



Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #5: Reacciones múltiples

Profesores(as): Daysi Rojas y Julia Guerra.

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

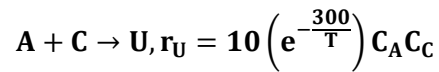
Trimestre: Septiembre – Diciembre 2017

Secciones: 1 y 2

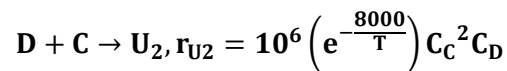
Sartenejas, 06 de noviembre del 2017.

Primer ejercicio

- a) ¿Qué esquemas de reacción y condiciones utilizaría para maximizar los parámetros de selectividad para las siguientes reacciones paralelas, donde D es el producto deseado y U el producto no deseado?



- b) ¿cómo cambiaría la respuesta anterior si C reaccionase con D para formar otro producto no deseado U_2 ?



Solución: en primer lugar, planteamos la definición de selectividad, según:

$$Y_{D/U} = \frac{\text{velocidad de reacción de D}}{\text{velocidad de reacción de U}} = \frac{r_D}{r_U}$$

Por lo que al sustituir las expresiones correspondientes, tenemos:

$$Y_{D/U} = \frac{800 \left(e^{-\frac{2000}{T}} \right) C_A^{0,5} C_C}{10 \left(e^{-\frac{300}{T}} \right) C_A C_C} = 80 e^{-\frac{1700}{T}} \frac{1}{C_A^{0,5}}$$

De lo cual se analiza que para tener mayores rendimientos de D, se debería trabajar con altas temperaturas y con concentraciones bajas de A. Para visualizar mejor esta tendencia se presentan los siguientes gráficos:

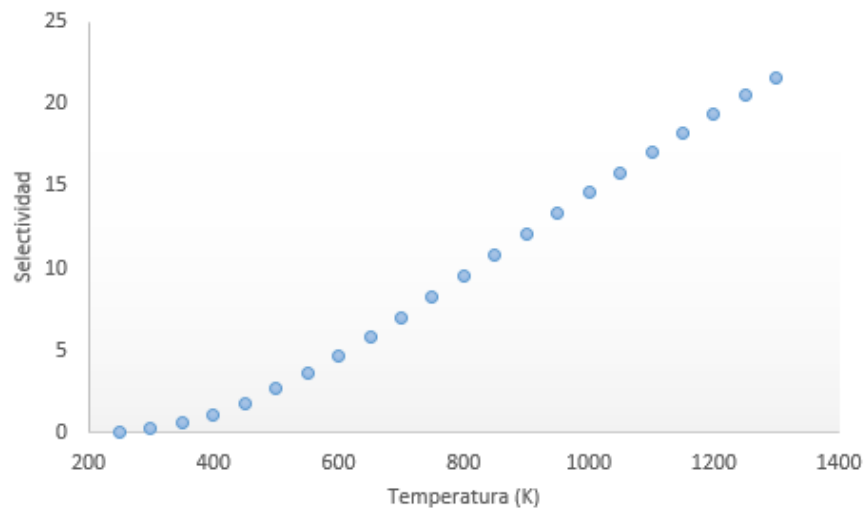


Figura 1. Dependencia de la selectividad respecto a la temperatura.

Como se muestra en la figura 1, vemos que para una concentración fija a medida que aumenta la temperatura, aumenta la selectividad. Igual que para la figura 2, para una temperatura fija, a medida que decrece la concentración de A, se ve favorecida la selectividad de D respecto a U.

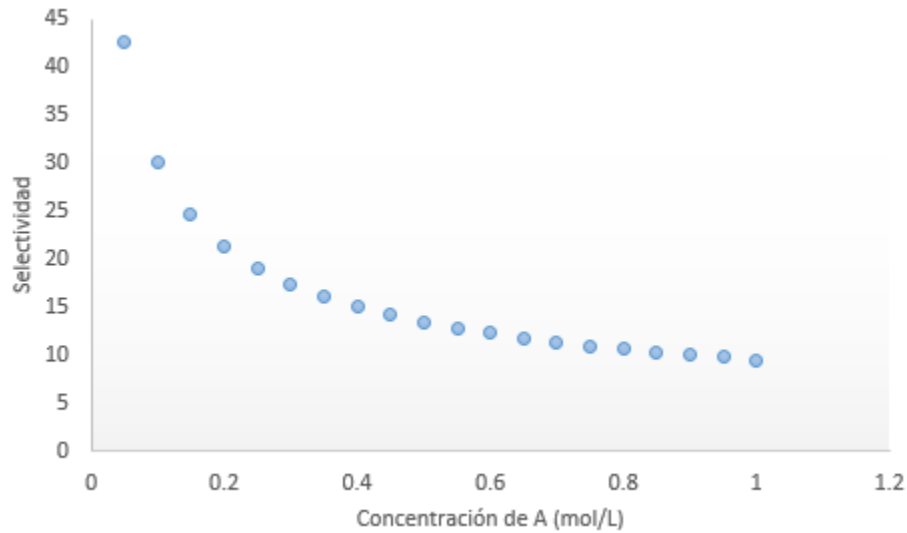


Figura 2. Dependencia de la selectividad respecto a la concentración de A.

¿Cómo podríamos lograr esto? Si lo que se quiere es tener concentraciones bajas de A, se podría:

- Añadir lentamente el reactivo a al reactor inicialmente.
- Utilizar varios TAC en serie con una entrada inicial de C y posteriormente diluir la solución con una concentración baja de A.
- Utilizar un FPI con una concentración inicial de C para luego colocar alimentaciones laterales de A.

Ahora, respecto a la modificación que se plantea en el apartado b) tenemos que:

$$Y_{D/U_2} = \frac{\text{velocidad de reacción de D}}{\text{velocidad de reacción de } U_2} = \frac{r_D}{r_{U_2}}$$

$$Y_{D/U_2} = \frac{800 \left(e^{-\frac{2000}{T}} \right) C_A^{0,5} C_C}{10^6 \left(e^{-\frac{8000}{T}} \right) C_C^2 C_D + 10 \left(e^{-\frac{300}{T}} \right) C_A C_C} = \frac{80 \left(e^{-\frac{2000}{T}} \right) C_A^{0,5}}{10^5 \left(e^{-\frac{8000}{T}} \right) C_C C_D + \left(e^{-\frac{300}{T}} \right) C_A}$$

El análisis de esta expresión es más complejo que el anterior, necesitamos considerar varios factores. Respecto al **primer término**, vemos que éste tiende a cero cuando las temperaturas son altas, caso contrario del **segundo término**, que se ve incrementado a temperaturas bajas.

En concordancia a lo anterior, si trabajamos a temperaturas altas, caeríamos en el mismo caso que en el apartado anterior. Ahora, si la reacción se lleva a cabo a temperaturas bajas, podríamos decir que:

$$Y_{D/U_2} = \frac{80 \left(e^{-\frac{2000}{T}} \right) C_A^{0,5}}{10^5 \left(e^{-\frac{8000}{T}} \right) C_C C_D + \left(e^{-\frac{300}{T}} \right) C_A} \approx 8 \times 10^5 \left(e^{\frac{6000}{T}} \right) \left(\frac{C_A^{0,5}}{C_C C_D} \right) =$$

Lo cual nos llevaría a plantear las siguientes alternativas:

- Trabajar con concentraciones altas de A (reactivo en exceso) con alimentaciones bajas de C, es decir, añadirle C lentamente al reactor.
- Una vez se lleve a cabo la reacción, colocar un separador que retire la mayor cantidad posible de producto D formado.
- Tener un reactor con bajo tiempo de residencia, para que así, el producto D que se forme, no pueda reaccionar en producto U₂ no deseado.
- Utilizar reactores en serie con alimentaciones laterales de C.

Para ver este efecto, proponemos el análisis de la figura 3. En la misma podemos ver como varía la selectividad respecto a la concentración de las especies.

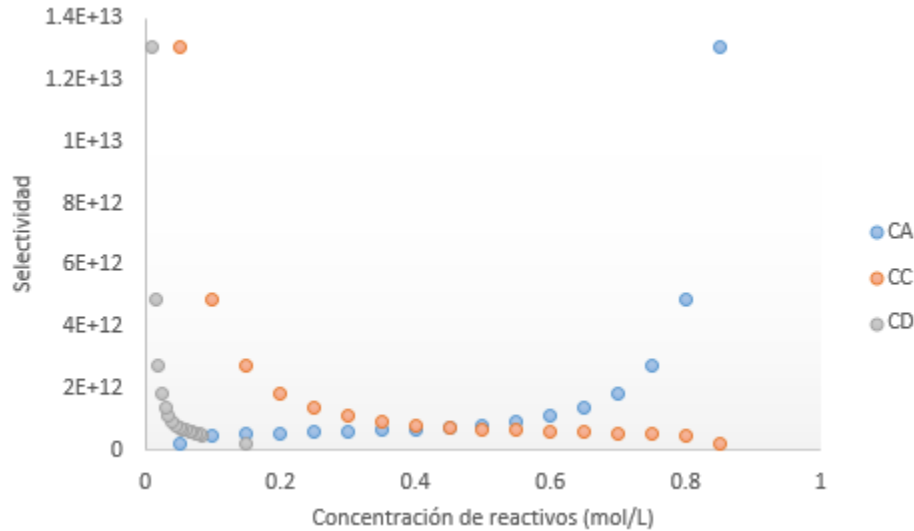
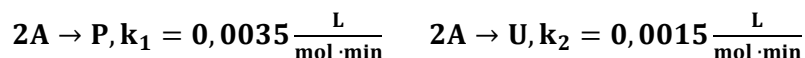


Figura 3. Variación de la selectividad respecto a las concentraciones de las especies.

Segundo ejercicio: Las siguientes reacciones elementales e irreversibles se llevan a cabo en fase líquida en un reactor por lotes a volumen constante (TAD) a temperatura constante y con una concentración inicial de A de 1 mol/L.



Donde P es el producto deseado y U es el producto no deseado. Si por cada corrida del reactor se toman 18 minutos para el proceso de llenado, limpiado y posterior vaciado:

- ¿Cuál debe ser la conversión final de A por corrida y el tiempo de reacción para maximizar la producción de P? Determine el número de lotes óptimo que pueden producirse en un turno de trabajo (8h de operación).
- ¿Cuál es la selectividad del producto deseado respecto al no deseado?
- Si la energía de activación en la primera reacción es E_{A1} y la de la segunda reacción es E_{A2} (sabiendo que $E_{A2} > E_{A1}$) ¿cómo se puede variar la temperatura de operación para aumentar la selectividad hacia el componente P?

Solución: Lo primero que hago, es plantear las velocidades de reacción, sabiendo que las mismas son elementales:

$$-r_A = -k_1 C_A^2 - k_2 C_A^2 = -(k_2 + k_1) C_A^2 = -k C_A^2$$

Luego, un balance de masa:

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

Que se reduce a:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

Que por ser a volumen constante, podemos decir que $N_j = C_j V$, lo que nos deja:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

Sustituyendo la expresión de velocidad de reacción, para obtener.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k C_A^2 \Rightarrow -k \int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A(t)} \frac{dC_A}{C_A^2}$$

Integrando en ambos términos tenemos que:

$$C_A(t) = \frac{C_{A0}}{1 + k C_{A0} t}$$

Para calcular la expresión de la concentración del producto deseado P, tenemos dos opciones. La primera, resulta del balance de masa para P

$$\frac{dN_P}{dt} = F_{P0} - F_P \pm \int_V r_P dV$$

Que pasa a ser:

$$\frac{dC_P}{dt} = r_P = \frac{k_1}{2} C_A^2$$

Que al sustituir la expresión de la concentración de A nos deja:

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_1}{2} \left(\frac{C_{A0}}{1 + k C_{A0} t} \right)^2$$

Separando variables obtenemos:

$$\frac{k_1}{2} C_{A0}^2 \int_0^t \frac{dt}{(1 + kC_{A0}t)^2} = \int_{C_{P0}}^{C_P(t)} dC_P$$

Resolviendo,

$$C_P(t) = \frac{k_1}{2} C_{A0}^2 \left(\frac{t}{1 + kC_{A0}t} \right)$$

Otra manera de resolver esto, podría ser dividiendo el balance de masa de P entre el balance de masa de A, según:

$$\frac{\frac{dC_P}{dt}}{\frac{dC_A}{dt}} = \frac{\frac{k_1}{2} C_A^2}{-kC_A^2} \Rightarrow \frac{dC_P}{dC_A} = \frac{-k_1}{2k}$$

Que luego podemos integrar según:

$$\int_{C_{P0}}^{C_P(t)} dC_P = \frac{-k_1}{2k} \int_{C_{A0}}^{C_A(t)} dC_A$$

Arrojando,

$$C_P(t) = \frac{-k_1}{2k} (C_A(t) - C_{A0}) = \frac{k_1}{2k} (C_{A0} - C_A(t)) = \frac{k_1}{2k} \left(C_{A0} - \left(\frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}t} \right) \right)$$

Que finalmente nos deja,

$$C_P(t) = \frac{k_1}{2} C_{A0}^2 \left(\frac{t}{1 + kC_{A0}t} \right)$$

Una vez conocida la expresión de la concentración del producto deseado, podemos buscar la función a optimizar, según:

$$\text{obj} = \frac{\text{mol P}}{\text{tiempo completo}} = \frac{C_P V}{t + t_{\text{servicio}}} = \frac{\frac{k_1}{2} C_{A0}^2 \left(\frac{t}{1 + kC_{A0}t} \right)}{t + t_{\text{servicio}}}$$

Para optimizar la función objetivo, debemos diferenciar la ecuación respecto al tiempo e igualarla a cero, lo cual arrojaría el tiempo óptimo.

$$\frac{d\text{obj}}{dt} = \frac{k_1}{2} C_{A0}^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{t}{1 + kC_{A0}t} \right) = 0$$

Esto arroja (compruébelo):

$$t_{\text{servicio}} - kC_{A0}t = 0 \Rightarrow t = \sqrt{\frac{t_{\text{servicio}}}{kC_{A0}}}$$

Evaluando numéricamente,

$$t = \sqrt{\frac{18\text{min}}{\left(0,005 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right) 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}} = \mathbf{60 \text{ min.}}$$

Por lo que el número de lotes vendría dado por:

$$\text{lots} = \frac{\text{tiempo de reacción}}{\text{tiempo óptimo} + \text{tiempo servicio}} = \frac{8\text{h} \left(\frac{60\text{min}}{1\text{h}} \right)}{(60 + 18)\text{min}} = 6,15 \approx \mathbf{6 \text{ lots.}}$$

Para la conversión de A, puedo evaluar la concentración del reactivo al final de la reacción,

$$C_A(60) = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 + \left(0,005 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right) \left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (60 \text{ min})} = 0,769 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Por definición de conversión tendría,

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_{A60}}{N_{A0}} = \frac{C_{A0}V - C_{A60}V}{C_{A0}V} = \frac{1 - 0,769}{1} = \mathbf{0,231}$$

Para la selectividad, planteo su definición según:

$$Y_{P/U} = \frac{\text{velocidad de reacción de P}}{\text{velocidad de reacción de U}} = \frac{r_P}{r_U}$$

Que equivale a:

$$Y_{P/U} = \frac{\frac{k_1}{2} C_A^2}{\frac{k_2}{2} C_A^2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,0035}{0,0015} = \mathbf{2,333333}$$

Ahora, si decimos que las constantes cinéticas siguen el modelo de Arrhenius, tenemos que:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{EA_1}{RT}\right) \quad k_2 = B \exp\left(-\frac{EA_2}{RT}\right)$$

Si dividimos ambas expresiones,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{EA_1}{RT}\right)}{B \exp\left(-\frac{EA_2}{RT}\right)} = C \exp\left(\frac{EA_2 - EA_1}{RT}\right)$$

Dado que C es una constante (C=A/B) al igual que el valor de las energías de activación (cuya diferencia siempre será positiva) si quisiera aumentar la relación de las constantes cinéticas, directamente estaría aumentando la selectividad. En este sentido, para favorecer que la selectividad aumente, se debería disminuir la temperatura hasta un valor ligeramente superior al que se necesita para llevar a cabo la reacción.

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.