



Universidad Simón Bolívar

División de Ciencias Físicas y Matemáticas

Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

TF3341: Reactores químicos

Preparaduría #7: Reactores no isotérmicos en estado estacionario

Profesores(as): Daysi Rojas y Julia Guerra.

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

Trimestre: Septiembre – Diciembre 2017

Secciones: 1 y 2

Sartenejas, 04 de diciembre del 2017.

Primer ejercicio: la reacción orgánica elemental irreversible en fase líquida $A + B \rightarrow C$ se efectúa adiabáticamente con una alimentación equimolar de A y B a 27 °C y una velocidad de flujo volumétrico de 2 L/s.

- Calcule los volúmenes de FPI y TAC necesarios para lograr una conversión de 85%.
- ¿Cuál es la temperatura de entrada máxima que podría tenerse en el sistema sin que se exceda el punto de ebullición del líquido (550 K)? Suponiendo que se alcanza el valor de conversión deseado y además, la conversión completa.
- Grafique la conversión y la temperatura en función del volumen del FPI.
- Calcule la conversión que puede alcanzarse en un TAC de 500 L y en dos TAC de 250 L en serie.
- ASIGNACIÓN: Varíe la energía de activación $1000 < E_A < 30000$ (cal/mol) y el calor de reacción $2000 < \Delta H_{RXN} < 25000$ (cal/mol) para determinar su efecto en el perfil de conversión del FPI.

Datos adicionales: $k_{1-300K} = 0,01$ L/mols, $E_A = 10000$ cal/mol, $H^\circ_A(273\text{ K}) = -20$ kcal/mol, $H^\circ_B(273\text{ K}) = -15$ kcal/mol, $H^\circ_C(273\text{ K}) = -41$ kcal/mol, $C_{pA} = C_{pB} = 15$ cal/molK, $C_{pC} = 30$ cal/molK, $C_{A0} = 0,1$ kmol/m³

Solución: en principio, describimos la reacción química en la tabla estequiométrica.

Especie	Inicial	Cambio	Final
A	F_{A0}	$-X_1 F_{A0}$	$F_{A0}(1-X_1)$
B	F_{B0}	$-X_1 F_{A0}$	$F_{A0}(\theta_B - X_1)$
C	0	$X_1 F_{A0}$	$F_{A0} X_1$
Total			$F_{T0} - F_{A0} X_1$

De igual manera, planteamos las expresiones de velocidad de reacción para cada compuesto.

$$r_A = -k_1 C_A C_B = -k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)(\theta_B - X_1) = -k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2$$

Además conocemos que la alimentación es equimolar, es decir: $C_{A0} = C_{B0} = 0,1$ mol/L. Por otra parte, debido a que se está realizando un análisis de un no isotérmico, se debe considerar el efecto de la temperatura en la constante cinética, según:

$$k(T) = k_c(T_{ref}) \exp\left(\frac{-EA}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

Aplicado a las reacciones de estudio, tenemos que:

$$k_1(T) = 0,01 \exp\left(\frac{-10000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) = 0,01 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right)$$

Ahora bien, es necesario plantear el balance de masa, para A tenemos:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \Rightarrow \frac{d(F_{A0}(1 - X_1))}{dV} = -F_{A0} \frac{dX_1}{dV} = -k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2$$

Que pasa a ser,

$$\frac{dX_1}{dV} = k_1 \frac{C_{A0}^2}{F_{A0}} (1 - X_1)^2$$

Sustituyendo las expresiones conocidas, tenemos:

$$\frac{dX_1}{dV} = 0,01 \frac{C_{A0}^2}{F_{A0}} \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) (1 - X_1)^2$$

Ahora, sustituyendo los valores numéricos respectivos, llegamos a:

$$\frac{dX_1}{dV} = 0,0005 \left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) (1 - X_1)^2 \quad (I)$$

Una vez hecho esto, se procede a plantear el balance de energía para el reactor, según:

$$\frac{dE}{dt} = \sum Q - \sum W + \sum F(H + E_c + E_p)_{I0} - \sum F(H + E_c + E_p)_I$$

Sabiendo que estamos en estado estacionario, que el reactor no realiza trabajo, es adiabático y que los cambios en energía cinética y potencial son despreciables, llegamos a:

$$0 = \sum F(H)_{I0} - \sum F(H)_I$$

Sabiendo además que:

$$\sum F(H)_{I0} - \sum F(H)_I = -F_{A0} \int_{T_{I0}}^T \sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} dT - \sum_{i=1}^n (r_i \Delta H_{rxn_i}(T))$$

Por lo que nos queda para el FPI adiabático,

$$T = T_0 + \frac{X(-\Delta H_{rxn}(T_0))}{\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} + X\Delta C_p}$$

En donde:

$$\Delta H_{rxn}(T_0) = H^0_C(T_{ref}) - H^0_B(T_{ref}) - H^0_A(T_{ref}) = (-41000 - (-15000 - 20000)) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{rxn}(T_0) = -6000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

En cuanto a las capacidades caloríficas, tenemos:

$$\Delta C_p = C_{p_C} - C_{p_B} - C_{p_A} = (30 - 15 - 15) \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} = 0$$

Respecto al término restante,

$$\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} = C_{p_A} + \theta_B C_{p_B} = (15 + 15) \frac{\text{cal}}{\text{molK}} = 30 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Sustituyendo las expresiones conocidas en el balance de energía para el FPI adiabático, tenemos que:

$$T = 300 + \frac{X_1(6000) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{30 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} + X(0)} = 300 + \frac{6000}{30} X_1 = 300 + 200X_1 \quad (\text{II})$$

Evaluando numéricamente las ecuaciones I y II obtengo que:

$$V_{\text{FPI}} = 308,31 \text{ L} \quad T = 470 \text{ K}$$

En cuanto al TAC, lo único que debemos modificar es la ecuación de diseño, según:

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

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1 - X_1) - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Que equivale a:

$$0 = F_{A0} X_1 - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Despejando el volumen, tenemos que:

$$V_{\text{TAC}} = \frac{F_{A0} X_1}{C_{A0}^2 k_1 (1 - X_1)^2} = \frac{0,2 X_1}{0,001 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) (1 - X_1)^2} \quad (\text{III})$$

En cuanto al balance de energía, tenemos que para un TAC adiabático la expresión

$$\sum F(H)_{i0} - \sum F(H)_i = -F_{A0} \int_{T_{i0}}^T \sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} dT - \sum_{i=1}^n (r_i \Delta H_{rxni}(T)) V$$

Pasa a ser,

$$-X(\Delta H_{\text{rxn}}(T_0) + \Delta C_p(T - T_0)) = \sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i}((T - T_0))$$

Que al hacer unos arreglos, nos deja:

$$T = T_0 + \frac{X(-\Delta H_{\text{rxn}}(T_0))}{\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} + X\Delta C_p}$$

Sustituyendo II en III, nos queda:

$$V_{\text{TAC}} = \frac{0,2X_1}{0,001 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{300 + 200X_1} - \frac{1}{300}\right)\right) (1 - 0,85)^2}$$

Evaluando numéricamente para una conversión del 85%:

$$V_{\text{TAC}} = \frac{0,85(0,2)}{0,001 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{300 + 200(0,85)} - \frac{1}{300}\right)\right) (1 - 0,85)^2} = \mathbf{175,16 \text{ L}}$$

La diferencia entre los volúmenes de FPI y TAC se debe a que la temperatura y la velocidad de reacción permanecen constantes a lo largo del TAC (con los valores de la salida del reactor). Mientras que para el FPI la velocidad de reacción incrementa gradualmente con la temperatura desde la entrada hasta la salida, debido a que la tasa de reacción aumenta a medida que avanza longitudinalmente en el reactor.

Ahora, para saber hasta qué punto se puede variar la temperatura del ambiente, es decir, la referencia, tenemos la expresión que nos deja el balance de energía:

$$T = T_0 + \frac{X(-\Delta H_{\text{rxn}}(T_0))}{\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} + X\Delta C_p}$$

Sabiendo que la temperatura máxima es 550, tenemos que:

$$T = T_0 + \frac{6000}{30} X_1 = T_0 + 200X_1 \Rightarrow \mathbf{T_0 = T - 200X_1 = 550 - 200X_1}$$

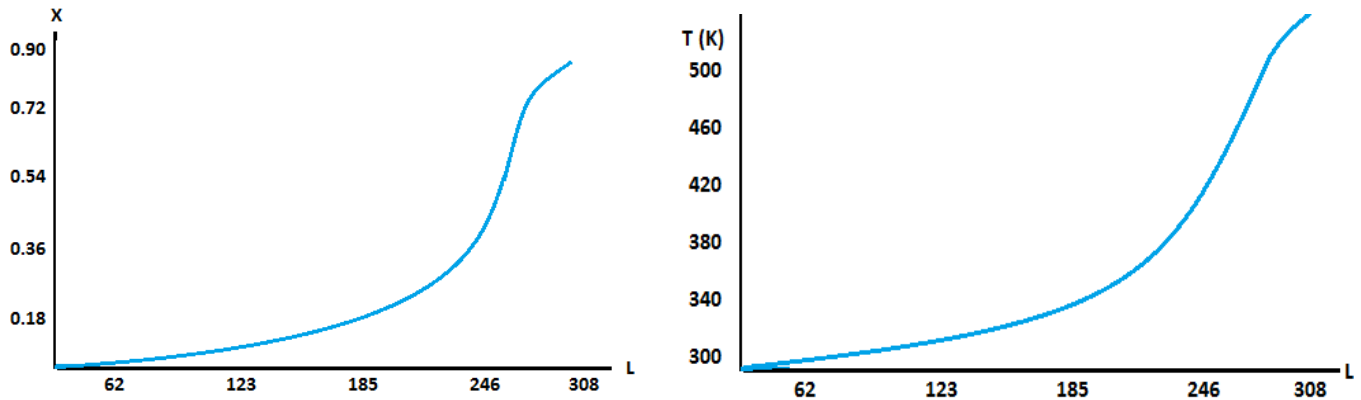
Que al evaluar a la conversión deseada,

$$\mathbf{T_0 = 550 - 200(0,85) = 380 \text{ K}}$$

Y a conversión completa,

$$\mathbf{T_0 = 550 - 200(1) = 300 \text{ K}}$$

Ahora bien, evaluando diferentes conversiones y temperaturas para el FPI tenemos las gráficas que se presentan en las figuras 1 y 2.



Figuras 1 (izq) y 2 (der): Cambio de la conversión y la temperatura respecto al volumen del FPI.

Por otra parte, para el TAC de 500 L, tenemos la ecuación de diseño:

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

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1 - X_1) - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Que equivale a:

$$0 = F_{A0} X_1 - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Despejando la conversión, tenemos que:

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)^2} = \frac{k_1 C_{A0}^2 V}{F_{A0}} = \frac{0,01 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2 (500 \text{ L})}{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{s}}} = 0,25 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) \quad (\text{IV})$$

En cuanto al balance de energía, tenemos para un TAC adiabático la expresión descrita por (II), al sustituir en IV nos deja:

$$\frac{X_1}{(1 - X_1)^2} = 0,25 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{(300 + 2X_1)} - \frac{1}{300}\right)\right)$$

Al resolver la ecuación no lineal, nos queda una conversión de:

$$X_1 = 0,921$$

Que al evaluarla en (II), nos da la temperatura a la que se encuentra el reactor:

$$T = 300 + 2X_1 = 300 + 200(0,922) = 484,20 \text{ K}$$

Ahora, si tenemos un arreglo de reactores, primero un TAC de 250 L, procedemos de manera análoga, según:

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

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0} - F_{A0}(1 - X_1) - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Que equivale a:

$$0 = F_{A0} X_1 - k_1 C_{A0}^2 (1 - X_1)^2 V$$

Despejando la conversión, tenemos que:

$$\frac{X_1}{(1-X_1)^2} = \frac{k_1 C_{A0}^2 V}{F_{A0}} = \frac{0,01 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 (250 \text{ L})}{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}$$

Es decir,

$$\frac{X_1}{(1-X_1)^2} = 0,125 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) \quad (\text{V})$$

Sustituyendo el balance de energía descrito por II en V, nos queda:

$$\frac{X_1}{(1-X_1)^2} = 0,125 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{(300 + 2X_1)} - \frac{1}{300}\right)\right)$$

Al resolver la ecuación no lineal, nos queda una conversión de:

$$X_1 = 0,881$$

Que al evaluarla en (II), nos da la temperatura a la que se encuentra el reactor:

$$T = 300 + 2X_1 = 300 + 200(0,881) = 476,14 \text{ K}$$

Con esto, tenemos definida la salida del primer reactor, que ahora entra a otro idéntico de 250 L,

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

Que al sustituir las expresiones correspondientes, nos deja:

$$0 = F_{A0}(1-X_1) - F_{A0}(1-X_2) - k_1 C_{A0}^2 (1-X_2)^2 V$$

Equivalente a:

$$0 = F_{A0}(X_2 - X_1) - k_1 C_{A0}^2 (1-X_2)^2 V$$

Despejando la conversión, tenemos que:

$$\frac{(1-X_2)^2}{(X_2 - X_1)} = \frac{F_{A0}}{k_1 C_{A0}^2 V} = \frac{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{s}}}{0,01 \exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right) \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 (250 \text{ L})}$$

Es decir,

$$\frac{(1-X_2)^2}{(X_2 - X_1)} = \frac{8}{\exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300}\right)\right)} \quad (\text{VI})$$

En cuanto al balance de energía, tenemos para un TAC adiabático la expresión

$$T = T_{\text{SaleTAC1}} + \frac{X(-\Delta H_{\text{rxn}}(T_0))}{\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} + X \Delta C_p}$$

Pero ahora, la conversión que tengo a la salida debe contemplar la conversión que tenía a la entrada, por lo tanto,

$$\Delta H_{\text{rxn}}(T_0) = -6000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta C_p = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} = 30 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Si sustituimos, nos queda:

$$T = 476,14 \text{ K} + \frac{(X_2 - X_1)(6000) \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{30 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} + (X_2 - X_1)(0)} = 476,14 \text{ K} + \frac{6000}{30} (X_2 - X_1)$$

Finalmente,

$$T = 476,14 + 200(X_2 - X_1) \text{ (VII)}$$

Sustituyendo VII en VI, nos queda:

$$\frac{(1 - X_2)^2}{(X_2 - X_1)} = \frac{8}{\exp\left(-5,032 \times 10^3 \left(\frac{1}{476,14 + 200(X_2 - X_1)} - \frac{1}{300}\right)\right)}$$

Al resolver la ecuación no lineal, nos queda una conversión de:

$$X_1 = 0,969$$

Que al evaluarla en (VII), nos da la temperatura a la que se encuentra el reactor:

$$T = 476,14 + 200(0,969 - 0,881) = 493,74 \text{ K}$$

Se agradece la notificación de errores y envío de comentarios.

Carlos E. Escalona A.

Ing. Química USB.