de A a través de (*).
2. Calculo la presión de A y su logaritmo neperiano según $P_0(1- \chi_A)$.
3. Calculo $-dP_A/dt$ y su logaritmo neperiano.
4. Repito para cada valor de P_T y completo la tabla 6.

P_T (mmHg)	t (s)	χ_A	P_A (mmHg)	$\ln(P_A)$	dP_A/dt	$\ln(-dP_A/dt)$
420	0	0,000	420,0	6,040	-	-
584	57	0,195	338,0	5,823	-1,439	0,364
662	85	0,288	299,0	5,700	-1,393	0,331
743	114	0,385	258,5	5,555	-1,397	0,334
815	145	0,470	222,5	5,405	-1,161	0,150
891	182	0,561	184,5	5,218	-1,027	0,027
954	219	0,636	153,0	5,030	-0,851	-0,161
1013	261	0,706	123,5	4,816	-0,702	-0,353
1054	299	0,755	103,0	4,635	-0,539	-0,617

Tabla 6. Datos de presión vs conversión y tiempo.

Con los datos de la tabla 6, se procede a elaborar el gráfico mostrado en la figura 6 y junto a él, se realiza un ajuste por mínimos cuadrados,

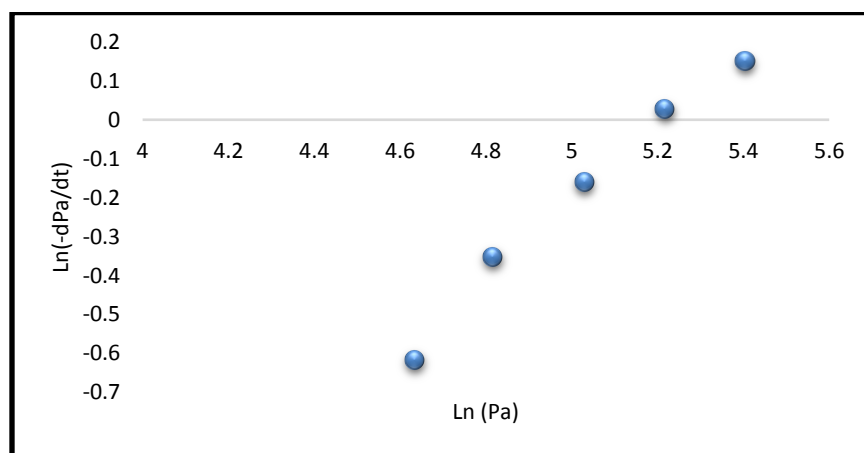


Figura 2. Cinética de la reacción estudiada.

Al eliminar los puntos que no siguen la tendencia esperada, la ecuación encontrada por el ajuste viene dada por:

$$\ln\left(-\frac{dP_A}{dt}\right) = -5,137 + 0,9851\ln(P_A)$$

Si se hace una igualación término a término con la expresión deducida previamente, tenemos:

$$0,9851 \ln(P_A) = n \ln(P_A) \Rightarrow n = 0,9851 \approx 1$$

$$-5,137 = \ln\left(\frac{k}{(RT)^{n-1}}\right) \Rightarrow k = 0,00588 \text{ s}^{-1}$$

Tercer ejercicio: Un reactor FPI de 2m^3 es empleado para un proceso en fase líquida. El reactor es alimentado con un flujo de 100 L/min del reactivo A, cuya concentración es de 100 mmol/L . En dicho reactor ocurre una reacción reversible $A \leftrightarrow R$, siendo la expresión para la velocidad de A la siguiente: $-r_A = 0,04 \text{ min}^{-1} C_A - 0,01 \text{ min}^{-1} C_R$.

1. Determine la conversión de A en equilibrio.
2. Calcule la conversión que se necesita en el reactor a las condiciones dadas.
3. ¿Qué pasaría si el volumen del reactor aumenta?
4. Calcule el volumen si el reactor fuese un TAC que alcanza la conversión calculada en (2).

Solución: En primer lugar, conocemos que en equilibrio, las velocidades de reacción de producto y reactivo son las mismas, por lo que $r_A = r_R$ que a su vez implica que:

$$0,04 \text{ min}^{-1} C_A = 0,01 \text{ min}^{-1} C_R \quad (**)$$

Aplicando la tabla estequiométrica,

Especie	Entra	Cambio	Sale
A	C_{A0}	$-\chi_A C_{A0}$	$C_{A0}(1 - \chi_A)$
R	0	$\chi_A C_{A0}$	$\chi_A C_{A0}$

Tabla 7. Concentraciones de las especies

Ahora bien, si sustituimos la expresión de las concentraciones en la ecuación (**) se obtiene:

$$0,04 \text{ min}^{-1} C_{A0} (1 - \chi_{Aeq}) = 0,01 \text{ min}^{-1} \chi_{Aeq} C_{A0}$$

$$\frac{1 - \chi_{Aeq}}{\chi_{Aeq}} = \frac{0,01}{0,04} \Rightarrow \chi_{Aeq} = 0,80$$

Habiendo hecho esto, procedemos a plantear la ecuación de diseño del reactor,

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

De la tabla estequiométrica se sabe que $F_{A0} = F_{A0}(1 - \chi_A)$, por lo que al sustituir esto y la velocidad de reacción, se llega a:

$$\frac{d(F_{A0}(1 - \chi_A))}{dV} = -(0,04 C_A - 0,01 C_R)$$

Haciendo un cambio de variable y sustituyendo,

$$C_{A0} v_0 \frac{d\chi_A}{dV} = 0,04(C_{A0}(1 - \chi_A)) - 0,01\chi_A C_{A0}$$

Que pasa a ser,

$$v_0 \frac{d\chi_A}{dV} = 0,04(1 - \chi_A) - 0,01\chi_A$$

Separando variables,

$$\int_0^{\chi_A} \frac{d\chi_A}{0,04(1 - \chi_A) - 0,01\chi_A} = \frac{1}{v_0} \int_0^V dV = \frac{2000 \text{ L}}{100 \text{ L/min}} = 20 \text{ min (***)}$$

Como no conocemos el valor de la conversión, necesitamos iterar hasta que se cumpla la igualdad. Los resultados de la iteración se muestran en la tabla 8.

χ_A	Resultado
0,4	13,86
0,6	27,72
0,5	19,62
0,55	23,26
0,52	20,99

Como se observa en la tabla 8, los valores de conversión que arrojan un valor similar al obtenido en (***) son 0,50 y 0,52, por lo que al interpolar se obtiene:

$$\chi_A = 0,505$$

Tabla 8. Proceso iterativo

Al analizar la expresión (***) se puede concluir que al aumentar el volumen del reactor, se incrementará el tiempo de residencia de A en el mismo, lo cual le dará mayor tiempo para reaccionar y esto provocaría que la conversión aumentase. ¿Hasta qué punto podrá aumentar la conversión?: Hasta el equilibrio (dependiendo de qué tanto se aumente el volumen).

En cuanto al TAC, planteo su ecuación de diseño,

$$V_{TAC} = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} = \frac{F_{A0} - F_{A0}(1 - \chi_A)}{0,04(C_{A0}(1 - \chi_A)) - 0,01\chi_A C_{A0}} = \frac{C_{A0}v_0\chi_A}{0,04(C_{A0}(1 - \chi_A)) - 0,01\chi_A C_{A0}}$$

Eliminando los elementos comunes y sustituyendo,

$$V_{TAC} = v_0 \left(\frac{\chi_A}{0,04(1 - \chi_A) - 0,01\chi_A} \right) = 100 \frac{\text{L}}{\text{min}} \left(\frac{0,505}{0,04\text{min}^{-1}(1 - 0,505) - 0,01\text{min}^{-1}(0,505)} \right)$$

$$V_{TAC} = 3423,73 \text{ L} = 3,44 \text{ m}^3$$

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.