Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #4: Reactores con reciclo

Profesores(as): Daysi Rojas y Julia Guerra.

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

Trimestre: Septiembre – Diciembre 2017

Secciones: 1 y 2

Sartenejas, 30 de octubre del 2017.

Ejercicio único: Se tiene la siguiente serie de reacciones químicas: $A \rightarrow B \rightarrow C$, con constantes cinéticas k_1=0,15 min^{-1} y k_2=0,06 min^{-1}, para la primera y segunda reacción respectivamente. Sabiendo que las reacciones son de primer orden, que el caudal de alimentación es de 5 ft^3/min de A puro con una concentración de 0,1 mol/ft^3 y considerando que la densidad permanece constante, se pide que calcule:

a) Flujos en la salida de un TAC de 10 ft^3
b) Flujos en la salida de un FPI de 10 ft^3
c) Flujos en la salida del TAC del ítem anterior, con una relación de reciclo de 0,5.
d) Selectividad instantánea de C respecto al reactivo B.
e) ¿cómo puede maximizarse la selectividad de C respecto a B?
f) Conversión de A en la salida del reactor.

Solución: en primer lugar, planteo los balances de masa para el TAC, para conocer las conversiones.

$$\mathrm{F_{A0} - F_{A1} + r_A V = 0}$$

Que puede reescribirse como,

$$\mathrm{F_{A0} - F_{A0}(1 - X_1) + (-k_1 C_A)V = 0}$$

$$\mathrm{F_{A0}X_1 + \left(\frac{-k_1}{v} F_{A0}(1 - X_1)\right)V = 0}$$

$$\mathrm{X_1 + \left(\frac{-k_1}{v}(1 - X_1)\right)V = 0}$$

Agrupando términos semejantes,

$$\mathrm{X_1} = \frac{\frac{\mathrm{k_1 V}}{\mathrm{v}}}{1 + \frac{\mathrm{k_1 V}}{\mathrm{v}}} = \frac{\mathrm{k_1}\tau}{1 + \mathrm{k_1}\tau}$$

Que arroja,

$$\mathbf{X_1} = \frac{\left(\frac{0{,}15\ min^{-1}}{5\frac{\mathrm{ft^3}}{min}}\right)(10\ \mathrm{ft^3})}{\left(1 + \frac{0{,}15\ min^{-1}}{5\frac{\mathrm{ft^3}}{min}}(10\ \mathrm{ft^3})\right)} = \mathbf{0{,}231}$$

De igual manera, para C,

$$\mathrm{F_{C0} - F_{C1} + r_C V = 0}$$

Que pasa a ser,

$$\mathrm{-F_{A0}X_2 + k_2 C_B V = 0}$$

$$\mathrm{-F_{A0}X_2 + k_2 \frac{F_B}{\mathit{v}} V = 0}$$

Sustituyendo en función de A

$$-\mathrm{F_{A0}X_2} + \mathrm{k_2}\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{v}}\mathrm{F_{A0}(X_1 - X_2)} = 0$$

Agrupando,

$$\mathbf{X_2} = \left(\frac{\frac{\mathrm{k_2V}}{\mathrm{v}}}{1+\frac{\mathrm{k_2V}}{\mathrm{v}}}\right)\mathrm{X_1} = \left(\frac{\mathrm{k_2}\tau}{1+\mathrm{k_2}\tau}\right)\mathrm{X_1} = \left(\frac{\frac{0{,}06\ \mathrm{min^{-1}}(10\ \mathrm{ft^3})}{5\frac{\mathrm{ft^3}}{min}}}{1+\frac{0{,}06\ \mathrm{min^{-1}}(10\ \mathrm{ft^3})}{5\frac{\mathrm{ft^3}}{min}}}\right)0{,}231 = \mathbf{0{,}0248}$$

Por lo tanto, los flujos para cada especie serían:

$$\mathrm{F_{A1}} = \mathrm{F_{A0}(1 - X_1)} = 0{,}5\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}(1 - 0{,}231) \Rightarrow \mathbf{F_{A1}} = \mathbf{0{,}385}\ \frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{min}}$$

$$\mathrm{F_{B1}} = \left(\frac{\mathrm{k_1}\tau}{\mathrm{k_2}\tau + 1}\right)\mathrm{F_{A1}} = \left(\frac{0{,}15\ \mathrm{min^{-1}}(2\ \mathrm{min})}{\left(0{,}06\mathrm{min^{-1}}(2\ \mathrm{min})\right) + 1}\right)0{,}385\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} \Rightarrow \mathbf{F_{B1}} = \mathbf{0{,}103}\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{min}}$$

$$\mathrm{F_{C1}} = (\mathrm{k_2}\tau)\mathrm{F_{B1}} = \left(0{,}06\mathrm{min^{-1}}(2\ \mathrm{min})\right)\left(0{,}103\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\right) \Rightarrow \mathbf{F_{C1}} = \mathbf{0{,}0124}\frac{\mathbf{mol}}{\mathbf{min}}$$

Ahora bien, para el FPI tenemos que:

$$\frac{\mathrm{dF_{A1}}}{\mathrm{dV}} = \mathrm{r_A}$$

$$\frac{\mathrm{dF_{A1}}}{\mathrm{dV}} = -\mathrm{k_1C_A} = -\mathrm{k_1}\frac{\mathrm{F_A}}{\mathrm{v}}$$

Que se resume a:

$$\frac{\mathbf{dF_{A1}}}{\mathbf{dV}} = \left(\frac{-\mathbf{k_1}}{\mathbf{v}}\right)\mathbf{F_A}\ (\mathbf{I})$$

De manera análoga, para B:

$$\frac{\mathrm{dF_{B1}}}{\mathrm{dV}} = \mathrm{r_B} = \mathrm{k_1C_A} - \mathrm{k_2C_B} = \frac{\mathrm{k_1}}{v}\mathrm{F_A} - \frac{\mathrm{k_2}}{v}\mathrm{F_B}$$

Que al sustituir las expresiones conocidas, nos lleva a:

$$\frac{\mathbf{dF_{B1}}}{\mathbf{dV}} = \frac{\mathbf{k_1}}{\mathbf{v}}\mathbf{F_A} - \frac{\mathbf{k_2}}{\mathbf{v}}\mathbf{F_B}\ \ (\mathbf{II})$$

Finalmente, para C:

$$\frac{\mathrm{dF_{C1}}}{\mathrm{dV}} = \mathrm{r_C} = \mathrm{k_2C_B} = \frac{\mathrm{k_2}}{v}\mathrm{F_B}$$

Que al sustituir las expresiones conocidas, nos lleva a:

$$\frac{\mathbf{dF_{C1}}}{\mathbf{dV}} = \left(\frac{\mathbf{k_2}}{\mathbf{v}}\right)\mathbf{F_B}\ (\mathbf{III})$$

Al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales a través de algún método numérico (RK4 por ejemplo), obtenemos que:

$$\mathbf{F_{A1} = 0,676\ \frac{mol}{min}},\qquad \mathbf{F_{B1} = 0,148\frac{mol}{min}},\qquad \mathbf{F_{C1} = 0,00983\frac{mol}{min}}$$

NOTA I: no confundir volumen del reactor (V) con el flujo volumétrico del mismo (v).

NOTA II: si se hubiese querido generar un perfil de composiciones respecto al volumen, las expresiones a utilizar serían las siguientes (recomiendo que las demuestre):

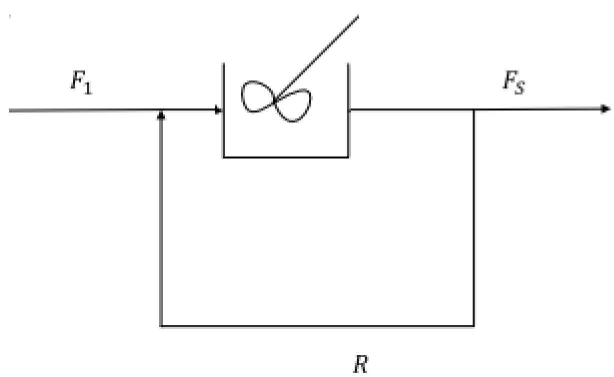
$$\mathbf{\frac{dX_1}{dV} = \frac{k_1}{v}(1 - X_1)\ (I)}$$

$$\mathbf{\frac{dX_1}{dV} - \frac{dX_2}{dV} = \frac{k_1}{v}(1 - X_1) + \frac{k_2}{v}(X_2 - X_1)\ (II)}$$

$$\mathbf{\frac{dX_2}{dV} = \frac{k_2}{v}(X_2 - X_1)\ (III)}$$

Cabe destacar que de las ecuaciones I, II, III solo se toman dos ecuaciones, por tener dos incógnitas. Se recomienda que se escojan las de menor complejidad.

Ahora bien, respecto al reciclo es necesario plantear el siguiente esquema:



En el cual se muestra un desvío R que es la relación de reciclo, por lo tanto se cumple entonces que:

$$\mathbf{R = \frac{F_{iR}}{F_{isalida}}}$$

De manera que haciendo un balance de masa, podemos obtener la ecuación que rige los flujos con recirculación, según:

$$\mathbf{F_i = F_{i0} + RF_{i2}}(*)$$

Similarmente para el flujo volumétrico,

$$\mathbf{v = v_0(1 + R)}\ (**)$$

Para nuestro caso, plantearemos el siguiente proceso iterativo:

1. Resolvemos el TAC sin reciclo (ya está hecho)
2. Con los valores de salida del paso 1, resolvemos nuevamente el TAC.
3. Con los valores de salida y la ecuación (*) calculamos los nuevos flujos de entrada al reactor.
4. Se vuelve a calcular el flujo de salida.
5. Se define una tolerancia: ¿(Fi_{salida}^{nuevo-}-$Fi_{salida}^{anterior}$) <tol?
    a. Si: tomar los flujos de salida del paso 4 como definitivos.
    b. No: tomar los flujos de salida del paso 4 como los de entrada para el paso 2.

A efectos de este ejercicio, se resolverá la primera iteración, los demás valores serán presentados en la tabla 1.

PASO 1: los valores de entrada al TAC serán ahora los que obtuvimos para su salida, es decir:

$$\mathbf{F_{A1} = 0,385\ \frac{mol}{min}}, \qquad \mathbf{F_{B1} = 0,103\frac{mol}{min}}, \qquad \mathbf{F_{C1} = 0,0124\frac{mol}{min}}$$

En cuanto al flujo volumétrico, tenemos que:

$$\mathbf{v} = v_0(1+R) = 1{,}5v_0 = 1{,}5\left(5\frac{ft^3}{min}\right) = \mathbf{7,5\frac{ft^3}{min}}$$

PASO 2: ahora, resolvemos nuevamente el TAC, sabiendo que su ecuación de diseño, viene dada por:

$$F_{i0} - F_{i1} + r_iV = 0$$

Para A)

$$F_{A1} - F_{A2} + \left(-k_1\frac{F_{A2}}{v}\right)V = 0 \Rightarrow F_{A2} = \frac{F_{A1}}{\left(1 + k_1\frac{V}{v}\right)}\ \text{(IV)}$$

Evaluando numéricamente,

$$F_{A_2} = \frac{0{,}385\ \frac{mol}{min}}{\left(1 + 0{,}15\ min^{-1}\left(\frac{10ft^3}{7{,}5\frac{ft^3}{min}}\right)\right)} = 0{,}321\frac{mol}{min}$$

Para B)

$$F_{B1} - F_{B2} + \left(k_1\frac{F_{A2}}{v} - k_2\frac{F_{B2}}{v}\right)V = 0 \Rightarrow \mathbf{F_{B2}} = \frac{\mathbf{F_{B1} + F_{A2}\left(k_1\frac{V}{v}\right)}}{\left(\mathbf{1 + k_2\frac{V}{v}}\right)}\ (\mathbf{V})$$

Evaluando numéricamente,

$$F_{B_2} = \frac{0{,}103\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} + 0{,}3496\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\left(0{,}15\ \mathrm{min}^{-1}\left(\frac{10\mathrm{ft}^3}{7{,}5\,\frac{\mathrm{ft}^3}{\mathrm{min}}}\right)\right)}{\left(1 + 0{,}06\ \mathrm{min}^{-1}\left(\frac{10\mathrm{ft}^3}{7{,}5\,\frac{\mathrm{ft}^3}{\mathrm{min}}}\right)\right)} = 0{,}155\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

Para C)

$$F_{C1} - F_{C2} + \left(k_2\frac{F_{B2}}{v}\right)V = 0 \Rightarrow \mathbf{F_{C2}} = \mathbf{F_{C1}} + \left(\mathbf{k_2}\frac{\mathbf{F_{B2}}}{\mathbf{v}}\right)\mathbf{V}\ (\mathbf{VI})$$

Evaluando numéricamente,

$$F_{C_2} = 0{,}0124\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} + \left(0{,}06\ \mathrm{min}^{-1}\left(0{,}155\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\right)\right)\left(\frac{10\mathrm{ft}^3}{7{,}5\,\frac{\mathrm{ft}^3}{\mathrm{min}}}\right) = 0{,}0248\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

PASO 3: Ahora calculamos con la relación de reciclo, los flujos que entrarán al TAC,

$$F_{A1} = F_{A0} + 0{,}5F_{A2} = 0{,}3846\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} + 0{,}5\left(0{,}321\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\right) \Rightarrow F_{A1} = 0{,}545\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{B1} = F_{B0} + 0{,}5F_{B2} = 0{,}1030\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} + 0{,}5\left(0{,}155\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\right) \Rightarrow F_{B1} = 0{,}181\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{C1} = F_{C0} + 0{,}5F_{C2} = 0{,}01236\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} + 0{,}5\left(0{,}0248\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}\right) \Rightarrow F_{C1} = 0{,}0248\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

PASO 4: Acto seguido, calculamos con este nuevo flujo de entrada, la salida del reactor con las ecuaciones IV, V y VI:

$$F_{A2} = 0{,}454\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{B2} = 0{,}251\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{C2} = 0{,}0450\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

Paso 5: Calculamos el error entre las salidas,

$$\mathrm{tol}_{A2} = (0{,}454 - 0{,}321)\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} = 0{,}133\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{B2} = (0{,}251 - 0{,}155)\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} = 0{,}0963\ \ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

$$F_{C2} = (0{,}0170 - 0{,}045)\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}} = 0{,}028\ \ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{min}}$$

Por último, construimos la siguiente tabla con las iteraciones siguientes:

iteración	Flujo que entra (mol/min)			Flujo que sale (mol/min)		
	A	B	C	A	B	C
1	0.545	0.181	0.025	0.454	0.252	0.045
2	0.612	0.229	0.035	0.510	0.306	0.059
3	0.603	0.256	0.042	0.503	0.330	0.068
4	0.600	0.268	0.047	0.500	0.341	0.074
5	0.599	0.273	0.049	0.499	0.346	0.077
6	0.598	0.276	0.051	0.498	0.348	0.079
7	0.598	0.277	0.052	0.498	0.349	0.080
8	0.598	0.277	0.052	0.498	0.349	0.080

Tabla 1. Flujos del sistema de reacción con reciclo.

Sabiendo que la selectividad instantánea de C respecto a B se define como:

$$\gamma_{C/_B}{}^{\text{instantánea}} = \frac{\text{Flujo de C}}{\text{Flujo de B}}$$

Tenemos que su valor, a la salida del reciclo es de:

$$\gamma_{C/_B} = \frac{0{,}08}{0{,}349} = 0{,}229$$

Ahora, de manera general, para la selectividad de C en función de un reactivo no deseado B,

$$\gamma_{C/_B} = \frac{\text{velocidad de reacción de C}}{\text{velocidad de reacción de B}} = \frac{r_c}{r_B}$$

Por lo que al sustituir las expresiones correspondientes, tenemos:

$$\gamma_{C/_B} = \frac{k_2C_B}{k_1C_A - k_2C_B} = \frac{1}{\frac{k_1C_A}{k_2C_B} - 1}$$

De lo cual se analiza que para tener mayores rendimientos de C, para valores de k_1 y k_2 constantes, se debe tener una concentración de A ligeramente superior a la de B (por ejemplo, si k1/k2=α podría decir que en términos generales, $C_B > \alpha C_A$) en el reactor, de manera tal que el cociente que se muestra en la expresión de selectividad sea un poco mayor a la unidad, que al restarle 1, arroje un número pequeño, para que finalmente al dividir al numerador, se tenga un número grande como resultado.

Finalmente, para la conversión de A en el reactor se tiene:

$$\mathbf{X_A} = \frac{{F_A}^{entra} - {F_A}^{sale}}{{F_A}^{entra}} = \frac{0{,}659 - 0{,}498}{0{,}659} = \mathbf{0{,}244}$$

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.