

LIBRO DE TEXTO

DE LA ASIGNATURA

DE REACTORES QUÍMICOS

TRABAJO REALIZADO COMO PROYECTO DEL
PERIODO SABÁTICO ENERO 2009/AGOSTO 2009

ING. ALBERTO LÓPEZ GONZÁLEZ
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

REPORTE FINAL: JULIO DE 2009

CONTENIDO DE LA ASIGNATURA DE REACTORES QUÍMICOS

Nombre de la asignatura: **Reactores Químicos**

Carrera: **Ingeniería Química**

Clave de la asignatura: **QUM – 0532**

Horas teoría-horas práctica-créditos: **3 2 8**

NOTA: Cabe aclarar en este punto que el programa actual contiene un error en la numeración de la unidad 2, que se ha marcado a continuación con letra cursiva subrayada negra. En el índice del presente trabajo la numeración se ha corregido.

UNIDAD I REACTORES DISCONTINUOS

- 1.1. Tipos de reactores y su clasificación
- 1.2 Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos
 - 1.2.1. Ecuaciones de diseño
 - 1.2.1.1. Una reacción
 - 1.2.1.2. Reacciones múltiples
 - 1.2.2. Solución de problemas
- 1.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos
 - 1.3.1. Ecuaciones de diseño
 - 1.3.1.1. Reactores adiabáticos una reacción
 - 1.3.1.2. Reactores adiabáticos múltiples reacciones
 - 1.3.1.3. Reactores no adiabáticos una reacción
 - 1.3.1.4. Reactores no adiabáticos múltiples reacciones
 - 1.3.2. Solución de problemas
- 1.4. Cálculo de reactores heterogéneos (Catalíticos, no catalíticos y biológicos)

UNIDAD II REACTORES CONTINUOS

- 2.1. Tipos de reactores y su clasificación
- 2.2. Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos
 - 2.1.1. Ecuaciones de diseño de reactores tipo tanque agitado.
 - 2.1.1.1. Una reacción
 - 2.1.1.2. Reacciones múltiples
 - 2.1.2. Solución de problemas
 - 2.1.3. Ecuaciones de diseño de reactores flujo pistón
 - 2.1.3.1. Una reacción
 - 2.1.3.2. Reacciones múltiples
 - 2.1.4. Solución de problemas
 - 2.1.5. Comparación de tamaños y combinación de reactores.
- 2.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos
 - 2.3.1. Reactores tipo tanque agitado
 - 2.3.1.1. Reactores adiabáticos, una reacción
 - 2.3.1.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones
 - 2.3.1.3. Reactores no adiabáticos, una reacción

- 2.3.1.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones
- 2.3.2. Solución de problemas
- 2.3.3. Reactores flujo pistón
 - 2.3.3.1. Reactores adiabáticos, una reacción
 - 2.3.3.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones
 - 2.3.3.3. Reactores no adiabáticos, una reacción
 - 2.3.3.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones
- 2.3.4. Solución de problemas

UNIDAD III NO IDEALIDADES

- 3.1. Conceptos y modelo de mezclado
- 3.2. Función de distribución de tiempos de residencias
 - 3.2.1. Distribuciones de tiempos de residencias a partir de mediciones de respuestas (entrada de función escalonadas y de pulsaciones)
 - 3.2.2. Distribución de tiempos en estado de mezclado conocido.
- 3.3. Interpretación de datos de respuesta
 - 3.3.1. Modelo de dispersión
 - 3.3.2. Modelo de tanques con agitación conectados en serie
- 3.4. Conversión en reactores no ideales
 - 3.4.1. Modelo de flujo segregado
 - 3.4.2. Modelo de dispersión
 - 3.4.3. Conversiones de acuerdo con el modelo de tanques con agitación conectados en serie
 - 3.4.4. Conversiones de acuerdo al modelo del reactor con recirculación

INDICE

Objetivo general	6
Antecedentes.....	7
Introducción	8
Resumen	9

UNIDAD I REACTORES DISCONTINUOS

Una breve introducción.....	11
Partes de un reactor Químico	11
Aplicaciones prácticas	12
Fundamentos termodinámicos	13
1.1. Tipos de reactores y su clasificación	13
1.2 Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos	14
1.2.1. Ecuaciones de diseño	14
1.2.1.1. Una reacción	16
1.2.1.2. Reacciones múltiples	20
1.2.2. Solución de problemas	22
1.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos	24
1.3.1. Ecuaciones de diseño	24
1.3.1.1. Reactores adiabáticos una reacción	26
1.3.1.2. Reactores adiabáticos múltiples reacciones	27
1.3.1.3. Reactores no adiabáticos una reacción	28
1.3.1.4. Reactores no adiabáticos múltiples reacciones	30
1.3.2. Solución de problemas	31
1.4. Cálculo de reactores heterogéneos (Catalíticos, no catalíticos y biológicos)	35
PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS	38

UNIDAD II REACTORES CONTINUOS

2.1. Tipos de reactores y su clasificación	43
2.2. Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos	43
2.2.1. Ecuaciones de diseño de reactores tipo tanque agitado	44
2.2.1.1. Una reacción	45
2.2.1.2. Reacciones múltiples	46
2.2.2. Solución de problemas	46
2.2.3. Ecuaciones de diseño de reactores flujo pistón	47
2.2.3.1. Una reacción	48
2.2.3.2. Reacciones múltiples	50
2.2.4. Solución de problemas	52
2.2.5. Comparación de tamaños y combinación de reactores	54
2.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos	57
2.3.1. Reactores tipo tanque agitado	58

2.3.1.1. Reactores adiabáticos, una reacción	59
2.3.1.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones	59
2.3.1.3. Reactores no adiabáticos, una reacción	60
2.3.1.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones	61
2.3.2. Solución de problemas	61
2.3.3. Reactores flujo pistón	62
2.3.3.1. Reactores adiabáticos, una reacción	63
2.3.3.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones	64
2.3.3.3. Reactores no adiabáticos, una reacción	66
2.3.3.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones	68
2.3.4. Solución de problemas	
PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS	71
 UNIDAD III NO IDEALIDADES	
3.1. Conceptos y modelo de mezclado.....	76
3.2. Función de distribución de tiempos de residencias.....	77
3.2.1. Distribuciones de tiempos de residencias a partir de mediciones de respuestas (entrada de función escalonadas y de pulsaciones).....	77
3.2.2. Distribución de tiempos en estado de mezclado conocido.....	77
3.3. Interpretación de datos de respuesta.....	78
3.3.1. Modelo de dispersión.....	78
3.3.2. Modelo de tanques con agitación conectados en serie.....	79
3.4. Conversión en reactores no ideales.....	79
3.4.1. Modelo de flujo segregado.....	79
3.4.2. Modelo de dispersión.....	80
3.4.3. Conversiones de acuerdo con el modelo de tanques con agitación conectados en serie.....	80
3.4.4. Conversiones de acuerdo al modelo del reactor con recirculación....	80
FUENTES CONSULTADAS.....	81

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del presente trabajo es el de proveer tanto a profesores y a alumnos, de la carrera de Ingeniería Química, de un libro de texto, o de consulta, de la asignatura de REACTORES QUÍMICOS, acorde al programa de estudio actual (QUM – 0532).

Aunque el contenido del trabajo obedece estrictamente al contenido actual de la asignatura, la información podrá seguirse utilizando aunque hubiese cambios en dicho programa ya que prácticamente se cubren los temas más comunes e importantes de un curso básico.

El contenido del trabajo es una recopilación de la información contenida en diferentes fuentes bibliográficas, además de experiencias propias en la industria de la transformación

ANTECEDENTES

Toda asignatura requiere de una guía que permita cubrir los diferentes temas contemplados en el programa correspondiente. Desafortunadamente, debido a la gran variedad de temas y a los constantes cambios en los programas de las asignaturas, es difícil que algún libro contenga todos los temas.

Por otra parte, tomando en consideración que he impartido la materia durante 20 años he tenido la oportunidad de extraer la información correspondiente, a los temas específicos de diferentes libros de texto, resumiendo los aspectos relevantes.

Por lo anteriormente expuesto se vio la necesidad de elaborar un libro de texto para la asignatura de Reactores Químicos para cubrir totalmente el contenido del programa actual.

La bibliografía existente, relacionada con los reactores químicos, es completa. Sin embargo es necesario acudir a diferentes libros para cubrir el 100 % de los temas, en el orden que se requiere.

INTRODUCCIÓN

Los reactores químicos son equipos necesarios para la elaboración de diversos productos (como por ejemplo polímeros, fertilizantes, etc.), para llevar a cabo diferentes tipos de estudios (como por ejemplo estudios cinéticos en reacciones químicas, estudios de mecanismos de reacción, etc.), y en ocasiones para estudios de optimización.

Para llevar a cabo el diseño de un reactor químico es necesario contar con: estudios de laboratorio, con los que se haya definido la ecuación cinética de la reacción para la cual se vaya a construir el reactor, con el balance de materia y con el balance de calor.

Por otra parte, de acuerdo a las características de la reacción, se tendrá que definir que tipo de reactor es el más adecuado y que condiciones de operación son las óptimas.

Normalmente se realizan los estudios necesarios en laboratorios, a nivel de vaso de precipitados, o en equipos de tamaño piloto. Posteriormente se hace el escalamiento a nivel industrial, utilizando la información del laboratorio y mediante los cálculos correspondientes.

Existen diferentes tipos de reactor. El diseño básico contempla los reactores Intermitente, de Mezcla y Tubular, pudiendo ser éstos isotérmicos o no isotérmicos.

RESUMEN

La información relacionada con los reactores químicos es muy abundante y se puede encontrar en un sinnúmero de referencias bibliográficas. Sin embargo dicha información se presenta en diferentes arreglos y niveles de profundidad, dependiendo del criterio de los diversos autores.

El programa de la asignatura de REACTORES QUÍMICOS requiere que los diferentes temas y subtemas se impartan en un orden específico, razón por la cual en presente libro de texto también se seguido el mismo orden.

Además de los temas y subtemas requeridos por el programa de estudio se incluyen algunos ejercicios resueltos y varios ejercicios propuestos al final de cada capítulo.

Algunos de los ejercicios se presentan en una hoja electrónica de cálculo (EXCEL) para la solución de diversos problemas de diseño de reactores químicos. Teniendo la hoja electrónica de cálculo cargada en una computadora, un profesor puede trabajar con un grupo de alumnos en la solución de una serie de problemas, a manera de cátedra. Si la hoja electrónica de cálculo se maneja a través de una red el profesor puede inducir al grupo de alumnos a encontrar la solución de un problema dado, a manera de trabajo individual y en forma similar a una práctica de laboratorio.

En general, la solución de problemas de diseño de reactores químicos es tediosa y elaborada, lo cual consume tiempo. El uso de las hojas electrónicas de cálculo permite obtener los mismos resultados en un tiempo menor, lo que implica que en una misma sesión de clase se puedan resolver mayor número de problemas típicos.

Lo anterior es de gran ayuda ya que, para un problema dado, puede presentarse la explicación de las ecuaciones utilizadas, con ayuda de acetatos, y por otra parte presentarse la solución de dicho problema con la hoja de cálculo y con la ayuda de un cañón y de una pantalla, de manera que el alumno observe el manejo de los datos y la obtención inmediata de los resultados y de la gráfica. Si por alguna razón hubiera que modificar algún valor, ya sea por algún error cometido o por curiosidad, pueden compararse los resultados de inmediato. Esto hace posible profundizar más en un tema dado ya que permite observar objetivamente el efecto de una variable determinada en el proceso.

El alumno puede además consultar la hoja electrónica de cálculo, con el apoyo del profesor, para comparar los resultados parciales o finales que haya obtenido en sus trabajos caseros, recibiendo así un retroalimentación.

Por otra parte, el profesor también puede diseñar un sinnúmero de problemas distintos, sobre el mismo tema, con el mismo grado de dificultad, para aplicar en un examen y así evitar la transmisión de información entre alumnos.

En ciertos casos puede jugarse, por decirlo así, con los valores de las variables que afectan a un problema en particular, optimizándose de esa forma las condiciones del proceso, por prueba y error.

Cabe mencionar que actualmente existen varias marcas y modelos de calculadoras que incluyen tanto la evaluación de funciones como la solución de ecuaciones diferenciales.

El alcance del trabajo va en relación al programa de la asignatura. El capítulo I se refiere al diseño de reactores discontinuos, para reacciones simples y múltiples, para los casos isotérmico y no isotérmico. Se contemplan también los aspectos de los procesos adiabático y no adiabático, y de reactores heterogéneos. Se incluye también una introducción a los conceptos más importantes en el diseño de reactores químicos.

El capítulo II corresponde al diseño de los reactores continuos y contempla los reactores de tipo mezcla y tubular, isotérmicos y no isotérmico así como los casos adiabático y no adiabático para reacciones simples y múltiples.

Finalmente el capítulo III es un estudio de las no idealidades que se presentan en los reactores químicos cuando la agitación no es perfecta. Incluye la descripción y determinación de tiempos de residencia, curvas de distribución, cálculo de conversiones reales y manejo de modelos de contacto.

UNIDAD I

REACTORES DISCONTINUOS

UNA BREVE INTRODUCCIÓN

Un reactor químico, en general, se puede definir como cualquier recipiente en el que se lleva a cabo una reacción química, bajo condiciones controladas.

El recipiente, en el que se lleve a cabo la reacción, puede ser de cualquier material apropiado y del tamaño necesario, de acuerdo a las necesidades. Un vaso de precipitados, en un laboratorio químico, puede ser considerado un reactor químico si se suministra una agitación y se vigilan las condiciones de operación.

Aunque la operación de un reactor biológico es similar, a la de los reactores químicos, se trata de una reacción biológica que requiere de otro tipo de aditivos, condiciones y controles.

Por otra parte, en un reactor nuclear tanto la reacción (nuclear) como el proceso, así como las variables y las condiciones de operación son diferentes, a las de un reactor químico.

En cuanto al control de las condiciones se refiere algunas reacciones químicas son más lentas que otras, o en general requieren del establecimiento de ciertos límites de presión, temperatura, flujo, concentración, volumen, y transferencia de calor con los alrededores.

PARTES DE UN REACTOR QUÍMICO

General de un reactor químico, de tanque agitado, sus componentes más importantes son:

- 1.- Cuerpo principal del reactor, en el que se lleva a cabo la reacción.
- 2.- Chaqueta de calentamiento/enfriamiento
- 3.- Entrada hombre, para labores de limpieza y mantenimiento
- 4.- Agitador
- 5.- Motor del agitador
- 6.- Boquillas de alimentación de reactivos
- 7.- Boquillas de descarga de productos
- 8.- Punto de muestreo
- 9.- Boquillas de alimentación de aditivos (catalizador, iniciador, finalizador)
- 10.- Equipos periféricos (condensador, cambiador de calor, bombas)
- 11.- Sistema de seguridad (válvulas de alivio, discos de ruptura, etc.)
- 12.- Sistemas para la indicación, registro y control de las variables de proceso
- 13.- Mirilla
- 14.- Conexiones para instrumentos diversos
- 15.- Termo pozos para medición de temperatura
- 16.- Mamparas para favorecer la turbulencia y el mezclado

APLICACIONES PRÁCTICAS

Las aplicaciones prácticas de un reactor químico varían desde los que se utilizan para la elaboración de diversos productos químicos (fertilizantes, farmacéuticos, polímeros, etc.), los que permiten realizar estudios cinéticos, los que se usan para comprobar o rechazar la propuesta de mecanismos de reacción, los que permiten llevar a cabo estudios de escalamiento industrial, hasta los que se utilizan para llevar a cabo optimizaciones, entre otras.

Las ecuaciones fundamentales utilizadas en el diseño de reactores son el balance de materia y el balance de calor, los cuales se presentan a continuación, en forma general para cualquier tipo de reactor químico. Se toma como referencia un elemento diferencial de volumen dV .

Balance de materia, para un reactivo limitante A :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de salida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A} \\ \text{que reacciona} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A} \\ \text{que se acumula} \end{array} \right\} \quad \dots 1)$$

Balance de calor :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de salida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de} \\ \text{calor acumulado} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{calor transferido} \\ \text{con los alrededores} \end{array} \right\} \quad \dots 2)$$

El signo (+) se utiliza cuando se disipa calor y el signo (-) cuando se alimenta.

Dependiendo del tipo de reactor a utilizar algunos términos, en ambos balances, se deben descartar, lo cual se analiza para cada caso. Dichos balances se resuelven generalmente en forma simultánea, a menos que el proceso sea isotérmico en cuyo caso el balance de calor sólo se utiliza para determinar la carga térmica necesaria para mantener la temperatura constante..

La solución de los balances se lleva a cabo por métodos numéricos en los que los resultados no siempre son satisfactorios, razón por la cual se debe repetir la solución para otras condiciones distintas y así poder llegar a resultados acordes a las expectativas. En este proceso de cálculo se invierte mucho tiempo, cuando se trabaja manualmente. Sin embargo, es posible obtener resultados rápidamente si se utiliza un programa de cómputo, en un lenguaje determinado, o una hoja electrónica, como EXCEL u otros.

Las ventajas de resolver problemas con ayuda de una computadora, además del enorme ahorro de tiempo, son básicamente que se puede jugar, por decirse así, con muchas condiciones distintas, observándose los resultados inmediatamente y tomando una decisión para el diseño más satisfactorio. Se pueden representar los resultados gráficamente y observar en forma objetiva los diferentes perfiles. Desde el punto de vista docente es muy conveniente contar con una herramienta de cómputo ya que la solución de un problema dado puede presentarse a los alumnos durante clase, en menos tiempo, pudiéndose variar condiciones, e incluso resolver varios problemas en una sola sesión. Los alumnos pueden u-

tilizar el programa, a través de su profesor, para comprobar los resultados parciales o finales de sus problemas. Por otra parte, el profesor puede utilizar dichos programas para preparar su cátedra, para preparar exámenes. De esta forma es posible contar con varios exámenes, del mismo tema y de mismo grado de dificultad, para aplicar en una misma sesión y así evitar que algunos alumnos intercambien información durante la misma.

FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

El diseño de un reactor químico tiene dos fundamentos termodinámicos: el equilibrio químico y el calor de reacción. A través del equilibrio químico puede establecerse la máxima conversión que puede alcanzar una reacción, bajo ciertas condiciones, mientras que el calor de reacción permite relacionar el sistema con la temperatura que puede alcanzarse en el proceso.

1.1. TIPOS DE REACTORES Y SU CLASIFICACIÓN

Los reactores químicos pueden clasificarse de acuerdo al tipo de agitación, al tipo de proceso, o al tipo de reacción que se lleve a cabo.

La clasificación comúnmente utilizada se basa en el tipo de agitación y se presenta a continuación:

$$\begin{array}{l}
 \text{AGITACION MECANICA} \left\{ \begin{array}{l} \text{Re actor Intermitente} \\ \text{Re actor semicontinuo} \\ \text{Re actor de Mezcla} \end{array} \right\} \\
 \\
 \text{AGITACION NATURAL} \quad \{ \text{Re actor Tubular} \}
 \end{array}$$

Como puede verse en la clasificación anterior el reactor tipo intermitente pertenece al grupo de los tanques con agitación mecánica.

Puede adicionarse en la clasificación si se trata de reacciones homogéneas o heterogéneas, así como si se utiliza catalizador o no. A manera de ejemplo un caso particular puede referirse como el de un reactor Intermitente Ideal Homogéneo Isotérmico no catalítico. De antemano se da por hecho que los reactores Intermitente y Semicontinuos son discontinuos, y que los reactores de Mezcla y Tubular son continuos.

El reactor intermitente es, como su nombre lo indica, un reactor discontinuo de tanque con agitación, mientras que el reactor de mezcla es un reactor continuo de tanque con agitación. Por otra parte el reactor tubular es un reactor continuo en el que la agitación se da en forma natural a través de la turbulencia de las corrientes que entran al reactor.

Cada tipo de reactor se aplica para diferentes circunstancias. Las reacciones lentas se llevan a cabo en reactores de tipo intermitente ya que la variable de diseño en éstos es el tiempo. Las reacciones rápidas se llevan a cabo ya sea en reactores de mezcla o en reactores tubulares, en los que la variable de diseño es el volumen. Dependiendo de la cinética de la reacción de la que se trate, alguno de estos dos reactores continuos será mejor que

el otro, por razones de tamaño. Para algunas cinéticas el reactor tubular produce mayor conversión que el de mezcla, y viceversa.

Siendo un proceso que se ve afectado por tantas variables es obvio que el diseño de un reactor es tedioso y complicado. Es importante mencionar que se entiende por diseño de reactores como la obtención de los perfiles de conversión (o concentración) y temperatura en función del tiempo de reacción (para un reactor intermitente o un reactor semicontinuo), o del volumen (para un reactor de mezcla o un reactor tubular).

1.2 Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos

Se tiene un reactor homogéneo cuando tanto reactivos como productos se encuentran en el mismo estado de agregación, de otra forma se tiene un reactor heterogéneo si dos o más de los componentes participantes están en diferente estado. En el presente trabajo se consideran solamente reactores homogéneos.

Por otra parte, se tiene el caso de un reactor isotérmico cuando la temperatura, en todo el proceso es constante. Esto no significa que no sea necesario utilizar el balance de calor, ya que de cualquier forma deben conocerse las condiciones para mantener la temperatura constante.

1.2.1. Ecuaciones de diseño

Un reactor intermitente, al igual que un reactor semicontinuo, es un recipiente con agitación mecánica al que se cargan los reactivos necesarios, se alcanzan las condiciones del proceso, se lleva a cabo la reacción hasta obtener una conversión dada, se descargan los productos y se repite la operación. A este reactor también se le conoce como reactor por lotes, por barcadas o batch (vea figura 1).

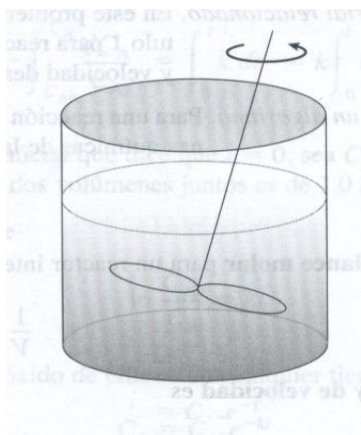


Figura 1
Reactor intermitente

El reactor semicontinuo presenta la diferencia, con respecto al reactor intermitente, de que durante el curso de la reacción se introduce uno o más reactivos, o se extrae uno o

más productos, o ambas cosas a la vez. Finalmente ambos tipos de reactor operan bajo un régimen no continuo.

Las ecuaciones que rigen el diseño de un reactor químico, cualquiera que sea su tipo, son el balance de materia y el balance de calor. Para el caso del reactor intermitente es suficiente utilizar el balance de materia, cuando se trata de un proceso isotérmico, y así obtener la relación que existe entre el tiempo de reacción y la conversión.

Debido a que en el reactor intermitente no se alimentan reactivos ni se descargan productos, en el curso de la reacción, el balance de materia no incluye estos términos.

$$\text{Balance de materia:} \quad 0 = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de } A \\ \text{que reacciona} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de } A \\ \text{que se acumula} \end{array} \right\} \dots 3)$$

La cantidad de reactivo “A” que reacciona está en función de la velocidad de reacción, mientras que la cantidad acumulada de “A” se obtiene al diferenciar el número de moles en función de la conversión:

$$0 = d N_A' + d N_A \dots 4)$$

Donde: subíndice A para el reactivo limitante

N_A' - número de moles que reaccionaron de reactivo limitante

N_A - número de moles de reactivo limitante a cualquier tiempo

La velocidad de reacción se define como la rapidez de cambio de un componente de la reacción, con respecto a una variable convenientemente seleccionada. Esta variable puede seleccionarse dependiendo del sistema que se tenga. Entre las variables más comúnmente utilizadas, se utiliza el volumen de fluido cuando el sistema es líquido; se utiliza el volumen del reactor cuando se tiene un sistema gaseoso; o la masa de catalizador cuando el sistema reaccionante es catalítico; también es común utilizar la superficie de catalizador. En la mayoría de los casos se utiliza volumen de fluido (V).

$$\text{De esta definición la ecuación que resulta es:} \quad (-r_A) = \frac{1}{V} \frac{d N_A'}{d t} \dots 5)$$

Por otra parte, el número de moles de reactivo limitante, en función de la conversión, en todo momento está dado por:

$$N_A = N_{A0} (1 - X_A) \dots 6)$$

$$\text{la que diferenciando queda:} \quad d N_A = -N_{A0} d X_A \dots 7)$$

donde : subíndice A para reactivo limitante

N_{A0} - número de moles iniciales de reactivo limitante

$(-r_A)$ - velocidad de reacción

t - tiempo de reacción

X_A - conversión

Sustituyendo las ecuaciones 5 y 7 en la ecuación 4, el balance de materia queda de la siguiente manera:

$$\text{Balance de materia: } (-r_A)V dt - N_{Ao} dX_A = 0 \dots 8)$$

En la que separando variables e integrando:

$$\int_0^t dt = N_{Ao} \int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \dots 9)$$

El miembro derecho de la ecuación anterior representa el área bajo la curva en una gráfica: X_A vs. $\frac{1}{(-r_A)V}$ (vea figura 2).

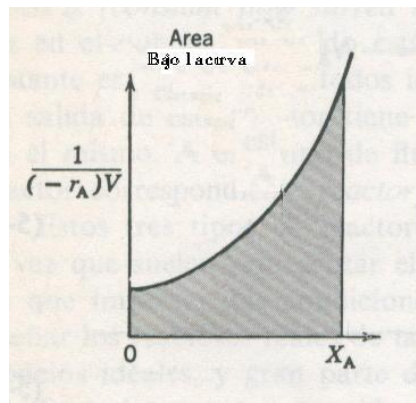


Figura 2

Representación gráfica de la ecuación de diseño del reactor intermitente

1.2.1.1. Una reacción

La ecuación 8 es aplicable a cualquier sistema reaccionante, ya sea en reacciones simples o múltiples, para una ecuación cinética particular, en sistemas a volumen constante o variable, en procesos isotérmicos o no isotérmicos, en reacciones con un reactivo o varios, con cantidades estequiométricas o no, etc. Para ciertas condiciones dadas, dicha ecuación va siendo modificada y adaptada, hasta llegar a la ecuación necesaria.

Es importante considerar que en muchas reacciones gaseosas se presentan cambios de volumen que afectan tanto a la cinética como a la variable de diseño, que en este caso es el tiempo de reacción. Una forma de incluir esta variación de volumen es asumir que la variación es lineal con respecto a la conversión:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \dots 10)$$

donde: V - volumen de la mezcla reaccionante a cualquier tiempo
 V_0 - volumen inicial de la mezcla reaccionante
 ε_A - factor de expansión

El factor de expansión ε_A se define como el cambio de volumen que sufre un sistema con respecto al volumen inicial:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta V}{V_o} \quad \dots 11)$$

que para presiones bajas, en las que el factor de compresibilidad es cercano a uno, puede ponerse en función del número de moles iniciales y moles finales de la reacción:

$$\varepsilon_A = \frac{N_{X_A=1} - N_{X_A=0}}{N_{X_A=0}} \quad \dots 12)$$

donde: $N_{X_A=1}$ – *numero de moles cuando la conversión es de 100%*

$N_{X_A=0}$ – *numero de moles cuando la conversión es de 0%*

A manera de ejemplo se presentan los siguientes casos:

Calcule el factor de expansión, e interprete el resultado si se tienen las siguientes reacciones en fase gaseosa:

1.- $A \rightarrow R + S$, $\varepsilon_A = \frac{2-1}{1} = 1$, el volumen del sistema se duplica (100%)

2.- $2A \rightarrow R$, $\varepsilon_A = \frac{1-2}{2} = -0.5$, el volumen del sistema se reduce a la mitad (50%)

3.- $A \rightarrow R + S$, con 20 % mol de inertes inicialmente con A.

Modificando la estequiometría para incluir al 20 % de inertes:

$0.2In + 0.8A \rightarrow 0.2In + 0.8R + 0.8S$, $\varepsilon_A = \frac{1.8-1}{1} = 0.8$, el volumen del sistema aumenta en 80%

4.- En una reacción en fase líquida, donde el o los reactivos se encuentran en bajas concentraciones se asume un factor de expansión de cero.

Si se trata de una reacción irreversible, elemental, simple en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante

$$(-r_A) = k[A]^n \quad \dots 13)$$

donde: **k** - constante específica de velocidad
[A] - concentración del reactivo limitante
n - orden global de la reacción

si se asume que la reacción sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(E / RT), \quad \dots 14)$$

donde: k - constante específica de velocidad
 $[A]$ - concentración del reactivo limitante
 A - factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius
 E - energía de activación en la ecuación de Arrhenius
 R - constante universal de los gases
 T - temperatura absoluta

Es importante considerar las siguientes relaciones para la obtención de la ecuación de diseño del reactor intermitente:

$$\text{concentración molar: } [A] = \frac{N_A}{V}, \quad \dots 15)$$

Sustituyendo las ecuaciones 6) y 10) en 15) se tiene: $[A] = \frac{[A]_0 (1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \dots 16)$

Sustituyendo las ecuaciones 10), 13), 14), y 16) en el balance de materia de la ecuación 8) se tiene:

$$Ae^{-\frac{E}{RT}} [A]_0^n \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)^n V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) dt = N_{A0} dX_A \quad \dots 17)$$

con lo que, expresada como ecuación diferencial, la ecuación de diseño queda de la manera siguiente :

$$f'(t, X_A) = \frac{dX_A}{dt} = \frac{[A]_0^{n-1} (1 - X_A)^n A \exp(-E/RT)}{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}} \quad \dots 18)$$

donde :

$[A]_0$ - concentración inicial de reactivo limitante
 $[A]$ - concentración de reactivo limitante a cualquier tiempo

Si, por otra parte, la reacción es isotérmica la constante específica de velocidad permanece sin cambio y la ecuación 18) queda como sigue:

$$f'(t, X_A) = \frac{dX_A}{dt} = \frac{[A]_0^{n-1} (1 - X_A)^n k}{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}} \quad \dots 19)$$

La ecuación anterior permite encontrar la relación entre la conversión y el tiempo de reacción a una temperatura dada.

Cabe mencionar que el criterio para seleccionar la variable independiente varía en función del tipo de variable y de si la solución de la ecuación diferencial se comporta en forma estable. Normalmente la variable independiente más adecuada es la conversión ya que se conoce su valor inicial, su valor final máximo y su trayectoria. En segundo lugar el tiempo de reacción es también conveniente debido a que se conoce su valor inicial y su trayectoria. Finalmente sería poco práctico seleccionar la temperatura, como variable independiente, ya que, aunque se conozca su valor inicial, su trayectoria y su valor final se desconocen. De cualquier manera, en caso de que una variable, que se haya seleccionado

como independiente, resulte inconveniente es preferible cambiar de variable. Puede verse que en la ecuación 19 el tiempo de reacción es la variable independiente, lo cual se prefiere cuando la reacción es muy rápida. Si por el contrario la reacción fuera muy lenta convendría utilizar la conversión y en la ecuación 19 habría que tomar recíprocos en ambos miembros:

$$f'(X_A, t) = \frac{dt}{dX_A} = \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{[A]_0^{n-1} (1 - X_A)^n k} \dots 20)$$

La ecuación diferencial resultante es de variables separables y puede integrarse. El método de integración varía dependiendo del orden de reacción.

$$\int_0^t dt = t = \frac{1}{k[A]_0^{n-1}} \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1} dX_A}{(1 - X_A)^n} \dots 21)$$

Los casos más comunes son para órdenes cero uno y dos (el subíndice de la constante específica de velocidad está en relación al orden). Suponiendo que la conversión inicial es cero:

Orden de reacción n	Factor de expansión ε_A	Ecuación integrada
n = 0	$\varepsilon_A = 0$	$t = \frac{[A]_0 X_A}{k_0} \dots 22)$
n = 0	$\varepsilon_A \neq 0$	$t = \frac{[A]_0}{k_0 \varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) \dots 23)$
n = 1	ε_A	$t = -\frac{1}{k_1} \ln(1 - X_A) \dots 24)$
n = 2	ε_A	$t = \frac{1}{k_2 [A]_0} \left[(1 + \varepsilon_A) \frac{X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) \right] \dots 25)$

Sin embargo puede utilizarse el método de Runge-Kutta de cuarto orden, en su versión clásica, por ser más directo. Dependiendo del tipo de reacción y de las condiciones del proceso, la ecuación diferencial puede resultar inestable, para la variable independiente y el tamaño de paso seleccionados. Esto causa que los resultados sean incongruentes o que no se llegue a una solución. Para evitar esta situación puede seleccionarse un tamaño de paso más pequeño, cambiar de variable independiente (y de ecuación diferencial) o de método numérico. De cualquier manera el proceso debe realizarse paso a paso para observar la lógica de los resultados.

Cualquiera que sea la ecuación que se utilice, se trata de obtener lo que se conoce como perfil tiempo de reacción vs. conversión, ya sea en forma tabular o en forma gráfica.

En la solución de la ecuación de diseño están incluidos los casos de volumen constante y volumen variable ya que esto depende del valor del factor de expansión.

1.2.1.2. Reacciones múltiples

Las reacciones múltiples son aquellas en las que los reactivos pueden generar productos ya sea en serie o en paralelo, como en los siguientes ejemplos:

Reacción en serie: $A \rightarrow R_{deseado} \rightarrow S$

Reacción en paralelo: $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R_{deseado} \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$

Los productos que se forman lo hacen en proporciones que dependen de las características de la cinética de la reacción y de las condiciones de la reacción. Si se tiene preferencia por alguno de los productos debe favorecerse su obtención a través de la selección adecuada de las variables que afectan la selectividad como lo es la temperatura. Una forma cualitativa de analizar el perfil de temperatura, para favorecer alguno de los productos, es a través de la relación de velocidades de reacción.

Si se tiene la reacción en paralelo $A \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} R_{deseado} \\ \xrightarrow{k_2} S \end{array} \right\}$ la relación de velocidades de reacción está dada por: $\frac{(-r_1)}{(-r_2)} = \frac{k_1[A]^n}{k_2[A]^n}$

Sin embargo, independientemente de la temperatura que se seleccione, siempre se obtendrá el producto no deseado en alguna proporción. Una medida de la proporción entre el producto deseado y el no deseado es la selectividad que se define como el cociente de la cantidad del producto deseado entre la del no deseado.

$$S = \frac{\text{Cantidad de producto deseado}}{\text{Cantidad de producto no deseado}} \quad \dots 26)$$

Al tenerse más de una reacción cada una de ellas tendrá su propia conversión de manera que deben considerarse las correspondientes ecuaciones de diseño.

Así, por ejemplo si se trata de una reacción en paralelo de la forma $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$, la formación del producto R será a partir de cierta cantidad de A mientras que la formación del producto S será a partir de una cantidad adicional de A, de manera que se deben considerar las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} para las reacciones correspondientes y habrá dos balances de materia:

$$\text{Balance de materia 1: } (-r_A)_1 V dt = N_{A0} dX_{A_1} \quad \dots 27)$$

$$\text{Balance de materia 2: } (-r_A)_2 V dt = N_{A0} dX_{A_2} \quad \dots 28)$$

En estas condiciones no es posible seleccionar como variable independiente la conversión ya que se trata de dos conversiones y si se fija una de ellas la otra se desconoce. Es más conveniente ahora seleccionar el tiempo de reacción debido a que es común para ambas reacciones y las ecuaciones diferenciales quedan expresadas como:

$$f'(t, X_{A_1}) = \frac{dX_{A_1}}{dt} = \frac{N_{A_0}}{(-r_A)_1 V} \quad \dots 29)$$

$$f'(t, X_{A_2}) = \frac{dX_{A_2}}{dt} = \frac{N_{A_0}}{(-r_A)_2 V} \quad \dots 30)$$

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las siguientes ecuaciones, que en este caso son aplicables a cada una de las ecuaciones diferenciales:

$$(X_{A_1})_{i+1} = (X_{A_1})_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4] \dots 31),$$

donde: $(X_{A_1})_i$ – conversión 1 al inicio del intervalo

$(X_{A_1})_{i+1}$ – conversión 1 al final del intervalo

k_1, k_2, k_3, k_4 – estimaciones del cambio de conversión 1 en diferentes lugares del intervalo

$$(X_{A_2})_{i+1} = (X_{A_2})_i + \frac{1}{6} [m_1 + 2(m_2 + m_3) + m_4] \dots 32),$$

donde: $(X_{A_2})_i$ – conversión 2 al inicio del intervalo

$(X_{A_2})_{i+1}$ – conversión 2 al final del intervalo

m_1, m_2, m_3, m_4 – estimaciones del cambio de conversión en diferentes lugares del intervalo

Los parámetros k_1, k_2, k_3 y k_4 son estimadores de X_{A_1} , mientras que m_1, m_2, m_3 y m_4 son estimadores de X_{A_2} .

Los términos $\frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4]$, y $\frac{1}{6} [m_1 + 2(m_2 + m_3) + m_4]$ en las ecuaciones diferenciales anteriores son en realidad ΔX_{A_1} y ΔX_{A_2} respectivamente.

Por otra parte los parámetros k y m se evalúan de acuerdo a las ecuaciones:

$$k_1 = \Delta X_{A_1} f'_1 \left[(X_{A_1})_i, t_i \right] \dots 33)$$

$$k_2 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, \quad t_i + \frac{k_1}{2} \right] \dots 34)$$

$$k_3 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, \quad t_i + \frac{k_2}{2} \right] \dots 35)$$

$$k_4 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \Delta X_{A_1}, \quad t_i + k_3 \right] \dots 36)$$

$$m_1 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i, \quad t_i \right] \dots 37)$$

$$m_2 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, \quad t_i + \frac{m_1}{2} \right] \dots 38)$$

$$m_3 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, \quad t_i + \frac{m_2}{2} \right] \dots 39)$$

$$m_4 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \Delta X_{A_2}, \quad t_i + m_3 \right] \dots 40)$$

El procedimiento de solución consiste en obtener las conversiones de las reacciones 1 y 2, resolviendo las ecuaciones diferenciales 19 y 20 para una temperatura dada y estableciendo un tamaño de paso para el tiempo de reacción. Los resultados se presentan ya sea en forma tabular o gráfica.

Tiempo de reacción	Conversión 1	Conversión 2
t_i	$(X_{A_1})_i$	$(X_{A_2})_i$
t_{i+1}	$(X_{A_1})_{i+1}$	$(X_{A_2})_{i+1}$

1.2.2. Solución de problemas

ENUNCIADO

A un reactor intermitente se cargan inicialmente 500 lb de mezcla reaccionante cuya fracción masa inicial de reactivo limitante (A) es de 0.156 y cuya concentración inicial es de 140.4 g A/lit. El proceso se mantiene a una temperatura constante de 340 °C durante todo el tiempo. La reacción es en fase líquida y sigue una cinética de primer orden. Suponiendo que aplica la ley de Arrhenius, la energía de activación es de 44500 cal/gmol y el factor de frecuencia es de $1.94 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$. El peso molecular del reactivo limitante es de 60.015 y la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante permanece constante con un valor de 0.6 Btu/lb ° F. Elabore el perfil de conversión en función del tiempo de reac-

ción, en forma tabular y en forma gráfica, iniciando con una conversión de 0 y finalizando con una conversión de 0.95.

PLANTEAMIENTO

Como la reacción es en fase líquida el factor de expansión es cero: $\varepsilon_A = 0$

Debido a que la reacción es de primer orden y, en el enunciado se cumplen los requerimientos establecidos, puede utilizarse la ecuación 20), quedando simplificada a:

$$f'(X_A, t) = \frac{dt}{dX_A} = \frac{1}{(1 - X_A)k} \quad \dots 41)$$

La ecuación diferencial anterior es de variables separables y puede integrarse fácilmente, que de acuerdo a la ecuación 24) resulta:

$$t = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) \quad \dots 24)$$

La ecuación anterior puede utilizarse para calcular el tiempo de reacción necesario para alcanzar una conversión dada o para obtener el perfil de tiempo de reacción vs. conversión.

$$\text{Sustituyendo valores: } k = 1.94 \times 10^{15} e^{-\frac{44500}{1.987(340+273.16)}} = 0.2662$$

y estableciendo tamaños de paso de 0.1 para la conversión, el perfil de tiempo de reacción vs. conversión queda de la siguiente manera:

TEMPERATURA CONSTANTE = 340 ° C

CONVERSIÓN (X_A)	TIEMPO (t, min)
0.0	0.00
0.1	0.40
0.2	0.84
0.3	1.34
0.4	1.92
0.5	2.60
0.6	3.44
0.7	4.52
0.8	6.05
0.9	8.65
1.0	∞

Al final del capítulo se encuentra una serie de ejercicios suplementarios relacionados con este tema.

1.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos

Cuando la reacción involucra algún cambio de temperatura se hace necesario utilizar, además del balance de materia, el balance de calor con el fin de obtener la relación entre el tiempo de reacción, la conversión y la temperatura.

En algunas reacciones es conveniente permitir el cambio natural de temperatura causado por el propio calor de reacción, sin necesidad de suministrar calor del exterior. Es así que se tienen reacciones adiabáticas y reacciones en las que, a través de un suministro o una disipación de calor externa, la temperatura cambia.

1.3.1. Ecuaciones de diseño

Debido a que en el reactor intermitente no se alimentan reactivos ni se descargan productos el balance de calor no incluye estos términos, de manera que la ecuación 2 queda como sigue.

$$\text{Balance de calor: } 0 = \left\{ \begin{array}{c} \text{calor} \\ \text{acumulado} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{c} \text{calor transferido} \\ \text{con los alrededores} \end{array} \right\} \dots 42)$$

El signo (+) se utiliza cuando se disipa calor y el signo (-) cuando se alimenta.

El calor acumulado contempla tanto la acumulación debida al cambio de temperatura, que es un concepto termo físico de cambio de capacidad calorífica, como la acumulación de calor debida al cambio de composición, que es un concepto termo químico que involucra el calor de reacción. Es menos complicado utilizar masa en los balances en lugar de moles debido a su invariabilidad.

$$\text{Calor acumulado} = m_t cp dT + m \Delta H_R dX_A \dots 43)$$

donde : m_t - masa total de mezcla reaccionante
 cp - capacidad calorífica de la mezcla reaccionante
 m - masa inicial de reactivo limitante
 ΔH_R - calor de reacción

Por otra parte el calor transferido con los alrededores está dado por:

$$\text{Calor transferido con los alrededores} = U S (T_s - T) dt \dots 44)$$

donde : S - superficie de transferencia de calor
 T - temperatura del sistema reaccionante
 T_s - temperatura en los alrededores
 U - coeficiente global de transferencia de calor

Sustituyendo las expresiones correspondientes de las ecuaciones 35 y 36 en la ecuación 34, se tiene:

$$\text{Balance de calor: } 0 = m_t cp dT + m \Delta H_R dX_A - U S (T_S - T) dt \dots 45)$$

El signo, en el último término, corresponde en forma natural al gradiente de temperaturas entre los alrededores y el sistema reaccionante.

La solución de la ecuación 37 permite obtener la relación entre la conversión, la temperatura y el tiempo de reacción. Esto se conoce como perfil de conversión y temperatura en función del tiempo de reacción. Dicha solución se obtiene en forma simultánea con el balance de materia:

$$\text{Balance de materia: } (-r_A) V dt = m dX_A \dots 46)$$

Ambas ecuaciones diferenciales pueden resolverse utilizando métodos numéricos. Dependiendo de la variable que se seleccione como variable independiente la ecuación resultante podrá ser más fácil de resolver. Es deseable que se tenga, además de un valor inicial de la variable seleccionada, una idea de hacia donde se mueve dicha variable en el curso del proceso, además de conocerse también su valor final. De acuerdo a lo anterior la primera opción es seleccionar la conversión como variable independiente, y la segunda opción el tiempo de reacción.

Puede resultar más conveniente resolver el balance de calor primeramente ya que dicha ecuación es de una variable dependiente y de una variable independiente (si es que se selecciona la conversión como variable independiente).

El caso considerado, en el presente trabajo, es el de una reacción irreversible elemental con reactivos en proporciones equimoleculares y sin exceso de alguno de ellos. Sin embargo puede manejarse la ecuación diferencial para otros casos tales como reacciones reversibles, no elementales o con algún reactivo en exceso.

Para obtener la ecuación diferencial a resolver, de una variable dependiente y de una variable independiente, se divide el balance de calor, de la ecuación 37, entre dX_A y se despeja el cociente:

$$f'(X_A, T) = \frac{U S (T_S - T)}{m_t cp} \frac{dt}{dX_A} - \frac{m \Delta H_R}{m_t cp} \dots 47)$$

y si se considera la siguiente relacion: $w_0 = \frac{m}{m_t}, \dots 48)$

donde : w_0 - fracción masa de reactivo limitante inicial

Haciendo las mismas consideraciones que para el caso isotérmico, en cuanto a la definición de concentración molar, la ecuación empírica de velocidad, la aplicabilidad de la expresión de Arrhenius, y la variación lineal de volumen, se tiene la ecuación de diseño para un reactor homogéneo ideal en el que se lleva a cabo una reacción irreversible, elemental, simple, en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante. Con lo anterior la ecuación de diseño queda como sigue:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{U S (T_S - T)(1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{m_t cp(1 - X_A)^n [A]_0^{n-1} A \exp(-E/RT)} - \frac{w_0 \Delta H_R}{cp} \dots 49)$$

Al resolver la ecuación anterior se obtiene la relación entre la conversión y la temperatura, quedando pendiente el cálculo del tiempo de reacción. Éste se determina utilizando los resultados obtenidos y ya sea el balance de materia o el balance de calor, expresados como diferencias finitas. Las diferencias finitas son en realidad gradientes en lugar de diferenciales.

Al utilizar gradientes es necesario tomar el promedio de aquellas variables que sufren cambio en el intervalo considerado, tales como la temperatura, la capacidad calorífica, el calor de reacción, o el coeficiente de transferencia de calor. Es más simple usar el balance de calor, que se expresa de la forma:

$$\text{del balance de calor: } 0 = m_t \overline{cp} \Delta T + m \overline{\Delta H_R} \Delta X_A - \overline{U} S (T_S - \overline{T}) \Delta t \dots 50)$$

1.3.1.1. Reactores adiabáticos una reacción

Un proceso es adiabático cuando no existe transferencia de calor entre el sistema y los alrededores. En estas condiciones el primer término de la ecuación 37 se hace cero quedando:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = - \frac{w_0 \Delta H_R}{cp} \dots 51)$$

En el caso general esta es una ecuación diferencial que se debe resolver como tal ya que la capacidad calorífica puede depender tanto de la temperatura como de la conversión. En una situación en que estos parámetros sean constantes la ecuación se integra fácilmente. Cualquiera que sea el caso, la solución de esta ecuación permite obtener la relación entre la temperatura y la conversión. El tiempo de reacción se obtiene a partir del balance de materia, expresado en forma de diferencias finitas, y con los resultados obtenidos de la solución de la ecuación 43.

$$\text{del balance de materia: } \Delta t = t_{i+1} - t_i = \frac{m \Delta X_A}{(-r_A)V} \dots 52)$$

Generalmente los resultados se presentan en forma de tabla:

Tiempo de reacción (t)	Conversión (X _A)	Temperatura (T)
t _i	X _{Ai}	T _i
t _{i+1}	X _{Ai+1}	T _{i+1}

o en forma gráfica (vea figura 3).

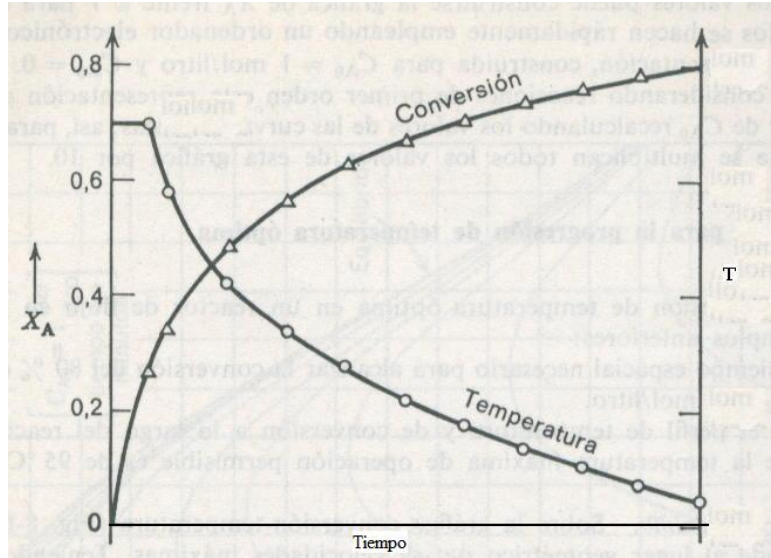


Figura 3

Perfiles de conversión y temperatura en función del tiempo de reacción

1.3.1.2. Reactores adiabáticos múltiples reacciones

Sí, por ejemplo se trata de una reacción en paralelo de la forma $A \begin{cases} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{cases}$, la formación del producto R será a partir de cierta cantidad de A mientras que la formación del producto S será a partir de una cantidad adicional de A, de manera que se deben considerar las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} para las reacciones correspondientes y habrá dos balances de materia:

$$\text{Balance de materia 1: } (-r_A)_1 V dt = m dX_{A_1} \quad \dots 53)$$

$$\text{Balance de materia 2: } (-r_A)_2 V dt = m dX_{A_2} \quad \dots 54)$$

En estas condiciones no es posible seleccionar como variable independiente la conversión ya que se trata de dos conversiones y si se fija una de ellas la otra se desconoce. Es más conveniente ahora seleccionar el tiempo de reacción debido a que es común para ambas reacciones y las ecuaciones diferenciales quedan expresadas como:

$$f'(t, X_{A_1}) = \frac{dX_{A_1}}{dt} = \frac{m}{(-r_A)_1 V} \quad \dots 55)$$

$$f'(t, X_{A_2}) = \frac{dX_{A_2}}{dt} = \frac{m}{(-r_A)_2 V} \quad \dots 56)$$

Considerando que el tiempo de reacción se fijará como tamaños de paso las ecuaciones anteriores contienen tres incógnitas: las conversiones 1 y 2 y la temperatura.

Se requiere adicionalmente el balance de calor como ecuación auxiliar, expresado como diferencias finitas, adaptado para incluir las características de ambas reacciones, y en este

caso despreciando el término de transferencia de calor ya que se trata de una operación adiabática:

$$m_t \overline{cp} \Delta T + m \left(\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2} \right) = 0 \quad \dots 57)$$

El procedimiento general de solución de las tres ecuaciones anteriores consiste en obtener las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} a partir de las ecuaciones diferenciales 47 y 48 usando las condiciones iniciales y alguno de los métodos numéricos como el de Runge-Kutta.

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las ecuaciones referidas en el apartado 1.2.1.2, que son aplicables a cada una de las ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones son de la 31 a la 40.

La temperatura, al final del incremento, se obtiene usando la ecuación 49, en la que despejando ΔT :

$$\Delta T = T_{i+1} - T_i = - \frac{m \left(\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2} \right)}{m_t \overline{cp}} \quad \dots 58)$$

Después de resolver las ecuaciones los resultados se presentan en forma tabular o gráfica.

Tiempo de reacción	Temperatura	Conversión 1	Conversión 2
	T_i	$(X_{A_1})_i$	$(X_{A_2})_i$
t_i			
	T_{i+1}	$(X_{A_1})_{i+1}$	$(X_{A_2})_{i+1}$
t_{i+1}			

1.3.1.3. Reactores no adiabáticos una reacción

En el caso en el que exista transferencia de calor con los alrededores se aplica la ecuación 49, con las consideraciones que se hicieron previamente a manera de ejemplo (reactor homogéneo ideal en el que se lleva a cabo una reacción irreversible, elemental, simple, en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante, si se asume que la reacción sigue la ecuación de Arrhenius y que la variación de volumen es lineal, con respecto a la conversión).

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{U S (T_S - T) (1 + \varepsilon_A X_A)^{n-1}}{m_t \overline{cp} (1 - X_A)^n [A]_0^{n-1} A \exp(-E / RT)} - \frac{w_0 \Delta H_R}{\overline{cp}} \quad \dots 49)$$

Esta ecuación es una ecuación diferencial de una variable dependiente (temperatura) y una independiente (tiempo de reacción). Como ya se mencionó anteriormente, en general se selecciona la conversión como variable independiente, a menos que cause problemas en la solución de la ecuación. Cualquiera que sea el caso, la solución de esta ecuación permite obtener la relación entre la temperatura y la conversión.

El método numérico utilizado en el presente trabajo, para resolver la ecuación diferencial, es el de Runge-Kutta orden 4, en su versión clásica. En dicho método es necesario calcular el valor de cuatro parámetros k , que pueden interpretarse como una estimación del valor de la variable dependiente alrededor del intervalo. Estos parámetros se calculan por medio de la ecuación diferencial, evaluada en distintos lugares del intervalo.

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las siguientes ecuaciones, que en este caso permite obtener la temperatura al final del intervalo:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4] \dots 59),$$

que en realidad puede escribirse como: $T_{i+1} = T_i + \Delta T \dots 60)$

$$k_1 = \Delta X_A f'(X_{Ai}, T_i) \dots 53)$$

$$k_2 = \Delta X_A f'\left(X_{Ai} + \frac{\Delta X_A}{2}, T_i + \frac{k_1}{2}\right) \dots 61)$$

$$k_3 = \Delta X_A f'\left(X_{Ai} + \frac{\Delta X_A}{2}, T_i + \frac{k_2}{2}\right) \dots 62)$$

$$k_4 = \Delta X_A f'(X_{Ai} + \Delta X_A, T_i + k_3) \dots 63)$$

donde: T_i – temperatura al inicio del intervalo

T_{i+1} – temperatura al final del intervalo

k_1, k_2, k_3, k_4 – estimaciones del cambio de temperatura en diferentes lugares del intervalo

Para obtener el tiempo de reacción correspondiente es necesario utilizar ya sea el balance de materia o el balance de calor, como ecuación de diferencias finitas. Debe tomarse en cuenta que en una ecuación de diferencias finitas algunos de los parámetros cambian en el intervalo considerado, por lo que debe utilizarse el valor promedio, como podría ser el caso de la capacidad calorífica, el calor de reacción, el coeficiente global de transferencia de calor y la temperatura de la mezcla reaccionante.

Despejando Δt del balance de calor de la ecuación 42

$$\Delta t = t_{i+1} - t_i = \frac{m_t \overline{cp} \Delta T + m \overline{\Delta H_R} \Delta X_A}{\overline{U} S (T_S - \overline{T})} \dots 64)$$

Una vez resuelta la ecuación diferencial y la ecuación auxiliar, generalmente los resultados se presentan en forma de tabla o en forma gráfica:

Tiempo de reacción (t)	Conversión (X_A)	Temperatura (T)
t_i	X_{Ai}	T_i
t_{i+1}	X_{Ai+1}	T_{i+1}

1.3.1.4. Reactores no adiabáticos múltiples reacciones

Al igual que para el caso del reactor adiabático del apartado 1.3.1.2, por ejemplo si se trata de una reacción en paralelo de la forma $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$, se deben considerar las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} para las reacciones correspondientes y habrá dos balances de materia:

$$\text{Balance de materia 1: } (-r_A)_1 V dt = m dX_{A_1} \quad \dots 65)$$

$$\text{Balance de materia 2: } (-r_A)_2 V dt = m dX_{A_2} \quad \dots 66)$$

Igualmente aplican las ecuaciones diferenciales:

$$f_1'(t, X_{A_1}) = \frac{dX_{A_1}}{dt} = \frac{m}{(-r_A)_1 V} \quad \dots 67)$$

$$f_2'(t, X_{A_2}) = \frac{dX_{A_2}}{dt} = \frac{m}{(-r_A)_2 V} \quad \dots 68)$$

Considerando que el tiempo de reacción se fijará como tamaños de paso las ecuaciones anteriores contienen tres incógnitas: las conversiones 1 y 2 y la temperatura.

El procedimiento general de solución consiste en obtener las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} a partir de las ecuaciones diferenciales 67 y 68 usando las condiciones iniciales y alguno de los métodos numéricos como el de Runge-Kutta.

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las ecuaciones referidas en el apartado 1.2.1.2, que son aplicables a cada una de las ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones son de la 31 a la 40.

Se requiere adicionalmente el balance de calor como ecuación auxiliar, expresada como diferencias finitas, adaptada para incluir las características de ambas reacciones y tomando ahora en consideración la transferencia de calor con los alrededores:

$$m_i \overline{cp} \Delta T + m (\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2}) - \overline{U} S (T_S - \overline{T}) \Delta t = 0 \quad \dots 69)$$

La temperatura, al final del incremento, se obtiene usando la ecuación anterior, que debe manejarse adecuadamente ya que la temperatura está implícita en los términos ΔT y $\overline{T}$.

$$\text{Si, para el intervalo } i: \quad \Delta T = T_{i+1} - T_i, \quad \text{y} \quad \overline{T} = \frac{T_{i+1} + T_i}{2} \quad \dots 70)$$

se sustituyen las relaciones de 63 en la ecuación 62, para despejar T_{i+1} , se tiene:

$$T_{i+1} = \frac{m_i \bar{c}_p T_i - m (\bar{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \bar{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2}) + \frac{\bar{U} S}{2} (2T_S - T_i) \Delta t}{m_i \bar{c}_p + \frac{\bar{U} S}{2} \Delta t} \quad \dots 71)$$

1.3.2. Solución de problemas

ENUNCIADO

A un reactor intermitente se cargan inicialmente 500 lb de mezcla reaccionante cuya fracción masa inicial de reactivo limitante (A) es de 0.156 y cuya concentración inicial es de 140.4 g A/lit. El proceso se mantiene a una temperatura constante de 340 °C durante todo el tiempo. La reacción es en fase líquida y sigue una cinética de primer orden. Suponiendo que aplica la ley de Arrhenius, la energía de activación es de 44500 cal/gmol y el factor de frecuencia es de $1.94 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$. El peso molecular del reactivo limitante es de 60.015 y la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante permanece constante con un valor de 0.6 Btu/lb ° F. El calor de reacción es de 15000 cal/gmol manteniéndose constante. Elabore el perfil de conversión y temperatura en función del tiempo de reacción, en forma tabular y en forma gráfica, para un reactor intermitente no adiabático, sabiendo que el coeficiente global de transferencia de calor es de $60 \frac{\text{Btu}}{\text{h ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$, la superficie de transferencia de calor es de 2 ft² y la temperatura en la superficie de transferencia es de 700 K.

PLANTEAMIENTO

Como la reacción es en fase líquida el factor de expansión es cero: $\varepsilon_A = 0$ y debido a que la reacción es de primer orden, y puesto que de acuerdo al enunciado se cumple con las consideraciones hechas, puede usarse la ecuación 49 la que queda simplificada a:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{U S (T_S - T)}{m_i \bar{c}_p (1 - X_A)^n} - \frac{w_0 \Delta H_R}{\bar{c}_p} \quad \dots 72)$$

Es recomendable, al sustituir los valores, comprobar la congruencia de unidades en forma simultánea con la sustitución de manera que se introduzcan los factores de conversión necesarios, como se muestra a continuación:

Sustituyendo valores en la ecuación 65, y dejando T y X_A como variables:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{60(2)(700 - T)}{(500)(0.6)(1 - X_A) (1.94 \times 10^{15}) \exp(-44500 / 1.987 T)(60)} - \frac{0.156(15000)}{60.015(0.6)}$$

Congruencia de unidades:

$$\frac{\frac{Btu}{h \text{ ft}^2 \text{ } ^\circ F} \text{ ft}^2 K}{lb_{tot} \frac{Btu}{lb_{tot} \text{ } ^\circ F} \frac{1}{\min} \frac{\min}{h}} - \frac{\frac{g A}{g_{tot}} \frac{cal}{gmol}}{\frac{g}{gmol} \frac{cal}{g_{tot} K}}$$

La ecuación diferencial queda reducida a:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{3.46 \times 10^{-18} (70 - T)}{(1 - X_A) \exp(-22395.57 / T)} - 64.98 \quad \dots 73)$$

Aplicando el método de Runge-Kutta deben evaluarse los correctores k's de la temperatura en diferentes lugares de un intervalo seleccionado, como tamaño de paso para la variable independiente. Seleccionando tentativamente un gradiente $\Delta X_A = 0.1$ para la conversión se procede a ordenar los cálculos por cada tamaño de paso.

1.- Primer incremento:

Condiciones iniciales: $t_o = 0, \quad X_{Ao} = 0, \quad T_o = 340 + 273.16 = 613.16 \text{ K}$

2.- Cálculo de k_1 . Corresponde a la evaluación de la ecuación diferencial a las condiciones iniciales de conversión y temperatura, para lo que se usa la ecuación 53:

$$k_1 = \Delta X_A f'(X_{Ao}, T_o) = 0.1 f'(0, 613.16) = 0.1 \left[\frac{3.46 \times 10^{-18} (700 - 613.16)}{(1 - 0) \exp(-22395.57 / 613.16)} - 64.98 \right] = -6.28$$

3.- Cálculo de k_2 . Corresponde a la evaluación de la ecuación diferencial en los alrededores de las condiciones iniciales, para lo que se usa la ecuación 54. Se recomienda hacer cálculos previos de estos alrededores.

Preparativos para k_2 : $\left(X_{Ao} + \frac{\Delta X_A}{2} \right) = 0 + \frac{0.1}{2} = 0.05, \quad \left(T_o + \frac{k_1}{2} \right) = 613.16 + \frac{-6.28}{2} = 610.02 \text{ K}$

$$k_2 = 0.1 f'(0.05, 610.02) = 0.1 \left[\frac{3.46 \times 10^{-18} (700 - 610.02)}{(1 - 0.05) \exp(-22395.57 / 610.02)} - 64.98 \right] = -6.21$$

4.- Cálculo de k_3 . Corresponde a la evaluación de la ecuación diferencial en los alrededores de las condiciones iniciales, para lo que se usa la ecuación 55. Se recomienda hacer cálculos previos de estos alrededores.

Preparativos para k_3 : $\left(X_{Ao} + \frac{\Delta X_A}{2} \right) = 0 + \frac{0.1}{2} = 0.05, \quad \left(T_o + \frac{k_2}{2} \right) = 613.16 + \frac{-6.21}{2} = 610.06 \text{ K}$

$$k_3 = 0.1 f'(0.05, 610.06) = 0.1 \left[\frac{3.46 \times 10^{-18} (700 - 610.06)}{(1 - 0.05) \exp(-22395.57 / 610.06)} - 64.98 \right] = -6.21$$

- 5.- Cálculo de k_4 . Corresponde a la evaluación de la ecuación diferencial en los alrededores de las condiciones iniciales, para lo que se usa la ecuación 56. Se recomienda hacer cálculos previos de estos alrededores.

Preparativos para k_4 : $(X_{A0} + \Delta X_A) = 0 + 0.1 = 0.1$, $(T_o + k_3) = 613.16 + -6.21 = 606.95 \text{ K}$

$$k_4 = 0.1 f'(0.1, 606.95) = 0.1 \left[\frac{3.46 \times 10^{-18} (700 - 606.95)}{(1 - 0.1) \exp(-22395.57 / 606.95)} - 64.98 \right] = -6.12$$

- 6- Una vez teniendo los cuatro parámetros k de Runge-Kutta se procede a calcular la temperatura al final del incremento usando la ecuación 59:

$$T_1 = T_o + \frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4] = 613.16 - \frac{1}{6} [6.28 + 2(6.21 + 6.21) + 6.12] = 606.95 \text{ K}$$

La cantidad entre corchetes es $\Delta T = -6.21 \text{ K}$

- 7.- Finalmente se calcula el tiempo de reacción con la ecuación 64, utilizando las diferencias finitas ΔX_A y ΔT , comprobando la congruencia de las unidades, y la temperatura promedio entre el inicio y el final del incremento:

$$\bar{T} = \frac{T_o + T_1}{2} = \frac{613.16 + 606.95}{2} = 610.06 \text{ K}, \quad \Delta t = t_{i+1} - t_i = \frac{m_i \bar{c}_p \Delta T + m \Delta \bar{H}_R \Delta X_A}{\bar{U} S (T_S - \bar{T})}$$

Sustituyendo valores y comprobando la congruencia de unidades:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = \frac{500(0.6)(-6.21)1.8 + \frac{500(0.156)(453.59)(15000)0.1}{60.015(252)}}{60(2) \frac{1}{60} (700 - 610.06)1.8} = 0.48 \text{ min}$$

unidades:

$$\frac{\text{lb}_{tot} \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_{tot} \text{ } ^\circ\text{F}} \text{K} \frac{^\circ\text{F}}{\text{K}} + \frac{\text{lb}_{tot} \frac{\text{lb}_A}{\text{lb}_{tot}} \frac{\text{g}_A}{\text{lb}_A} \frac{\text{cal}}{\text{gmol}_A}}{\frac{\text{g}_A}{\text{gmol}_A} \frac{\text{cal}}{\text{Btu}}}}{\frac{\text{Btu}}{\text{h ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}} \text{ft}^2 \frac{\text{h}}{\text{min}} \text{K} \frac{^\circ\text{F}}{\text{K}}}$$

- 8.- Una vez terminados los cálculos del primer incremento se llena el renglón correspondiente de la tabla

Tiempo de reacción (t)	Conversión (X_A)	Temperatura (T)
0.00	0.0	613.16
0.48	0.1	606.95

y se procede a repetir el procedimiento, desde el paso 1 para el segundo incremento, hasta terminar con el último incremento, que está definido por la conversión final.

1.- Segundo incremento

Condiciones iniciales: $t_1 = 0.48$, $X_{A1} = 0.1$, $T_o = 606.95 \text{ K}$

Todo este procedimiento se puede realizar en una hoja de cálculo como EXCEL, escribiendo las ecuaciones utilizadas, en los pasos anteriores, en las celdas correspondientes y siguiendo un orden adecuado.

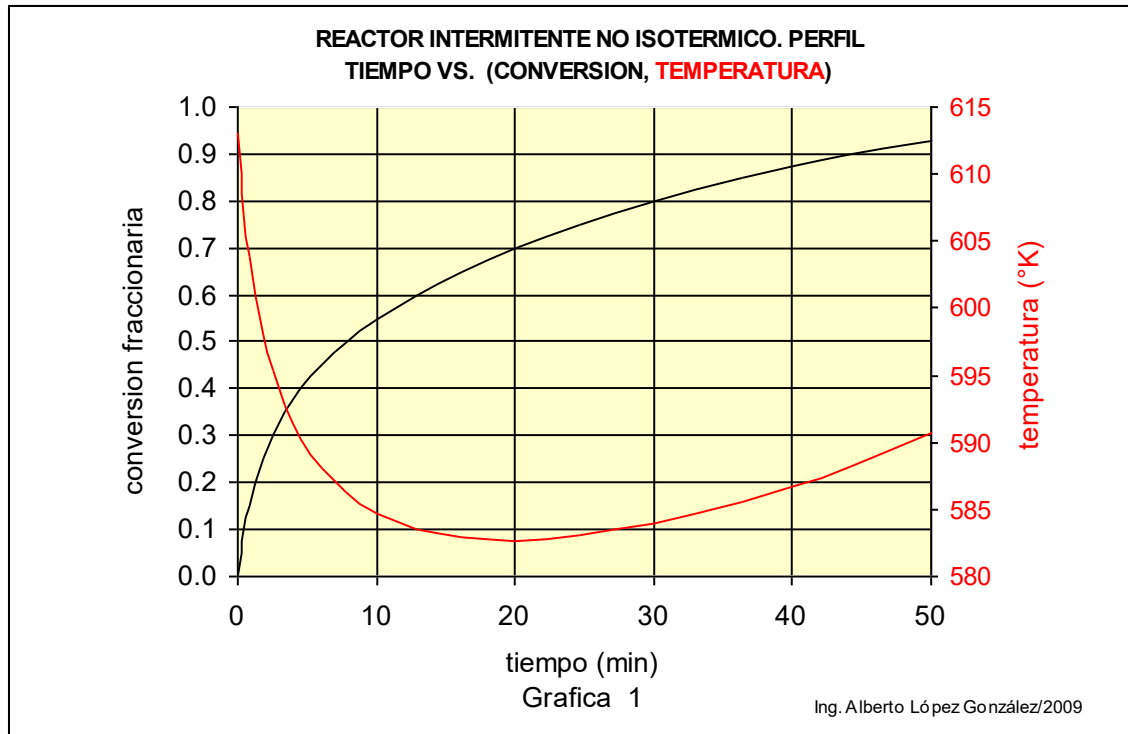
A continuación se presenta la hoja de EXCEL en la que se terminan los cálculos de este problema, presentándose los resultados en forma tabular y gráfica.

REACTOR INTERMITENTE NO ISOTÉRMICO

OPCIÓN:											
Superficie de transferencia		CONV.	TEMP. (°K)	TIEMPO	k1	k2	k3	k4	ΔT	TPROM	Δt
		XA	T	t (min)							
XAi - conv. inicial	0	0.00	613.16	0.00	-3.1403	-3.1243	-3.1244	-3.1060	-3.12	611.60	0.21
XAf - conv. final	0.95	0.05	610.04	0.21	-3.1060	-3.0849	-3.0851	-3.0608	-3.08	608.49	0.27
ΔXA - tamaño de paso	0.05	0.10	606.95	0.48	-3.0608	-3.0330	-3.0332	-3.0013	-3.03	605.44	0.34
ε - fact. expansión	0	0.15	603.92	0.83	-3.0013	-2.9647	-2.9651	-2.9232	-2.96	602.44	0.44
mt - masa total (lb)	500	0.20	600.96	1.26	-2.9232	-2.8753	-2.8759	-2.8212	-2.87	599.52	0.56
M - peso molecular	60.015	0.25	598.08	1.82	-2.8212	-2.7588	-2.7599	-2.6890	-2.76	596.70	0.71
wo - frac.masa inicial	0.156	0.30	595.32	2.54	-2.6891	-2.6086	-2.6104	-2.5195	-2.61	594.02	0.91
[A]o - conc. inicial (gmol/lt)	140.4	0.35	592.71	3.45	-2.5197	-2.4172	-2.4204	-2.3056	-2.42	591.51	1.15
n - orden global	1	0.40	590.30	4.60	-2.3059	-2.1779	-2.1829	-2.0409	-2.18	589.21	1.45
E - energía de act. (cal/gmol)	44500	0.45	588.12	6.05	-2.0414	-1.8849	-1.8928	-1.7213	-1.89	587.18	1.81
A - factor de frecuencia	1.94E+15	0.50	586.23	7.86	-1.7221	-1.5359	-1.5477	-1.3463	-1.54	585.46	2.24
To - temp inicial (°K)	613.16	0.55	584.69	10.10	-1.3475	-1.1323	-1.1492	-0.9191	-1.14	584.13	2.73
Cp - cap. cal. (BTU/lb°F)	0.6	0.60	583.56	12.83	-0.9210	-0.6793	-0.7023	-0.4457	-0.69	583.21	3.29
ΔHR - calor de reac. (cal/gmol)	15000	0.65	582.87	16.12	-0.4486	-0.1824	-0.2126	0.0703	-0.19	582.77	3.91
A - area de transf. (ft ²)	2	0.70	582.67	20.03	0.0659	0.3584	0.3193	0.6354	0.34	582.84	4.60
Ts - temp. Alrededores (°K)	700	0.75	583.02	24.63	0.6286	0.9599	0.9084	1.2815	0.94	583.49	5.39
U - coef. global (BTU/hft ² °f)	60	0.80	583.96	30.02	1.2705	1.6782	1.6042	2.1010	1.66	584.79	6.39
		0.85	585.61	36.41	2.0805	2.6727	2.5446	3.3755	2.65	586.94	7.82
C1 - constante 1	3.44E-18	0.90	588.26	44.23	3.3250	4.5075	4.1781	6.4273	4.52	590.52	10.65
C2 - constante 2	22395.57	0.95	592.78	54.88							
C3 - constante 3	64.98375	1.00									
C4 - constante 4	540										
C5 - constante 5	1754.561										
C6 - constante 6	3.6										

Ing. Alberto López González/2009

TABLA 1



Gráfica 1
Perfiles de X_A y T en función del tiempo de reacción

1.4. Cálculo de reactores heterogéneos (Catalíticos, no catalíticos y biológicos)

Una reacción es heterogénea cuando incluye más de una fase y la reacción propiamente sucede en la interfaz. La velocidad de reacción suele expresarse en medidas distintas al volumen tales como la superficie o masa de catalizador.

Los posibles sistemas heterogéneos están en funciones de las combinaciones entre los distintos estados de agregación: sólido-gas, líquido-gas, sólido-líquido. De estos casos tal vez los más difíciles de tratar son los que comprenden el estado sólido debido a que es necesario comprender la reacción y los posibles mecanismos para poder postular la ley de velocidad de reacción que gobierna al proceso.

Las reacciones que involucran sustancias sólidas muy frecuentemente son catalíticas. Un catalizador puede definirse como un agente que favorece la reacción. En general los catalizadores pueden acelerar, retardar, iniciar o finalizar una reacción y, aunque afectan directamente al rendimiento y la selectividad de la reacción, al final permanecen sin cambio.

Generalmente un catalizador modifica la velocidad de reacción promoviendo una ruta molecular distinta, que se conoce como mecanismo de reacción, cuya barrera energética es más baja, sin afectar el equilibrio termodinámico.

En estos sistemas se deben considerar otros factores, además de los necesarios en los sistemas homogéneos, como son la complejidad de la ecuación cinética y los modelos de contacto entre las fases.

Por su parte la ecuación cinética debe incluir el transporte de materia entre fases que son diferentes, en cuanto tipo y número para los distintos sistemas heterogéneos, y debe desarrollarse una ecuación de velocidad específica para cada caso.

Por otra parte, si el contacto entre las fases es ideal cada uno de los fluidos puede presentarse en flujo pistón o en mezcla completa, con lo que se pueden tener varias combinaciones de modelos de contacto. Sin embargo si una de las fases no es continua (gotas de líquido o partículas de sólido) se deben considerar sus características de macro fluido. De lo anterior resultan muchos posibles modelos de contacto entre las fases y la ecuación de diseño debe desarrollarse para el modelo específico que se tenga.

La ecuación cinética, en reacciones heterogéneas, debe incluir más de un proceso. Sin embargo la velocidad global es una combinación de procesos del mismo tipo. Si el cambio se lleva a cabo por rutas paralelas, independientes entre sí, la velocidad global será la suma de todas las velocidades individuales:

$$r_{global} = \sum_{i=1}^n r_i \quad \dots 74)$$

Si, en cambio, los distintos procesos se efectúan en etapas sucesivas todas ellas transcurren a la misma velocidad:

$$r_{global} = r_1 = r_2 = \dots = r_n \quad \dots 75)$$

Puede darse el caso, inclusive en que los diversos procesos se lleven a cabo en combinaciones serie-paralelo, lo que hace más complejo el análisis.

Al compararse o combinarse velocidades deben declararse en la misma base, es decir que tanto la velocidad de transporte como la velocidad de reacción se expresen con la misma referencia, por ejemplo superficie.

En el caso de una reacción irreversible de primer orden entre un reactivo gas y un sólido la expresión cinética que resulta es del tipo:

$$r_{global} = -\frac{1}{k_g + k_s} [A] \quad \dots 76)$$

donde: r_{global} - velocidad global de reacción
 k_g - coeficiente de transferencia de masa en la fase gas
 k_s - constante específica de velocidad
 $[A]$ - concentración de reactivo A

y la ecuación de diseño para un reactor intermitente se expresa, sustituyendo la ecuación 69 en la ecuación 9, de la siguiente forma:

$$t = -N_{Ao} \int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{dX_A}{\left(\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s} \right) [A] V} \quad \dots 77)$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

REACTOR ISOTÉRMICO

- 1.1.- Se desea operar un reactor intermitente para convertir $A \rightarrow R + S$. Se trata de una reacción líquida en la que la concentración inicial es de 1.3 gmol/l. De acuerdo a los siguientes datos cinéticos halle el tiempo de reacción necesario para que la concentración disminuya de su valor inicial a una concentración final de 0.3 mol/l

Datos de velocidad

[A] mol/l	$(-r_A)$ mol/l min
0.1	0.100
0.2	0.300
0.3	0.500
0.4	0.600
0.5	0.500
0.6	0.250
0.7	0.100
0.8	0.060
1.0	0.050
1.3	0.045
2.0	0.042

- 1.2.- Resuelva el problema anterior si la reacción es en fase gas.
- 1.3.- ¿Qué concentración se alcanzaría, para el reactor del problema 1.1, si se dejan correr 13.5 min, con los mismos datos?
- 1.4.- Se desea operar un reactor intermitente para convertir A a R. Se trata de una reacción gaseosa con estequiometría $A \rightarrow 2R$ con 20% de inertes inicialmente con A. Si la concentración inicial de A es 2.0 mol/l, halle el tiempo de reacción, para que la concentración final de A sea 0.1 mol/l. Use los mismos datos cinéticos del problema 1.1.
- 1.5.- Se desea operar un reactor batch para convertir A a R. Se trata de una reacción gaseosa con estequiometría $A \rightarrow 2R$ con 20% de inertes inicialmente con A. Si la concentración inicial de A es 1.3 mol/l y la concentración final es de 0,35 mol/l. Halle el tiempo de reacción. Use los datos cinéticos del problema 1.1.
- 1.6.- Para el problema anterior, cuando el tiempo es de 8 min, determine la concentración final de A. Utilice los datos cinéticos del problema 1.1.
- 1.7.- Encuentre la concentración inicial en un reactor intermitente si se deja transcurrir un tiempo de 18 min. La reacción es $A \rightarrow 2R$, en fase gas, alimentándose 20% de iner-

tes inicialmente con A y la concentración final es 0.4 mol/l. Use los datos cinéticos del problema 1.1

- 1.8.- Determine la concentración inicial de reactivo A para la reacción: $A \rightarrow 1.5 R$, en fase líquida, después de que se deja transcurrir 10.2 min. La concentración final del reactivo A es de 0,007 mol /l y los datos cinéticos de la reacción se dan a continuación :

Datos cinéticos

[A] mol /lt	$(-r_A)$ mol /l h
0.000	0.00
0.005	0.01
0.010	0.04
0.015	0.05
0.020	0.16
0.025	0.25
0.030	0.36
0.035	0.49
0.040	0.64
0.045	0.81
0.050	1.00

- 1.9.- Se desea diseñar un reactor intermitente para convertir 5000 mol de A a 80%, según la reacción gaseosa $A \rightarrow 2 R$, con una concentración inicial de 0.08 mol A/l, y 20% de inertes, inicialmente con A. Determine el tiempo de reacción, utilizando los datos cinéticos siguientes.

Datos cinéticos

X_A	$(-r_A)$ mol/ lt min.
0.00	3.000
0.10	2.592
0.20	2.048
0.30	1.568
0.40	1.152
0.50	0.800
0.60	0.512
0.65	0.392
0.70	0.288
0.75	0.200
0.80	0.128

- 1.10.- En un reactor intermitente se lleva a cabo la reacción irreversible, de 2° orden: $CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3CH_2OH$, con concentraciones iniciales

$[CH_3COOCH_2CH_3]_0 = 5 \text{ g/l}$ y $[NaOH]_0 = 0.1 \text{ N}$. Si se conoce la constante específica de velocidad a dos temperaturas distintas, halle el tiempo de reacción para obtener una conversión de 95 % a una temperatura de 40 °C.

$$k_1 = 23.5 \text{ l/mol min @ } 0^\circ\text{C}$$

$$k_2 = 92.4 \text{ l/mol min @ } 20^\circ\text{C}$$

- 1.11.- La reacción $4P \rightarrow P_4 + 6H_2$, irreversible de primer orden, para la descomposición térmica del fósforo, se lleva a cabo en un reactor intermitente a volumen constante, a 1 atm de presión y a una temperatura constante de 650 ° C. Si la constante ESPE- cífica de velocidad está dada por: $\log k = 12.13 + 2 \log T - \frac{18.963}{T}$, donde: $k [=] s^{-1}$

$$T [=] K$$

Halle la presión total después de 50, 100, 500 s.

- 1.12.- Para la reacción $A \rightarrow 2R$, en fase gas, alimentando 20% inertes inicialmente con A, donde la concentración inicial y final es de 1.3 y 0.3 mol/l, respectivamente. Halle el tiempo de reacción en un reactor intermitente, teniendo los siguientes datos ciné- ticos.

[A] mol / l	(-r _A) mol / l min
1.3	0.045
1.0	0.050
0.8	0.060
0.7	0.100
0.6	0.250
0.5	0.500
0.4	0.600
0.3	0.500

- 1.13.- Para la reacción irreversible de 1^{er} orden, llevada a cabo a 1 atm y 1200 °F, halle el tiempo de reacción y el volumen de un reactor intermitente a volumen constante, si se cargan al reactor 1 g mol de C_4H_8 y 10 g mol de H_2O . La conversión final es de

30% y la constante específica de velocidad está dada por : $\log k_p = 15.27 - \frac{60000}{4.576 T}$,

donde: $k_p [=] \frac{\text{gmol}}{\text{h lt atm}}$ y $T [=] ^\circ K$

REACTOR NO ISOTÉRMICO

- 1.14.- Un reactor intermitente adiabático se carga inicialmente con 500 lb de aceite aceti- lado a 340°C, el contenido de aceite acético es de 0.156 g por gramo de aceite, ha- lle los perfiles de temperatura y conversión en función del tiempo, sabiendo que la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante es de 0.6 Btu/lb °F y que el calor de reacción es de 15000 cal/g ácido.

- 1.15.- Determine el tiempo de reacción a partir de los mismos datos del problema anterior para alcanzar 90% de conversión, considerando que la reacción es de 2° orden.
- 1.16.- Determine el tiempo de reacción si el proceso es no adiabático, de primer orden y se alimenta una cantidad constante de calor equivalente a 3000 Btu/min
- 1.17.- Para la producción de aceites secantes, por la descomposición de aceite de ricino, se desea diseñar un reactor intermitente en el que se alcance una conversión de 70 %. La carga total inicial que se alimentara será de 500lb a una temperatura inicial de 340 ° C. Para este proceso se suministrará calor por medio de una resistencia eléctrica en forma de serpentín con un diámetro externo de 1ft. La potencia de entrada de la resistencia y la agitación en el reactor serán tales que la temperatura en la superficie del serpentín se mantenga constante a 700 K. El coeficiente de transferencia de calor puede tomarse de 60 Btu/ h ft² °F. ¿Que longitud tendrá el calentador para que la conversión final sea de 70% en un tiempo de 20min?
- 1.18.- Con los datos del problema anterior calcule la longitud del serpentín si para este caso se considera que el suministro de calor es constante y equivalente a 3000 Btu/min
- 1.19.- Halle los perfiles de temperatura y conversión, en función del tiempo, si para el calentamiento se usa un serpentín cuyo diámetro es de una pulgada y la longitud es de un metro. (Usar los datos del problema 1.17)
- 1.20.- En un reactor intermitente se lleva a cabo la siguiente reacción, que se describe como: $A \rightarrow R + S$, la cual es en fase líquida y de primer orden. El reactor es alimentado con una carga total de 500 lb. La concentración inicial de reactivo limitante es de 140.4 g/l y la temperatura inicial de 340° C. Tanto la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante como el calor de reacción son constantes con valores de 0.6 BTU/ lb °F y 15000 cal/mol, respectivamente. El peso molecular del reactivo A es de 60.05. Tomaremos como $U = 60 \text{ Btu/ (hft}^2\text{°F)}$, la fracción en gramos reportada para este caso será $W_o = 0.156 \text{ ga/gtot}$, el área de superficie de contacto es de $A = 1 \text{ ft}^2$ y la temperatura $T_s = 700 \text{ °K}$. Halle los perfiles de temperatura y de conversión en función del tiempo de reacción.
La ecuación que rige este proceso en función de constantes de velocidad está dada por:
- $$\ln k = 35.2 - 44500/RT$$
- donde: $k = \text{min.}^{-1}$
 $T = K$ y $R = 1.987 \text{ cal/ gmol K}$
- 1.21.- Una reacción en fase líquida irreversible de orden 2 se lleva a cabo en un reactor intermitente. Dicha reacción se representa como: $(CH_3CO)_2 + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$
 En el reactor se carga un volumen de 200 litros de fluido, el agente reaccionante tiene una concentración inicial de $2.16 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ y la densidad de la mezcla

es 1.05 g/cm^3 . La temperatura inicial es de 15°C y debido a que no existen variaciones de temperatura se considera que en el reactor se lleva a cabo un proceso isotérmico. El calor de reacción es de -50000 cal/mol , se sabe que la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante es de $0.9 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$, y que la velocidad de reacción permanece constante a lo largo de la operación teniendo un valor de $0.0806 \text{ mol/cm}^3 \text{ min}$.

- a) Explique porque a pesar que la reacción es de orden 2 su cinética también puede representarse por un orden 1
 - b) Calcule la cantidad de calor x minuto que debe disiparse en el reactor para que este alcance una conversión de sus reactivos en un 70%
- 1.22. Para la reacción del problema 3.1, un reactor intermitente opera isotérmicamente a una temperatura de 340°C . Hallar la cantidad de calor total necesaria para alcanzar el 70% de conversión.

UNIDAD II

REACTORES CONTINUOS

2.1. Tipos de reactores y su clasificación

Los reactores continuos son aquellos en los que tanto los reactivos como los productos fluyen en forma continua. No es necesario un periodo de carga, preparación y descarga para su operación, excepto cuando se presenta el arranque de los mismos. En el arranque es necesario alcanzar las condiciones de operación para su correcto funcionamiento y una vez alcanzado éste el proceso puede ser continuo sin interrupción.

Entre los reactores continuos más comunes se encuentra el de tipo tanque agitado y el de flujo pistón. Al reactor de tipo tanque agitado se le conoce comúnmente como reactor de mezcla, mientras que al reactor de flujo tapón también se le conoce como reactor tubular o flujo pistón.

De la clasificación común puede verse que el reactor de mezcla pertenece al grupo de equipos con agitación mecánica mientras que el reactor tubular pertenece al caso de equipos con agitación natural.

$$AGITACION\ MECANICA \left\{ \begin{array}{l} \text{Reactor Intermitente} \\ \text{Reactor semicontinuo} \\ \text{Reactor de Mezcla} \end{array} \right\}$$

$$AGITACION\ NATURAL \left\{ \text{Reactor Tubular} \right\}$$

2.2. Cálculo de reactores homogéneos isotérmicos

Las ecuaciones que rigen el diseño de un reactor químico, cualquiera que sea su tipo, son el balance de materia y el balance de calor. Para el caso de un reactor isotérmico es suficiente utilizar el balance de materia, y así obtener la relación que existe entre la conversión y el volumen del reactor, independientemente de si se trata de un reactor de mezcla o de un reactor tubular

Debido a que en un proceso continuo en estado estable no existe acumulación de materia este término se desprecia en los balances.

$$\text{Balance de materia: } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de } A \text{ en las} \\ \text{corrientes de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de } A \text{ en las} \\ \text{corrientes de salida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de } A \\ \text{que reacciona} \end{array} \right\} \quad \dots 78)$$

$$\text{Balance de calor: } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de salida} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{calor transferido} \\ \text{con los alrededores} \end{array} \right\} \quad \dots 79)$$

2.2.1. Ecuaciones de diseño de reactores tipo tanque agitado

Un reactor de mezcla es un equipo que consta de un recipiente agitado mecánicamente al cual se alimentan los reactivos y se descargan los productos simultáneamente. Es un proceso continuo en el que la magnitud de la conversión se da en función del volumen del reactor y el tiempo de reacción no tiene ningún significado. Lo anterior significa que, mientras se mantengan estables las condiciones de alimentación (flujo, concentración, presión y temperatura), la temperatura de la mezcla reaccionante permanecerá constante durante toda la reacción.

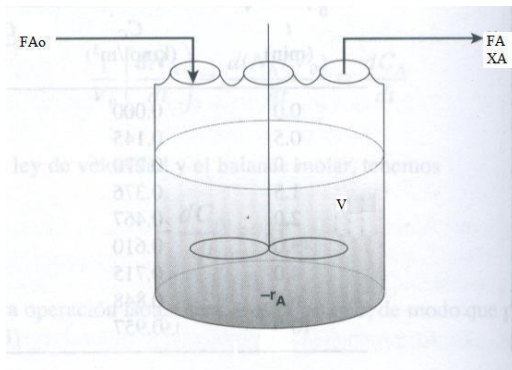


Figura 4
Reactor de mezcla

Si en un tanque dado la agitación es perfecta se dice que hay idealidad. Este es un principio que se aplica a cualquier tanque agitado y puede extenderse a los diferentes tipos de reactor químico. Aunque en la realidad los reactores se alejan de la idealidad las ecuaciones fundamentales de diseño los consideran como ideales. El reactor de mezcla ideal presenta la característica de que, al tener un mezclado perfecto y ser un proceso continuo, la conversión es inmediata y tanto la concentración como la temperatura y la velocidad de reacción dentro del reactor son constantes.

$$F_{Ao} = F_A + (-r_A)V \quad \dots 80)$$

donde: F_{Ao} - flujo de reactivo limitante en la alimentación
 F_A - flujo de reactivo limitante en la descarga
 $(-r_A)$ - velocidad de reacción
 V - volumen del reactor o de fluido en el reactor

Si en la definición de la conversión se utiliza flujo en lugar de número de moles:

$$F_A = F_{Ao} (1 - X_A) \quad \dots 81)$$

De manera que el balance de materia queda:

$$F_{Ao} = F_{Ao} (1 - X_A) + (-r_A)V \quad \dots 82)$$

simplificando: $(-r_A)V = F_{Ao} X_A \quad \dots 83)$

Puede verse que ésta no es una ecuación diferencial y por lo tanto su solución es más simple que para otro tipo de reactores.

La ecuación normalmente se expresa como : $\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_A}{(-r_A)} = X_A \left(\frac{1}{-r_A} \right) \quad \dots 84)$

En una representación gráfica de X_A vs $\left(\frac{1}{-r_A} \right)$, como en la figura 5, el miembro derecho de la ecuación es el área del rectángulo subtendido por la curva y no el área bajo la curva, como en el caso del reactor intermitente.

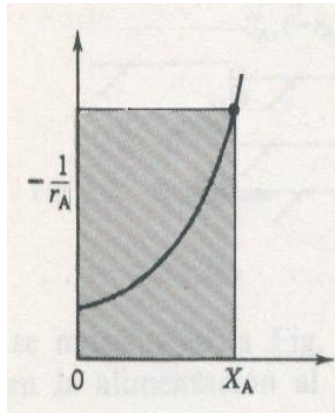


Figura 5
Representación gráfica de la ecuación 84

En un reactor de mezcla no existen cambios de conversión o temperatura dentro del sistema con lo que no se tiene un perfil en función de la variable de diseño. Es por esta razón que debe buscarse la mejor condición de operación.

2.2.1.1. Una reacción

A manera de ejemplo se puede presentar el caso de una reacción irreversible, elemental, simple en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante, se asume que la reacción sigue la ecuación de Arrhenius y que la variación de volumen es lineal, con respecto a la conversión, y se tienen las mismas relaciones que en apartado 1.2.1.1:

$$(-r_A) = k[A]^n, \quad k = A \exp(-E/RT), \quad V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \quad \dots 85)$$

que al sustituirlas en la ecuación 84 se tiene:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{[A]_0^n (1 - X_A)^n A \exp(-E/RT)} \quad \dots 86)$$

En el caso del reactor de mezcla existe una relación única entre la conversión, el flujo de alimentación, la temperatura y el volumen del reactor de manera que a un volumen dado y ciertas condiciones constantes de alimentación se tendrá una conversión fija, ya que el proceso es isotérmico.

2.2.1.2. Reacciones múltiples

Para una reacción en paralelo del tipo $A \begin{cases} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{cases}$ se tiene un balance de materia por cada una de las reacciones:

$$(-r_A)_1 V = F_{A0} X_{A1} \quad \dots 87)$$

$$(-r_A)_2 V = F_{A0} X_{A2} \quad \dots 88)$$

Bajo ciertas condiciones de alimentación, una temperatura dada y una conversión deseada, ya sea para la primera o la segunda reacción, puede calcularse el volumen correspondiente del reactor, con la ecuación. Una vez obtenido dicho volumen se utiliza la ecuación para obtener la conversión en la segunda reacción.

2.2.2. Solución de problemas

ENUNCIADO

Una reacción $A \rightarrow R + S$, en fase gas, se lleva a cabo en un reactor de mezcla, alimentándose un flujo de 1000 mol A/h con una concentración inicial de A de 1.2 mol/l. Si la conversión final es de 80 %, halle el volumen del reactor, teniendo los siguientes datos cinéticos de la reacción.

Concentración [A] mol/l	Velocidad de reacción $(-r_A)$ mol/l min
0.1	0.1000
0.2	0.3000
0.3	0.5000
0.4	0.6000
0.5	0.5000
0.6	0.2500
0.7	0.1000
0.8	0.0600

PLANTEAMIENTO

Debido a que se trata de una reacción en fase gaseosa y se tiene cambio de moles, debe calcularse el factor de expansión:

$$\varepsilon_A = \frac{\Delta V}{V_o} = \frac{\Delta N}{N_{A0}} = \frac{2-1}{1} = 1$$

Con lo que la concentración final, y dentro del reactor es: $[A] = \frac{[A]_0 (1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}$

donde sustituyendo: $[A] = \frac{1.2 (1 - 0.8)}{1 + 0.8} = 0.1333 \text{ mol/l}$

En la tabla no aparece la concentración de 0.1333 mol/l por lo que debe interpolarse u obtener el valor de la velocidad de reacción correspondiente elaborando una gráfica de $[A]$ vs $(-r_A)$, de lo cual:

$$(-r_A) = 0.17 \text{ mol/l min}$$

Sustituyendo valores en la ecuación 77: $V = \frac{F_{A0} X_A}{(-r_A)} = \frac{1000(0.8)}{0.17(60)} = 78.43 \text{ l}$

2.2.3. Ecuaciones de diseño de reactores flujo pistón

Un reactor tubular es un equipo que consta de un tubo al cual se alimentan los reactivos por un extremo y se descargan los productos por el otro extremo. No existe agitación mecánica y ésta se lleva a cabo en forma natural a causa de la turbulencia de las corrientes de entrada. Es un proceso continuo en el que la conversión se da en función de la longitud del tubo y el tiempo de reacción no tiene ningún significado. En un punto dado del reactor la conversión siempre es la misma, mientras no existan cambios en las demás condiciones.

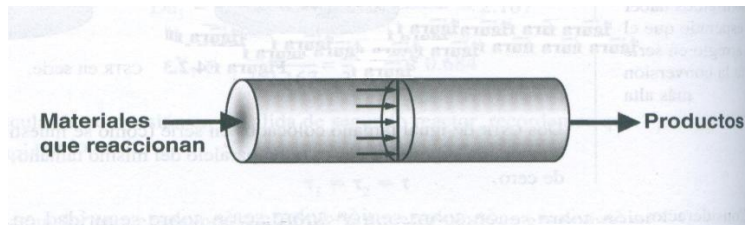


Figura 6
Reactor tubular

Para el caso del reactor tubular es suficiente utilizar el balance de materia, cuando se trata de un proceso isotérmico, y así obtener la relación que existe entre la conversión y el volumen o la longitud del reactor.

Debido a que en un proceso continuo en estado estable no existe acumulación de materia este término se desprecia en los balances.

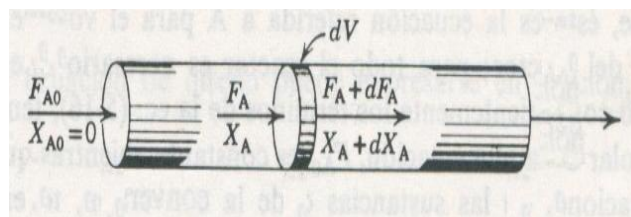


Figura 7
Flujo molar de A y conversión

Aplicando el balance de materia, seg' un la figura 7, a un elemento diferencial de volumen dV :

$$\text{Balance de materia: } \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de salida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A} \\ \text{que reacciona} \end{array} \right\} \quad \dots 89)$$

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \quad \dots 90)$$

$$\text{Por definici3n: } F_A = F_{A0} (1 - X_A) \quad \dots 91)$$

$$\text{Diferenciando la ecuaci3n anterior: } dF_A = d[F_{A0} (1 - X_A)] = -F_{A0} dX_A \quad \dots 92)$$

sustituyendo la ecuaci3n 84 en la 82 y simplificando:

$$(-r_A)dV = F_{A0} dX_A \quad \dots 93)$$

Separando variables e integrando, la ecuaci3n de dise'no normalmente se expresa como:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad \dots 94)$$

En una representaci3n gr'fica de X_A vs $\left(\frac{1}{-r_A}\right)$, el miembro derecho de la ecuaci3n es el 'rea bajo la curva.

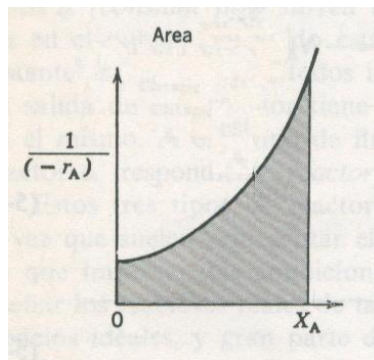


Figura 8
Representaci3n gr'fica de la ecuaci3n 94

2.2.3.1. Una reacci3n

Para una reacci3n simple se pueden tener diversas situaciones como la de una reacci3n i-rrversible, elemental, en la que es aplicable la ecuaci3n de Arrhenius, y donde la variaci3n de volumen es lineal con respecto a la conversi3n. En tal caso es importante considerar las siguientes relaciones para la obtenci3n de la ecuaci3n de dise'no del reactor tubular:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A), \quad (-r_A) = k [A]^n, \quad k = A \exp(-E / RT), \quad [A] = \frac{[A]_0 (1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A} \quad \dots 95)$$

Tomando en consideración que el volumen del tubo puede ponerse en función de la longitud, y suponiendo que trata de un reactor con sección circular, la ecuación de diseño queda como sigue, utilizando las relaciones 87 en la ecuación 85.

Si la variable independiente es el volumen:

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{[A]_0^n (1 - X_A)^n A \exp(-E / RT)}{F_{A0} (1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad \dots 96)$$

Si la variable independiente es la longitud:

$$\frac{dX_A}{dL} = \frac{\pi D^2 [A]_0^n (1 - X_A)^n A \exp(-E / RT)}{4 F_{A0} (1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad \dots 97)$$

donde :

- A - factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius
- [A]₀ - concentración inicial de reactivo limitante
- [A] - concentración de reactivo limitante a cualquier tiempo
- ε_A - factor de expansión
- E - energía de activación de la ecuación de Arrhenius
- F_{A0} - flujo másico o molar de reactivo limitante
- k - constante específica de velocidad
- n - orden global de la reacción
- r_A - velocidad de reacción
- R - constante universal de los gases
- T - temperatura absoluta
- L - longitud del reactor
- X_A - conversión
- V₀ - volumen inicial de la mezcla reaccionante
- V - volumen del reactor
- D - diámetro del reactor

Las ecuaciones 96 y 97 permiten encontrar la relación entre la conversión y ya sea el volumen o la longitud del reactor a una temperatura dada. Sin embargo si se conoce la constante específica de velocidad puede obtenerse dicha relación con una expresión más simple.

$$\text{para variable independiente volumen : } \frac{dX_A}{dV} = \frac{[A]_0^n (1 - X_A)^n k}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad \dots 98)$$

$$\text{para variable independiente longitud : } \frac{dX_A}{dL} = \frac{\pi D^2 [A]_0^n (1 - X_A)^n k}{4 (1 + \varepsilon_A X_A)^n} \quad \dots 99)$$

En las ecuaciones anteriores la variable independiente es el volumen y la longitud, respectivamente. Si fuera necesario seleccionar como variable independiente la conversión se toma el recíproco en ambos miembros de la ecuación a utilizar.

Cualquiera que sea la ecuación que se utilice, se trata de obtener, ya sea en forma tabular o en forma gráfica, lo que se conoce como perfil temperatura-conversión en función ya sea del volumen o de la longitud del reactor. En el caso de un reactor isotérmico esto se reduce al perfil de conversión en función del volumen o de la longitud del reactor, a una temperatura constante.

En la solución de la ecuación de diseño están incluidos los casos de volumen constante y volumen variable ya que esto depende del valor del factor de expansión.

2.2.3.2. Reacciones múltiples

Para una reacción en paralelo del tipo $A \begin{cases} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{cases}$ se tiene un balance de materia por cada una de las reacciones, que para el reactor tubular, en función del volumen, son:

$$(-r_A)_1 dV = F_{Ao} dX_{A_1} \quad \dots 100)$$

$$(-r_A)_2 dV = F_{Ao} dX_{A_2} \quad \dots 101)$$

De las ecuaciones anteriores se desprende que la variable independiente más conveniente es el volumen del reactor, ya que es imposible fijar la conversión de una de las reacciones sin conocer la conversión de la otra reacción. Por otra parte si el reactor tiene geometría cilíndrica las ecuaciones diferenciales se expresan como sigue:

$$\frac{dX_{A_1}}{dV} = \frac{4}{\pi D^2} \frac{dX_{A_1}}{dL} = \frac{(-r_A)_1}{F_{Ao}} \quad \dots 102)$$

$$\frac{dX_{A_2}}{dV} = \frac{4}{\pi D^2} \frac{dX_{A_2}}{dL} = \frac{(-r_A)_2}{F_{Ao}} \quad \dots 103)$$

La expresión final para estas ecuaciones diferenciales depende de la ecuación de velocidad para cada una de las reacciones y de las condiciones específicas de cada caso, trátense de reacciones elementales, irreversibles, a volumen constante, o cualquier otro caso, y que tendrá que analizarse particularmente.

Puede aplicarse el método de Runge-Kutta para resolver simultáneamente estas ecuaciones diferenciales, en el que, tomando como variable independiente el volumen del reactor, los estimadores de las variables dependientes están dados por:

$$k_1 = \Delta V f_1' [V_i, (X_{A_i})_i] \dots 104)$$

$$k_2 = \Delta V f_1' \left[V_i + \frac{\Delta V}{2}, (X_{A_1})_i + \frac{k_1}{2} \right] \dots 105)$$

$$k_3 = \Delta V f_1' \left[V_i + \frac{\Delta V}{2}, (X_{A_1})_i + \frac{k_2}{2} \right] \dots 106)$$

$$k_4 = \Delta V f_1' [V_i + \Delta V, (X_{A_1})_i + k_3] \dots 107)$$

$$m_1 = \Delta V f_2' [V_i, (X_{A_2})_i] \dots 108)$$

$$m_2 = \Delta V f_2' \left[V_i + \frac{\Delta V}{2}, (X_{A_2})_i + \frac{m_1}{2} \right] \dots 109)$$

$$m_3 = \Delta V f_2' \left[V_i + \frac{\Delta V}{2}, (X_{A_2})_i + \frac{m_2}{2} \right] \dots 110)$$

$$m_4 = \Delta V f_2' [V_i + \Delta V, (X_{A_2})_i + m_3] \dots 111)$$

Las conversiones se obtienen, aplicando la versión clásica de orden 4, con las siguientes expresiones:

$$(X_{A_1})_{i+1} = (X_{A_1})_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4] \dots 112)$$

$$(X_{A_2})_{i+1} = (X_{A_2})_i + \frac{1}{6} [m_1 + 2(m_2 + m_3) + m_4] \dots 113)$$

Expresiones similares pueden obtenerse para la longitud del reactor, como variable independiente.

Al igual que en los casos anteriores si la reacción es irreversible, elemental, simple en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante, se asume que ambas reacciones siguen la ecuación de Arrhenius y que la variación de volumen es lineal, con respecto a la conversión, y se tienen las siguientes relaciones:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A), \quad (-r_A) = k [A]^n, \quad k = A \exp(-E / RT), \quad [A] = \frac{[A]_0 (1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad \dots 114)$$

entonces las ecuaciones diferenciales a resolver son:

$$\frac{dX_{A_1}}{dV} = \frac{(1 - X_{A_1} - X_{A_2})(4 - X_{A_1} - X_{A_2})A_1 \exp(-E_1 / RT)}{F_{A_0} (5 - X_{A_2})^2} \dots 115)$$

$$\frac{dX_{A_2}}{dV} = \frac{(1 - X_{A_1} - X_{A_2})(4 - X_{A_1} - X_{A_2})A_2 \exp(-E_2 / RT)}{F_{A0} (5 - X_{A_2})^2} \quad \dots 116)$$

Debido a que la temperatura es constante las expresiones anteriores se pueden simplificar, ya que la constante específica de velocidad no sufre cambio:

$$\frac{dX_{A_1}}{dV} = \frac{[A]_0^n (1 - X_{A_1})^n k_1}{F_{A0} (1 + \varepsilon_A X_{A_1})^n} \quad \dots 117)$$

$$\frac{dX_{A_2}}{dV} = \frac{[A]_0^n (1 - X_{A_2})^n k_2}{F_{A0} (1 + \varepsilon_A X_{A_2})^n} \quad \dots 118)$$

A una temperatura dada y tomando tamaños de paso apropiados para el volumen, ambas ecuaciones diferenciales se resuelven utilizando alguno de los métodos de Runge-Kutta.

2.2.4. Solución de problemas

Una sola reacción

ENUNCIADO

Una reacción en fase líquida se lleva a cabo en un reactor tubular, alimentándose un flujo de 1000 mol A/h con una concentración inicial de A de 1.0 mol/l. Si la conversión final es de 75 %, halle el volumen del reactor, teniendo los siguientes datos cinéticos.

Concentración [A] mol/l	Velocidad de reacción (-r _A) mol/l min
0.2	0.3000
0.3	0.5000
0.4	0.6000
0.5	0.5000
0.6	0.2500
0.7	0.1000
0.8	0.0600
1.0	0.0500

PLANTEAMIENTO

Primeramente ha de notarse que la tabla está invertida ya que la concentración inicial es mayor que las subsecuentes, lo cual es importante al considerar los gradientes.

Debido a que se trata de una reacción en fase líquida: $\varepsilon_A = 0$

La concentración al final de reacción es: $[A] = 1.2(1 - 0.75) = 0.3 \text{ gmol/l}$

Por otra parte, puede verse de los datos de la tabla que la reacción es no elemental ya que la velocidad de reacción presenta un máximo al incrementarse la concentración. Es por esta razón que debe integrarse numéricamente y la ecuación de diseño 86 se modifica a la siguiente forma:

$$\frac{V}{F_{Ao}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \sum_0^{X_A} \Delta X_A \left(\frac{1}{-r_A} \right)_{prom} \quad \dots 119)$$

La conversión se calcula por definición, a volumen constante como:

$$X_A = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \quad \dots 120)$$

Estos cálculos pueden llevarse a cabo en una hoja electrónica, como EXCEL, que a continuación se presenta:

REACTOR TUBULAR ISOTÉRMICO

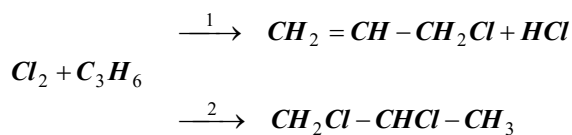
Conc. inicial [A] ₀ = 1.0	[A] mol/l	(-r _A) mol/l min	X _A	ΔX _A	1/(-r _A)	1/(-r _A) _{prom}	ΔX _A 1/(-r _A) _{prom}
	1.00	0.05	0.0000	0.20	20.00	18.33	3.67
	0.80	0.06	0.2000	0.10	16.67	13.33	1.33
	0.70	0.10	0.3000	0.10	10.00	7.00	0.70
	0.60	0.25	0.4000	0.10	4.00	3.00	0.30
	0.50	0.50	0.5000	0.10	2.00	1.83	0.18
	0.40	0.60	0.6000	0.10	1.67	1.83	0.18
	0.30	0.50	0.7000		2.00		
Σ =							6.37

De lo anterior el volumen del reactor es $V = \frac{1000(6.37)}{60} = 106.17 \text{ l}$

Reacciones Múltiples

ENUNCIADO

Se desea diseñar un reactor tubular para la producción de cloruro de alil, a partir de la cloración de propileno, en un proceso isotérmico a 200 °C. Se ha alimentar una mezcla reaccionante constituida por 4 moles de propileno por cada mol de cloro, a razón de 0.85 lb mol/h a una presión de 2 atmósferas. Si el reactor se fabrica con un tubo de 2 pulgadas de diámetro interno, halle el perfil de conversiones en función de la longitud del reactor. La reacción y las expresiones de velocidad se dan a continuación:



$$(-r_A)_1 = 206000 p_{\text{Cl}_2} p_{\text{C}_3\text{H}_6} e^{-27200/RT}, \quad (-r_A)_1 = 11.4 p_{\text{Cl}_2} p_{\text{C}_3\text{H}_6} e^{-6860/RT}$$

PLANTEAMINETO

Las ecuaciones de velocidad están expresadas en función de la presión parcial por lo que se trasformarán para tenerlas en función de la conversión. Tomando como base arbitraria de cálculo 1 mol de cloro (reactivo limitante) y considerando la conversión de cloro en cada reacción como X_{A_1} y X_{A_2} , se puede hacer un balance de moles aplicable a cualquier punto del reactor:

Componente	# de moles presentes
Cloro	$1 - X_{A_1} - X_{A_2}$
Propileno	$4 - X_{A_1} - X_{A_2}$
Cloruro de alil	X_{A_1}
Acido clorhidrico	X_{A_1}
1,2 dicloro propano	X_{A_2}
TOTAL	$5 - X_{A_2}$

2.1.5. Comparación de tamaños y combinación de reactores.

Tanto un reactor de mezcla como un reactor de flujo pistón operan en flujo continuo, por lo que es siempre posible comparar su desempeño y seleccionar aquel en el que se puedan procesar mayor cantidad de reactivos o en el que se obtenga una mayor conversión.

La comparación debe hacerse bajo las mismas condiciones de operación, ya sea en forma analítica o en forma gráfica. La ventaja de la forma gráfica es que se obtienen resultados rápidamente. En caso de que el resultado cumpla las expectativas entonces se procedería a utilizar la forma analítica para obtener resultados más exactos. Para hacerlo en forma gráfica basta con calcular el radio de las ecuaciones de diseño de ambos reactores y presentarlo en uno de los ejes contra la conversión.

La ecuación de diseño, para una reacción elemental, en un reactor de mezcla es :

$$\tau_m k[A]_0^{n-1} = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)^n}{(1 - X_A)^n} \quad \dots 121)$$

mientras que la ecuación de diseño, para una reacción elemental, en un reactor tubular es:

$$\tau_m k[A]_0^{n-1} = \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n} \quad \dots 122)$$

Dividiendo la ecuación (1) entre la (2) se obtiene :

$$\frac{(\tau[A]_0^{n-1})_m}{(\tau[A]_0^{n-1})_t} = \frac{X_A \left(\frac{1 + \varepsilon_A X_A}{1 - X_A} \right)^n}{\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1 - X_A)^n}} \quad \dots 123)$$

Dando valores a la conversión X_A se puede calcular el cociente de la ecuación 123 y graficarlo en las ordenadas contra el complemento $(1 - X_A)$ en las abscisas. La curva resultante permite comparar el desempeño de ambos reactores

Cuando en un reactor de mezcla no se obtiene la conversión deseada puede optarse por sustituirlo por un reactor de mayor tamaño o por conectar otro reactor en serie con el primero. Un caso común es el de que los reactores, conectados en serie, tengan el mismo volumen, de manera que los costos por diseño son mínimos.

El diseño preliminar de un sistema de reactores de mezcla en serie, para estas condiciones, puede facilitarse con el uso de gráficas. El diseño final requiere cálculos exactos que se elaboran después del diseño preliminar.

Una gráfica de este tipo se elabora para un orden y para un factor de expansión específicos ya que la cantidad de líneas que se presentan puede llegar a confundir al usuario. Se considera en este trabajo el caso del factor de expansión cero.

Tomando en cuenta la ecuación de diseño del reactor de mezcla, para un reactor i cualquiera de la serie:

$$\tau_i = \frac{[A]_{i-1} - [A]_i}{(-r_A)_i} \quad \dots 124)$$

y las relaciones para obtener la conversión X_A , la velocidad de reacción $(-r_A)$ para primer orden y la regla de la cadena :

$$\frac{[A]_0}{[A]_i} = \frac{1}{(1 - X_A)}, \quad (-r_A) = k[A], \quad \frac{[A]_0}{[A]_1} \frac{[A]_1}{[A]_2} \dots \frac{[A]_{N-1}}{[A]_N}$$

se llega a la ecuación que relaciona la conversión, el tiempo espacial y el número de reactores :

$$\frac{1}{(1 - X_A)} = (1 + k\tau_i)^N \quad \dots 125)$$

Cuando el número de reactores de mezcla conectados en serie tiende a ser infinito todo el sistema se comporta como si fuera un solo reactor tubular. Esto permite hacer una comparación adicional, en la misma gráfica, del sistema de N reactores de mezcla con un reactor tubular. Para ello es necesario considerar la ecuación de diseño del reactor tubular, para primer orden :

$$k\tau = \ln(1 - X_A) \quad \dots 126)$$

Una gráfica adecuada de la ecuación 125 contiene $(1-X_A)$ en el eje de las X , en escala logarítmica, el cociente de tiempos espaciales del sistema de N reactores de mezcla de la ecuación 125 con respecto al del reactor tubular de la ecuación 126 en el eje de las Y , en escala logarítmica, líneas para el número de reactores N de la serie y líneas para el número adimensional de primer orden $k\tau$.

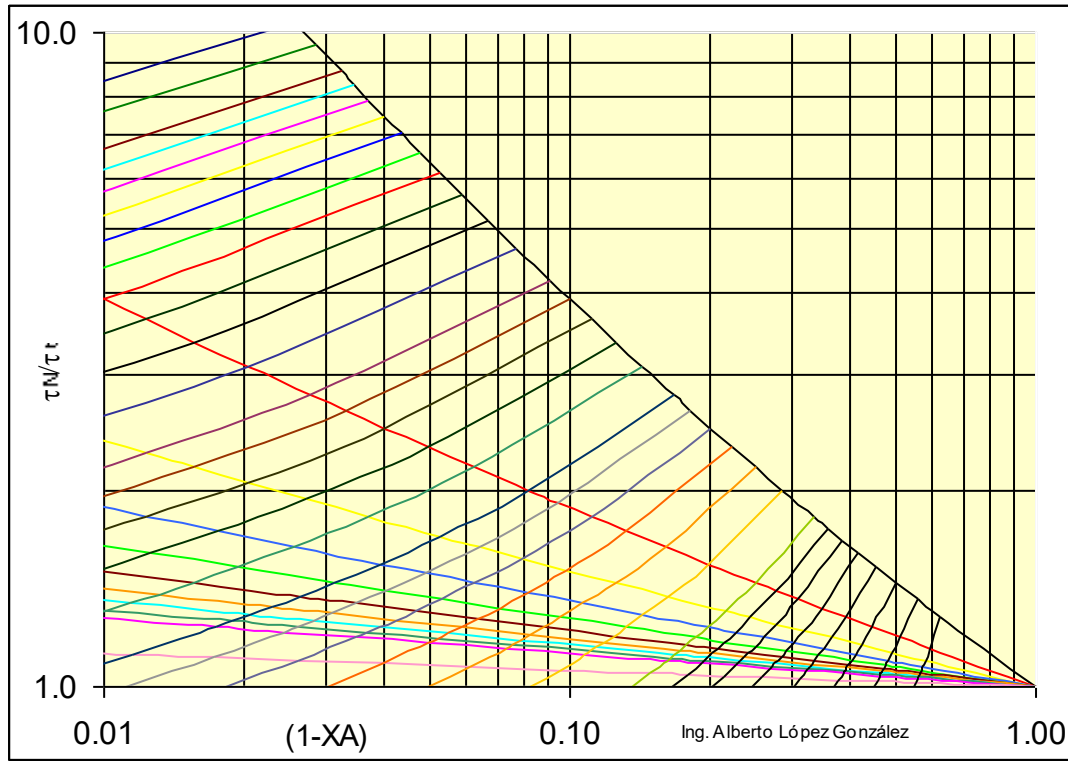


Figura 9
Reactores de mezcla en serie para reacciones de primer orden

Si la reacción es de segundo orden, se llega a la ecuación :

$$\frac{1}{(1-X_A)} = \frac{2k\tau[A]_0}{-1 + \sqrt{-1 + \dots + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau[A]_0}}}} \quad \dots 127)$$

De la misma manera que para primer orden, cuando el número de reactores de mezcla conectados en serie tiende a ser infinito todo el sistema se comporta como si fuera un solo reactor tubular. Esto permite hacer una comparación adicional, en la misma gráfica, del sistema de N reactores de mezcla con un reactor tubular. Para ello es necesario considerar la ecuación de diseño del reactor tubular, para segundo orden:

$$\frac{1}{(1-X_A)} = 1 + k\tau[A]_0 \quad \dots 128)$$

Una gráfica adecuada de la ecuación 127 contiene $(1-X_A)$ en el eje de las X , en escala logarítmica, el cociente de tiempos espaciales del sistema de N reactores de mezcla de la ecuación 127 con respecto al del reactor tubular de la ecuación 128, en el eje de las Y , en escala logarítmica, líneas para el número de reactores N de la serie y líneas para el número adimensional de segundo orden $k\tau[A]_0$.

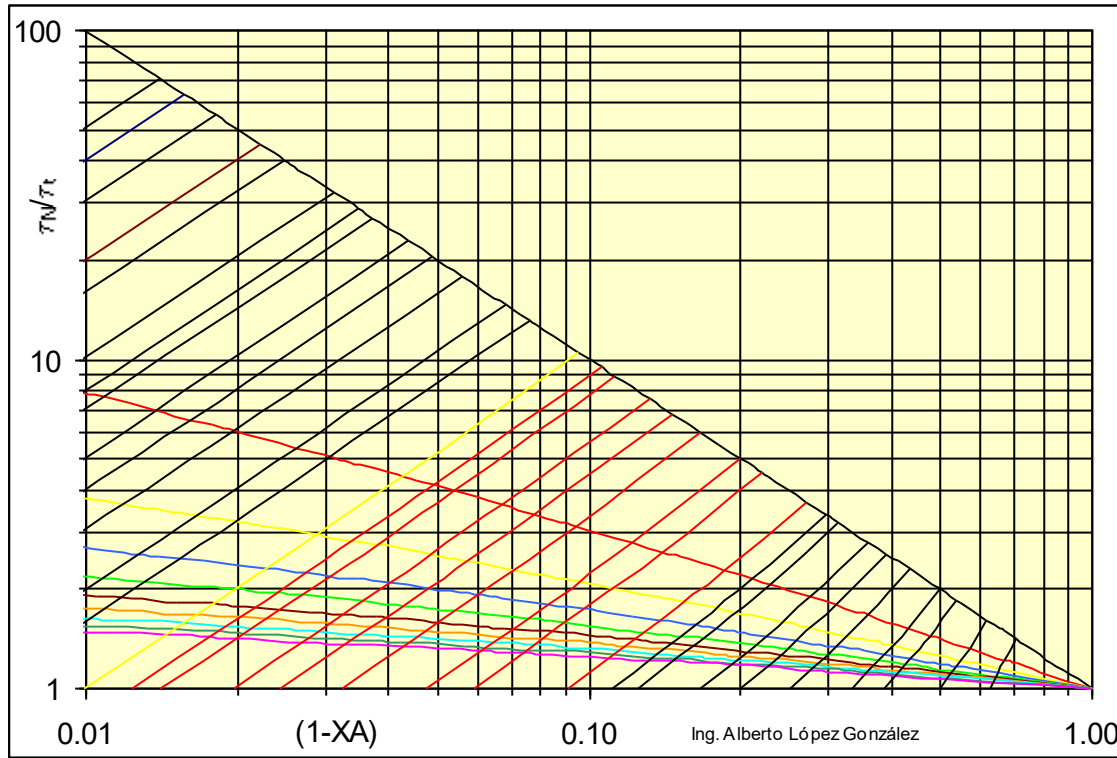


Figura 10
Reactores de mezcla en serie para reacciones de segundo orden

2.3. Cálculo de reactores homogéneos no isotérmicos

Cuando el proceso involucra algún cambio de temperatura se hace necesario utilizar, además del balance de materia, el balance de calor con el fin de obtener la relación entre el volumen del reactor, la conversión y la temperatura.

Debido a que en un proceso continuo en estado estable no existe acumulación de materia este término se desprecia tanto en el balance de materia como en el balance de calor, como ya se mencionó en el apartado 2.2.

Balance de materia:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A en las} \\ \text{corrientes de salida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de A} \\ \text{que reacciona} \end{array} \right\} \dots (129)$$

Balance de calor:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de salida} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{calor transferido} \\ \text{con los alrededores} \end{array} \right\} \dots 130)$$

El signo (+) se utiliza cuando se disipa calor y el signo (-) cuando se alimenta.

2.3.1. Reactores tipo tanque agitado

Determinar el volumen de un reactor de mezcla requiere conocer la temperatura de reacción y la conversión final. Estas variables se resuelven utilizando simultáneamente las ecuaciones 71 y 72.

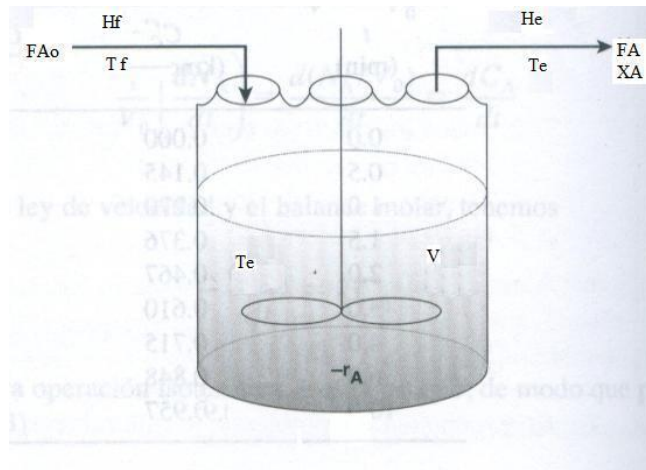


Figura 11
Reactor continuo de tanque agitado

$$\text{Balance de calor:} \quad F_t H_f = F_t H_e - U S (T_s - T_e) \quad \dots 130)$$

que arreglando: $F_t (H_e - H_f) - U S (T_s - T_e) = 0 \quad \dots 131)$

donde :
 F_t - flujo másico total de mezcla reaccionante
 H_f - entalpía de la alimentación
 H_e - entalpía de la descarga
 U - coef. global de transferencia de calor
 S - superficie de transferencia de calor
 T_s - temperatura en los alrededores
 T_e - temperatura de descarga

El factor $(H_e - H_f)$ es la diferencia de entalpías entre la descarga y la alimentación que se ve afectada tanto por el cambio de composición, causado por la propia reacción, como por el cambio de temperatura, de manera que, respectivamente:

$$(H_e - H_f) = w_o \Delta H_R X_A + cp(T_e - T_f) \quad \dots 132)$$

w_o - fracción masa de reactivo limitante inicial

2.3.1.1. Reactores adiabáticos, una reacción

Como se indicó anteriormente, en algunas reacciones exotérmicas, es conveniente aislar térmicamente el reactor para que de esa manera el calor generado por el sistema de cómo resultado un aumento de temperatura, favorable para las condiciones de operación y del propio diseño.

El balance de calor para un reactor adiabático, después de eliminar el término del calor transferido con los alrededores en la ecuación 101, queda como sigue:

$$F_t(H_e - H_f) = 0 \quad \dots 133)$$

En la que sustituyendo la ecuación 102, y sabiendo que $w_o = \frac{F}{F_t}$, se obtiene:

$$F \Delta H_R X_A + F_t cp(T_e - T_f) = 0 \quad \dots 134)$$

Tratándose de una reacción simple y, bajo las consideraciones hechas para un caso dado, se consideran las siguientes relaciones, indicadas en el apartado 2.2.3.1 :

Puede resultar más conveniente resolver primeramente el balance de calor para determinar la temperatura, a una conversión dada, y posteriormente resolver el balance de materia para obtener el volumen del reactor.

$$(-r_A) V = F X_A \quad \dots 135)$$

Por otro lado cuando se conoce el volumen del reactor deben resolverse simultáneamente las ecuaciones 104 y 105 para obtener la temperatura y la conversión.

2.3.1.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones

En un sistema reaccionante de múltiples reacciones, que se lleve a cabo en un reactor de mezcla, como por ejemplo en un proceso en paralelo de la forma $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$, el balance de calor utilizado en el apartado anterior, para el reactor adiabático, se resuelve simultáneamente con los balances de materia que resultan para cada reacción:

$$(-r_A)_1 V = F X_{A1} \quad \dots 136)$$

$$(-r_A)_2 V = F X_{A2} \quad \dots 137)$$

Sin embargo el balance de calor debe contemplar los parámetros de ambas reacciones, que en la ecuación 104 quedan incluidos de la siguiente manera:

$$F(\Delta H_{R1} X_{A1} + \Delta H_{R2} X_{A2}) + F_t cp_M (T_e - T_f) = 0 \dots 138)$$

donde: ΔH_{R1} – calor de reacción 1
 ΔH_{R2} – calor de reacción 2
 X_{A1} – conversión 1
 X_{A2} – conversión 2
 cp_M – capacidad calorífica de la mezcla

2.3.1.3. Reactores no adiabáticos, una reacción

Si se asume que aplican las condiciones establecidas para una reacción simple y que son válidas las relaciones:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A), \quad (-r_A) = k [A]^n, \quad k = A \exp(-E / RT), \quad [A] = \frac{[A]_0 (1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}, \quad \dots 95)$$

puede obtenerse la relación volumen de reactor de mezcla, temperatura y conversión, con ayuda del balance de calor.

Sustituyendo la ecuación 102 en la 101 y simplificando, se obtiene:

$$F \Delta H_R X_A + F_t cp (T_e - T_f) - US (T_s - T_e) = 0 \dots 139)$$

donde : F - flujo másico inicial de reactivo limitante
 cp - capacidad calorífica de la mezcla reaccionante
 ΔH_R - calor de reacción
 X_A - conversión

Resulta más conveniente expresar el balance de calor en términos de flujo másico ya que es invariante, en contraste con el flujo molar.

La relación entre el volumen del reactor, la temperatura, y la conversión se obtiene resolviendo la ecuación 139 con la ecuación de diseño del reactor de mezcla establecida en el apartado 2.2.1, expresada también en flujo másico:

$$(-r_A) V = F X_A \quad \dots 140)$$

Como puede verse, ni el balance de materia ni el balance de calor son ecuaciones diferenciales por lo que su solución no requiere la aplicación de métodos complicados.

2.3.1.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones

Utilizando el mismo criterio que en el apartado 2.3.1.2. el diseño de un reactor de mezcla para una reacción típica en paralelo debe incluir los parámetros correspondientes a las varias reacciones, tanto en el balance de materia como en el balance de calor, de manera que para una reacción del tipo $A \begin{cases} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{cases}$ las ecuaciones 136 y 137 son aplicables y la ecuación 139 queda como sigue:

$$(-r_A)_1 V = F X_{A1} \quad \dots 141)$$

$$(-r_A)_2 V = F X_{A2} \quad \dots 142)$$

$$F(\Delta H_{R1} X_{A1} + \Delta H_{R2} X_{A2}) + F_t c_{pM} (T_e - T_f) - US (T_S - T_e) = 0 \quad \dots 143)$$

A diferencia de una reacción simple el problema radica en que no solo se debe definir una conversión sino ambas, y solo una de ellas es de interés. De cualquier forma la conversión del producto deseado es factible de definir para así poder tener la otra conversión, la temperatura y el volumen del reactor como incógnitas.

2.3.2. Solución de problemas

A un reactor de mezcla se alimentan 500 lb/h de una mezcla reaccionante cuya fracción masa inicial de reactivo limitante (A) es de 0.156 y cuya concentración inicial es de 140.4 g A/l. La temperatura de alimentación es de 340 °C. La reacción es en fase líquida y sigue una cinética de primer orden. Suponiendo que aplica la ley de Arrhenius, la energía de activación es de 44500 cal/gmol y el factor de frecuencia es de $1.94 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$. El peso molecular del reactivo limitante es de 60.015 y la capacidad calorífica de la mezcla reaccionante permanece constante con un valor de 0.6 Btu/lb ° F. El calor de reacción es de 15000 cal/gmol manteniéndose constante. Calcule la temperatura en el interior del reactor así como el volumen del reactor si se alimenta una cantidad constante de calor de 100000 cal/min y si la conversión final ha de ser 80 de %

PLANTEAMIENTO

Los datos se pueden resumir de la siguiente manera:

$$w_o = 0.156, [A]_0 = 140.4 \text{ g/l}, n = 1, \varepsilon_A = 0, X_A = 0.8, cp = 0.6 \text{ Btu/lb } ^\circ F$$

$$\Delta H_R = 15000 \text{ cal/gmol}, M_A = 60.015, F_t = 500 \text{ lb/hr}, \ln k = 1.94 \times 10^{15} e^{-\frac{44500}{RT}}$$

$$Q_s = 100000 \text{ cal/min}$$

Utilizando la ecuación 139 para calcular la temperatura:

$$T_E = T_F + \frac{Q_S - F\Delta H_R X_A}{F_t c_p} = 613.16 + \frac{100000 - \frac{0.156(500)15000(0.8)453.59}{60.015(60)}}{\frac{500(0.6)(453.59)}{60}} = 608.43 \text{ K}$$

y sustituyendo en la ecuación 140 para obtener el volumen:

$$V = \frac{500(0.156)(0.8)(453.59)}{1.94 \times 10^{15} e^{-\frac{44500}{1.987(608.43)}}(140.4)(1-0.8)(60)} = 83.82 \text{ l}$$

2.3.3. Reactores flujo pistón

En un reactor tubular no isotérmico los cambios se dan en función de la longitud, no solamente de concentración y conversión sino de temperatura. El sistema puede ser adiabático o no adiabático, dependiendo de si se cuenta con algún tipo de aislamiento térmico. Al igual que en el balance de calor se considera que en un punto dado del reactor la temperatura siempre es la misma, mientras no existan cambios en las demás condiciones.

Además del balance de materia se requiere considerar el balance de calor, aplicado en un elemento diferencial de volumen dV . Es importante tomar en cuenta que es más conveniente utilizar flujo másico en el balance de calor ya que la masa es invariante y las ecuaciones resultantes son más convenientes de manejar.

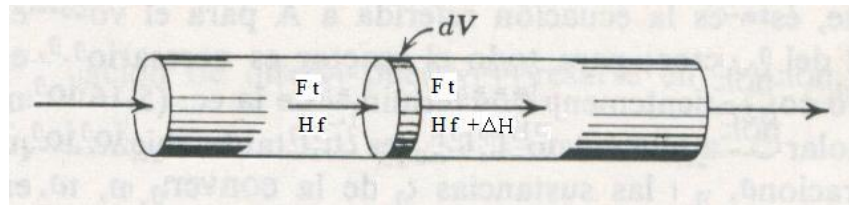


Figura 12
Reactor de flujo pistón

Si se considera que el proceso es en estado estable, al igual que se hizo para el reactor de mezcla, se puede utilizar la expresión 72:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de entrada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad de calor} \\ \text{en las corrientes} \\ \text{de salida} \end{array} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{l} \text{calor transferido} \\ \text{con los alrededores} \end{array} \right\} \dots 144)$$

El signo (+) se utiliza cuando se disipa calor y el signo (-) cuando se alimenta.

Debido a que la transferencia de calor se efectúa en la superficie del tubo y el balance se aplica al elemento diferencial la superficie también es un elemento diferencial dS , de manera que el balance de calor se expresa de la siguiente forma:

$$F_t H_f = F_t (H_f + \Delta H) - U (T_s - T) dS \quad \dots 145)$$

donde :
 F_t - flujo másico total de mezcla reaccionante
 H_f - entalpía a la entrada del elemento de volumen
 ΔH - cambio de entalpía en el del elemento de volumen
 U - coef. Global de transferencia de calor
 T_s - temperatura en los alrededores
 T - temperatura de la mezcla reaccionante en dV

La que se reduce a: $0 = F_t \Delta H - U (T_s - T) dS \quad \dots 146)$

El cambio de entalpía ΔH , entre la entrada y la descarga, se debe tanto el cambio propio de temperatura que sufre la mezcla de reacción en el elemento de volumen como al cambio de composición causado por la reacción química de manera que la ecuación 145 queda:

$$F_t (w_o \Delta H_R dX_A + cp dT) - U (T_s - T_e) dS = 0 \quad \dots 147)$$

que desarrollando y simplificando da como resultado:

$$F \Delta H_R dX_A + F_t cp dT - U (T_s - T) dS = 0 \quad \dots 148)$$

donde: F - flujo másico de reactivo limitante inicial

La ecuación anterior es una ecuación diferencial similar a la del reactor intermitente

2.3.3.1. Reactores adiabáticos, una reacción

Al trabajar con un reactor tubular aislado térmicamente de los alrededores, el calor transferido puede considerarse despreciable de manera que la ecuación 148 se reduce a:

$$F \Delta H_R dX_A + F_t cp dT = 0 \quad \dots 149)$$

En la que al separar variables se tiene la misma ecuación diferencial que para el reactor intermitente:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = - \frac{w_o \Delta H_R}{cp} \quad \dots 150)$$

La solución de esta ecuación permite obtener la relación entre la temperatura y la conversión.

El volumen del reactor se obtiene a partir del balance de materia, expresado en forma de diferencias finitas, y con los resultados obtenidos de la solución de la ecuación 43, con lo que a partir de la ecuación 85:

$$(-r_A) \Delta V = F \Delta X_A \quad \dots 151)$$

se tiene, despejando ΔV :

$$\Delta V = V_{i+1} - V_i = \frac{F \Delta X_A}{(-\bar{r}_A)} \quad \dots 152)$$

En el apartado 2.2.3.1 se estableció que , para un reactor tubular con sección circular, existe una relación definida entre el volumen y la longitud del tubo en cuestión, la cual es:

$$V = \frac{\pi d^2}{4} L, \text{ que en forma diferencial queda como: } dV = \frac{\pi d^2}{4} dL \quad \dots 153)$$

Los resultados de las ecuaciones 43 y 116 se pueden presentar ya sea en forma tabular:

Volumen (V)	Conversión (X_A)	Temperatura (T)
V_i	X_{Ai}	T_i
V_{i+1}	X_{Ai+1}	T_{i+1}

o en forma gráfica:

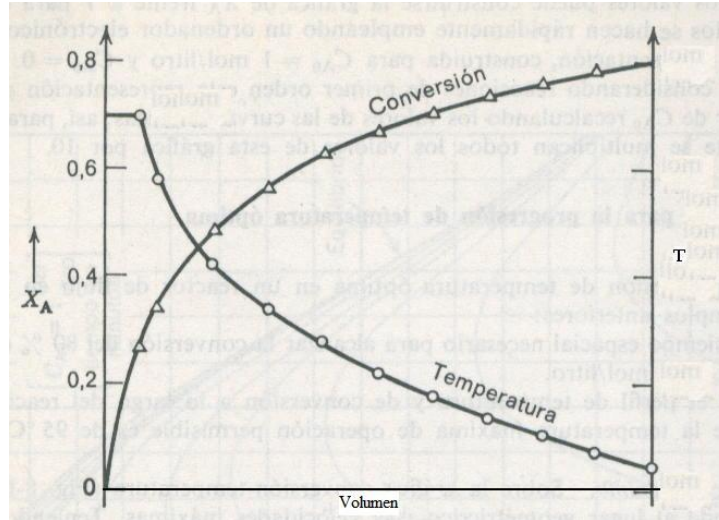


Figura 11

Perfiles de conversión y temperatura en función del volumen del reactor

2.3.3.2. Reactores adiabáticos, múltiples reacciones

Al llevarse a cabo, en un reactor tubular, una reacción en paralelo de la forma $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$, ambas reacciones progresan en el mismo tubo y se deben considerar las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} para las reacciones correspondientes de lo que habrá dos balances de materia:

$$\text{Balance de materia 1: } (-r_A)_1 dV = F dX_{A_1} \quad \dots 154)$$

$$\text{Balance de materia 2: } (-r_A)_2 dV = F dX_{A_2} \quad \dots 155)$$

Igualmente aplican las ecuaciones diferenciales:

$$f_1'(V, X_{A_1}) = \frac{dX_{A_1}}{dV} = \frac{F}{(-r_A)_1} \quad \dots 156)$$

$$f_2'(V, X_{A_2}) = \frac{dX_{A_2}}{dV} = \frac{F}{(-r_A)_2} \quad \dots 157)$$

Considerando que el volumen del reactor se fijará como tamaños de paso las ecuaciones anteriores contienen tres incógnitas: las conversiones 1 y 2 y la temperatura.

El procedimiento general de solución consiste en obtener las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} a partir de las ecuaciones diferenciales 156 y 157 usando las condiciones iniciales y alguno de los métodos numéricos como el de Runge-Kutta.

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las ecuaciones referidas en el apartado 1.2.1.2, que son aplicables a cada una de las ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones son de la 33 a la 40, adaptadas para el volumen como variable independiente.

$$k_1 = \Delta X_{A_1} f_1'[(X_{A_1})_i, V_i] \dots 158)$$

$$k_2 = \Delta X_{A_1} f_1'[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, V_i + \frac{k_1}{2}] \dots 159)$$

$$k_3 = \Delta X_{A_1} f_1'[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, V_i + \frac{k_2}{2}] \dots 160)$$

$$k_4 = \Delta X_{A_1} f_1'[(X_{A_1})_i + \Delta X_{A_1}, V_i + k_3] \dots 161)$$

$$m_1 = \Delta X_{A_2} f_2'[(X_{A_2})_i, V_i] \dots 126)$$

$$m_2 = \Delta X_{A_2} f_2'[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, V_i + \frac{m_1}{2}] \dots 162)$$

$$m_3 = \Delta X_{A_2} f_2'[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, V_i + \frac{m_2}{2}] \dots 163)$$

$$m_4 = \Delta X_{A_2} f_2'[(X_{A_2})_i + \Delta X_{A_2}, V_i + m_3] \dots 164)$$

Se requiere adicionalmente el balance de calor como ecuación auxiliar, expresado como diferencias finitas, adaptado para incluir las características de ambas reacciones, y en este caso despreciando el término de transferencia de calor ya que se trata de una operación adiabática:

$$F_t \overline{cp} \Delta T + F (\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2}) = 0 \quad \dots 165)$$

La temperatura, al final del incremento, se obtiene usando la ecuación anterior, en la que despejando ΔT :

$$\Delta T = T_{i+1} - T_i = - \frac{F (\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2})}{F_t \overline{cp}} \quad \dots 166)$$

Después de resolver las ecuaciones los resultados se presentan en forma tabular o gráfica.

Volumen del reactor	Temperatura	Conversión 1	Conversión 2
V_i	T_i	$(X_{A_1})_i$	$(X_{A_2})_i$
V_{i+1}	T_{i+1}	$(X_{A_1})_{i+1}$	$(X_{A_2})_{i+1}$

2.3.3.3. Reactores no adiabáticos, una reacción

En el caso en el que exista transferencia de calor con los alrededores se aplica la ecuación 148:

$$F \Delta H_R dX_A + F_t cp dT - U (T_S - T) dS = 0 \quad \dots 148)$$

Si, como en casos anteriores, se selecciona la conversión como variable independiente, la ecuación anterior queda expresada, después de dividirla entre dX_A :

$$F \Delta H_R + F_t cp \frac{dT}{dX_A} - U (T_S - T) \frac{dS}{dX_A} = 0 \quad \dots 167)$$

Por otra parte, el balance de materia, de la ecuación 105, está en función del volumen del reactor y, si se considera que la sección del tubo es circular, se tienen tres formas de escribir dicho balance:

$$\frac{dV}{dX_A} = \frac{\pi d^2}{4} \frac{dL}{dX_A} = \frac{d}{4} \frac{dS}{dX_A} = \frac{F}{(-r_A)} \quad \dots 168)$$

Con las consideraciones hechas anteriormente, a manera de ejemplo (reactor homogéneo ideal en el que se lleva a cabo una reacción irreversible, elemental, simple, en la que los diferentes reactivos se pueden poner en función del reactivo limitante, si se asume que la reacción sigue la ecuación de Arrhenius y que la variación de volumen es lineal, con respecto a la conversión), y combinando las ecuaciones 167 y 168 se llega a la siguiente expresión del balance de calor:

$$f'(X_A, T) = \frac{dT}{dX_A} = \frac{4F U (T_S - T) (1 + \varepsilon_A X_A)^n}{F_t cp d [A]_0^n (1 - X_A)^n} - \frac{F \Delta H_R}{F_t cp} \quad \dots 169)$$

Esta ecuación es una ecuación diferencial de una variable dependiente (temperatura) y una independiente (conversión). La solución de esta ecuación permite obtener la relación entre la temperatura y la conversión.

Al aplicar el método de Runge-Kutta orden 4, en su versión clásica, las ecuaciones 59 a 64 son válidas. Los parámetros k 's se calculan por medio de la ecuación diferencial 169, evaluada en distintos lugares del intervalo.

$$T_{i+1} = T_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2(k_2 + k_3) + k_4] \dots 59),$$

que en realidad puede escribirse como: $T_{i+1} = T_i + \Delta T \dots 60)$

$$k_1 = \Delta X_A f'(X_{Ai}, T_i) \dots 61)$$

$$k_2 = \Delta X_A f' \left(X_{Ai} + \frac{\Delta X_A}{2}, T_i + \frac{k_1}{2} \right) \dots 62)$$

$$k_3 = \Delta X_A f' \left(X_{Ai} + \frac{\Delta X_A}{2}, T_i + \frac{k_2}{2} \right) \dots 63)$$

$$k_4 = \Delta X_A f'(X_{Ai} + \Delta X_A, T_i + k_3) \dots 64)$$

donde: T_i – temperatura al inicio del intervalo

T_{i+1} – temperatura al final del intervalo

k_1, k_2, k_3, k_4 – estimaciones del cambio de temperatura en diferentes lugares del intervalo

Para obtener el volumen del reactor correspondiente es necesario utilizar ya sea el balance de materia o el balance de calor, como ecuación de diferencias finitas. Debe tomarse en cuenta que en una ecuación de diferencias finitas algunos de los parámetros cambian en el intervalo considerado, por lo que debe utilizarse el valor promedio, como podría ser el caso de la capacidad calorífica, el calor de reacción, el coeficiente global de transferencia de calor y la temperatura de la mezcla reaccionante. No obstante, en base a que el volumen del reactor puede ponerse en función de la longitud o de la superficie de transferencia cualquiera de estas variables puede determinarse a partir del balance de calor de la ecuación 113, despejando la variable en cuestión:

$$F \overline{\Delta H}_R \Delta X_A + F_t \overline{cp} \Delta T - \overline{U} (T_S - \overline{T}) \Delta S = 0 \dots 170)$$

$$\Delta S = S_{i+1} - S_i = \frac{F \overline{\Delta H}_R \Delta X_A + F_t \overline{cp} \Delta T}{\overline{U}(T_S - \overline{T})} \dots 171)$$

Utilizando la relación entre volumen, la longitud y la superficie de una sección circular de la ecuación 115 se llega a:

$$F \overline{\Delta H}_R \Delta X_A + F_t \overline{cp} \Delta T - \frac{4 \overline{U}}{d} (T_S - \overline{T}) \Delta V = 0 \dots 172)$$

de la que despejando ΔV :
$$\Delta V = V_{i+1} - V_i = \frac{F_t \bar{c}_p \Delta T + F \bar{\Delta H}_R \Delta X_A}{\frac{4\bar{U}}{d}(T_S - \bar{T})} \dots 173)$$

$$F \bar{\Delta H}_R \Delta X_A + F_t \bar{c}_p \Delta T - \pi d \bar{U} (T_S - \bar{T}) \Delta L = 0 \dots 174)$$

de la que despejando ΔL :
$$\Delta L = L_{i+1} - L_i = \frac{F_t \bar{c}_p \Delta T + F \bar{\Delta H}_R \Delta X_A}{\pi d \bar{U} (T_S - \bar{T})} \dots 175)$$

Una vez resuelta la ecuación diferencial y la ecuación auxiliar, generalmente los resultados se presentan en forma de tabla o en forma gráfica:

Volumen del reactor	Conversión (X_A)	Temperatura (T)
V_i	X_{Ai}	T_i
V_{i+1}	X_{Ai+1}	T_{i+1}

2.3.3.4. Reactores no adiabáticos, múltiples reacciones

De la misma manera que se estableció en el apartado 2.3.3.2, al llevarse a cabo, en un reactor tubular, una reacción en paralelo de la forma $A \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow R \\ \rightarrow S \end{array} \right\}$, ambas reacciones progresan en el mismo tubo y se deben considerar las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} para las reacciones correspondientes de lo que habrá dos balances de materia:

$$\text{Balance de materia 1: } (-r_A)_1 dV = F dX_{A_1} \dots 176)$$

$$\text{Balance de materia 2: } (-r_A)_2 dV = F dX_{A_2} \dots 177)$$

Igualmente aplican las ecuaciones diferenciales:

$$f_1'(V, X_{A_1}) = \frac{dX_{A_1}}{dV} = \frac{F}{(-r_A)_1} \dots 178)$$

$$f_2'(V, X_{A_2}) = \frac{dX_{A_2}}{dV} = \frac{F}{(-r_A)_2} \dots 179)$$

Considerando que el volumen del reactor se fijará como tamaños de paso las ecuaciones anteriores contienen tres incógnitas: las conversiones 1 y 2 y la temperatura.

El procedimiento general de solución consiste en obtener las conversiones X_{A_1} y X_{A_2} a partir de las ecuaciones diferenciales 120 y 121 usando las condiciones iniciales y alguno de los métodos numéricos como el de Runge-Kutta.

El método de Runge-Kutta, en su versión clásica, utiliza las ecuaciones referidas en el apartado 1.2.1.2, que son aplicables a cada una de las ecuaciones diferenciales. Estas ecuaciones son de la 158 a la 165.

$$k_1 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i, V_i \right] \dots 158)$$

$$k_2 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, V_i + \frac{k_1}{2} \right] \dots 159)$$

$$k_3 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \frac{\Delta X_{A_1}}{2}, V_i + \frac{k_2}{2} \right] \dots 160)$$

$$k_4 = \Delta X_{A_1} f_1' \left[(X_{A_1})_i + \Delta X_{A_1}, V_i + k_3 \right] \dots 161)$$

$$m_1 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i, V_i \right] \dots 162)$$

$$m_2 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, V_i + \frac{m_1}{2} \right] \dots 163)$$

$$m_3 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \frac{\Delta X_{A_2}}{2}, V_i + \frac{m_2}{2} \right] \dots 164)$$

$$m_4 = \Delta X_{A_2} f_1' \left[(X_{A_2})_i + \Delta X_{A_2}, V_i + m_3 \right] \dots 165)$$

Se requiere adicionalmente el balance de calor, para estimar la temperatura alrededor de las condiciones al inicio del intervalo, como ecuación auxiliar, expresado como diferencias finitas, adaptado para incluir las características de ambas reacciones, y en este caso incluyendo el término de transferencia de calor ya que se trata de una operación no adiabática:

$$F_t \overline{cp} \Delta T + F \left(\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2} \right) - \overline{U} (T_S - \overline{T}) \Delta S = 0 \dots 166)$$

Si, para el intervalo i: $\Delta T = T_{i+1} - T_i$, y $\overline{T} = \frac{T_{i+1} + T_i}{2}$...167)

se sustituyen las relaciones de 63 en la ecuación 140 para despejar T_{i+1} , se tiene la temperatura al final del intervalo:

$$T_{i+1} = \frac{F_t \overline{cp} T_i - F \left(\overline{\Delta H}_{R_1} \Delta X_{A_1} + \overline{\Delta H}_{R_2} \Delta X_{A_2} \right) + \frac{\overline{U}}{2} (2T_S - T_i) \Delta S}{F_t \overline{cp} + \frac{\overline{U}}{2} \Delta S} \dots 168)$$

Después de resolver las ecuaciones los resultados se presentan en forma tabular o gráfica.

Volumen del reactor	Temperatura	Conversión 1	Conversión 2
V_i	T_i	$(X_{A_1})_i$	$(X_{A_2})_i$
V_{i+1}	T_{i+1}	$(X_{A_1})_{i+1}$	$(X_{A_2})_{i+1}$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

PROBLEMAS RELACIONADOS AL BALANCE DE MATERIA

- 2.1.- Para la reacción $A \longrightarrow R$, determinar el volumen necesario, del reactor de flujo continuo para obtener una conversión del 75% y una alimentación de 1000 mol_A/h y $[A]_0 = 1.2$ mol/l, conociendo los datos cinéticos dados a continuación:

$[A]$ mol/l	$(-r_A)$ mol/l.min.
0.3	0.5
0.4	0.6
0.5	0.5
0.6	0.25
0.7	0.1
0.8	0.06
1.0	0.05
1.2	0.0467

- 2.2.- Repetir el problema 2.1, modificando el flujo molar alimentado a 2000 mol_A/l.

- 2.3.- Repetir el problema 2.1 modificando la concentración inicial de 2.4 mol_A/l.

- 2.4.- Una reacción en fase líquida homogénea; $A \longrightarrow R$, cuya cinética es: $(-r_A) = k [A]^2$ se lleva a cabo con una conversión de 50% en un reactor de mezcla continuo.
- ¿Cuál será la conversión si dicho reactor se reemplaza por un 6 veces mayor? Las demás variables permanecen sin cambio.
 - ¿Cuál será la conversión si el reactor original se reemplaza por un tipo tapón del mismo tamaño? Las demás variables permanecen sin cambio.
 - ¿Cuál sería el volumen de un reactor de mezcla si al sustituirlo por el original la concentración fuera de 99%?

- 2.5.- Hallar una ecuación de velocidad satisfactoria en base a los siguientes datos:

Reacción: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$

$T = 520^\circ\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$.

El reactor de mezcla tiene un diámetro de 3.3 cm. y una longitud de 80 cm. Se hicieron 4 corrientes variando el flujo másico:

F_{AO} g/hr	130	50	21	10.8
X_A	0.05	0.13	0.24	0.35

- Resolver el problema para un reactor de mezcla en unidades de mol, l, Hr.
- Resolver el problema para un reactor tubular en unidades de mol, l, Hr.

- 2.6.- Una corriente de hidrocarburo A, de alto peso molecular, se alimenta continuamente a un reactor de mezcla calentando a alta temperatura donde se rompe térmicamente (reacción gaseosa homogénea) en materiales de bajo peso molecular, llamados colectivamente R mediante una estequiometría aproximada por $A \longrightarrow 5R$. Modi-

ficando la velocidad de alimentación se obtienen diferentes grados del rompimiento como sigue:

F_{AO} mil.mol/hr	300	1000	3000	5000
$[A]$ mil.mol/hr.	16	30	50	60

El volumen del reactor es $V = 0.1$ l y la temperatura del reactor es constante. La alimentación es $[A]_0 = 1000$ milmol/l.

Determinar una ecuación de velocidad que represente la reacción, en unidades de milimol, l, hr.

2.7.- Para el problema anterior suponga que el cambio de densidad se ignora; en otras palabras suponga $\xi_A = 0$. ¿Qué orden y qué ecuación cinética resulta para la reacción?

2.8.- De acuerdo a los siguientes datos hallar el tiempo especial de un reactor de mezcla al que se alimenta una corriente con una concentración inicial de 0.8 molA/l. Y se obtiene una conversión de 75%, para una reacción de fase líquida.

$[A]_0$	$[A]$ mol/l.	t (seg)
2.00	0.65	300
2.00	0.92	240
2.00	1.00	250
1.00	0.56	110
1.00	0.37	360
0.48	0.42	24
0.48	0.28	200
0.48	0.20	560

2.9.- Determinar, a partir de los siguientes datos, una ecuación de velocidad para la descomposición, en fase gaseosa, de la reacción:

$A \longrightarrow R+S$, que se efectúa isotérmicamente en un reactor continuo de mezcla.

τ , seg (basados en las condiciones de alimentación)	0.423	5.10	13.5	44.0	192
X_A (para $[A]_0=0.002$ mol/l)	0.220	0.63	0.75	0.88	0.96

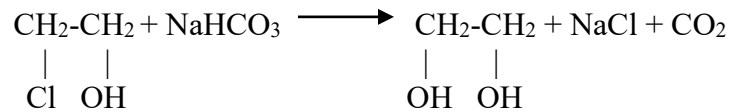
2.10.- Un reactor de mezcla de 208 l se utiliza para efectuar la reacción $2A \longrightarrow R+S$, en fase gas a 100°C, alimentándose 100 mol_A/hr de una corriente que consiste de 20% de inertes a 1 atm.

A partir de los siguientes datos, que se obtuvieron en un reactor intermitente a 100°C y volumen constante, calcular la conversión.

t (seg.)	p_A (atm)
0	1.0
20	0.8

40	0.68
60	0.56
80	0.45
100	0.37
140	0.25
200	0.14
260	0.08
330	0.04
420	0.02

2.11.- Se desean producir 20 Kg./hr de etilenglicol, con una conversión de 95% a partir de una alimentación equimolecular equivalente de dos corrientes A y B, de acuerdo a la siguiente reacción, a una temperatura de 82 °C para la que la constante específica de velocidad es de $k = 5.2 \text{ l/gmol.hr.}$:



Corriente	Composición
A	15% w NaHCO ₃ (sol.aq.)
B	30% w etilenclorhidria (sol.aq.)

Para una alimentación que consta de una mezcla reaccionante equimolecular determine el volumen de un reactor.

- a) tubular
- b) de mezcla

2.12.- Para los datos cinéticos que se dan a continuación y sabiendo que la reacción tiene una estequiometría $A \longrightarrow 2R$, con 20% de interés, calcule, para una conversión de y $X_A = 0.8$, $[A]_0 = 0.08 \text{ mol/l}$

- a) el tiempo de reacción en un reactor intermitente para procesar 5000 mol. A.
- b) el volumen de un reactor de mezcla para procesar 5000 mol A /hr.
- c) el volumen de un reactor tubular para procesar 5000 mol A/hr.

X_A	$(-r_A) \text{ mol/l min.}$
0.00	3.200
0.10	2.592
0.20	2.048
0.30	1.568
0.40	1.152
0.50	0.800
0.60	0.512
0.65	0.392
0.70	0.288

0.75	0.200
0.80	0.128

PROBLEMAS RELACIONADOS AL BALANCE DE CALOR

2.13.- Determinar el volumen de un reactor de mezcla para procesar aceite acetilado en base a los siguientes datos:

reacción $A \longrightarrow R+S$, en fase líquida.

$w_o=0.156 \text{ gA/gTotales}$, $[A]_o=140.4 \text{ g/l}$.

$c_p = 0.6 \text{ cal/g } ^\circ\text{C} = \text{cte.}$ $\Delta H_R = 249.7918 \text{ cal/g A} = \text{cte.}$

$T_F = T_o = 613.16 \text{ K}$, $X_F=X_o = 0$, $X_E = X_F = 0.7$

$F_t = 3779.9367 \text{ g/min (500lb/hr)}$

$E = 454500 \text{ cal/gmol}$, $Q_s = 112595.98 \text{ cal/min (0.022178 Btu/min)}$

$A = 1.9372 \times 10^{15} \text{ min}^{-1}$

2.14.- Repetir el problema anterior para un reactor adiabático.

2.13- Para los datos del problema 2.13, hallar la conversión y la temperatura si se alimentan 112595 cal/min y el volumen del reactor es de 50 l .

2.14.- Determine la conversión y la temperatura de un reactor de mezcla cuyo volumen es de 50 l si la alimentación se introduce a 613.16 K y el calor transmitido con los alrededores es de 110000 cal/min (disipación), para la siguiente reacción y teniendo los datos que se dan a continuación

Aceite acetilado $\longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Aceite secante.}$

$F_t = 500 \text{ lb/hr}$

$\ln k = 35.2 - \frac{44500}{RT}$, $k [=] \text{ min}^{-1}$, $R = 1.987 \text{ cal/gmol K}$

$[A]_o = 140.4 \text{ g/l}$, $w_o = 0.156 \text{ lb acido/lb aceite}$

$\Delta H_R = 15000 \text{ cal/gmol acido} = \text{cte}$, $c_p = 0.6 \text{ Btu/lb aceite } ^\circ\text{F} = \text{cte}$

2.15 Repetir el problema 2.14 si en lugar de disipar calor se eliminan 110000 cal/min .

2.16.- Determine la cantidad de calor necesario para que se obtenga una conversión de 70% , para los datos siguientes, indicando si se debe alimentarse o disiparse.

Reacción: Aceite acetilado $\longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Aceite secante.}$

$\ln k = 35.2 - \frac{44500}{RT}$, $k [=] \text{ min}^{-1}$, $R = 1.987 \text{ cal/gmol K}$

$F_t = 500 \text{ lb/hr}$

$w_o = 0.156 \text{ lb acido/lb aceite}$

$\Delta H_R = +15000 \text{ cal/gmol acido} = \text{cte}$,

$c_p = 0.6 \text{ Btu/lb aceite } ^\circ\text{F} = \text{cte}$

$V = 50 \text{ lt.}$

$T_o = 613.16^\circ\text{K}$

$M = 60.05$

2.17.- Elabore el balance de calor de un reactor de mezcla para obtener la ecuación y explique el uso de los signos para la alimentación y disipación de calor.

2.18.- Para la siguiente reacción: $A \longrightarrow R+S$, y los siguientes datos

$$T_o = 340^\circ\text{C}, V = 30 \text{ lt.}$$

$$k = 1.93716 \times 10^{15} e^{-22396/T} [=] \text{ min}^{-1}, T [=] \text{ K}$$

$$\Delta H_R = 15000 \text{ cal/gmol acido} = \text{cte},$$

$$c_p = 0.6 \text{ cal/gmol K} = \text{cte},$$

$$Q_s = 100000 \text{ cal/min (Alimentacion)}$$

$$(-r_A) = k[A], \rho = 0.9 \text{ g/cm}^3 = \text{cte}, w_o = 0.156 \text{ lbA/lb}_{\text{totales}}$$

a) Halle el flujo total necesario para obtener $X_A = 0.8$ si $\epsilon_A = 0$

b) Halle el flujo total necesario para obtener $X_A = 0.8$ si $\epsilon_A = 1$

2.19.- ¿Qué flujo total deberá alimentarse para los datos del problema anterior, en un reactor de mezcla adiabático de 30 lt para obtener 80% de conversión, si la reacción es en fase líquida.

2.20.- Para los datos siguientes, hallar el volumen y la temperatura de un reactor de mezcla:



$$\ln k = 35.2 - \frac{44500}{RT}, k [=] \text{ min}^{-1}, T [=] \text{ K}$$

$$\rho_o = 0.9 \text{ g/cm}^3; w_o = 0.156 \text{ lbA/lb}_{\text{totales}}$$

$$\Delta H_R = 15000 \text{ cal/gmol acido} = \text{cte}$$

$$c_p = 0.6 \text{ cal/gmol K} = \text{cte},$$

$$X_A = 0.7, F_{AO} = 500 \text{ lb/hr}$$

$$Q_s = 1000000 \text{ cal/min (alimentación)}$$

UNIDAD III

NO IDEALIDADES

3.1. CONCEPTOS Y MODELO DE MEZCLADO

Se dice que existe idealidad, en un tanque con agitación, cuando el mezclado es perfecto. Sin embargo, dependiendo del tipo de tanque, esta definición se aplica de diferentes maneras a cada caso en particular.

En el caso de un reactor intermitente, en el que se tiene una agitación mecánica y no existe alimentación de reactivos ni descarga de productos durante el proceso, la idealidad se establece diciendo que la concentración de un componente dado es la misma en todo el recipiente, en un momento dado. Esta última aclaración se hace ya que la variable de diseño de este reactor es el tiempo de reacción.

Tratándose de un reactor de mezcla, en el que se tiene una agitación mecánica y existe alimentación de reactivos así como descarga de productos durante el proceso, la idealidad se establece diciendo que la concentración de un componente dado es la misma en todo el recipiente, en cualquier momento de la reacción.

Por otra parte, en un reactor tubular, en el que no se tiene una agitación mecánica sino natural, existe alimentación de reactivos y descarga de productos en forma continua, la idealidad se establece diciendo que la concentración de un componente dado es la misma en una sección radial del recipiente, y además la concentración no es la misma longitudinalmente. Estas dos condiciones de idealidad se contraponen ya que la primera requiere que se tenga un régimen de flujo turbulento mientras que la segunda condición establece un régimen de flujo laminar.

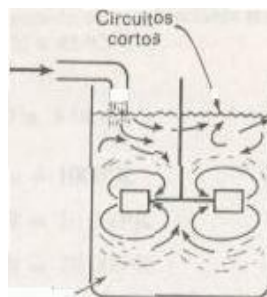


Figura 12
Una de las causas de la no idealidad

3.2. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS DE RESIDENCIAS

Si se conociera en forma exacta el camino que sigue cada molécula en el interior del reactor, o lo que es similar, una representación de la distribución de velocidades del fluido, se podría establecer el comportamiento del reactor. Aunque este sería un análisis completo, su complejidad resultaría impracticable.

En muchos casos no se requiere conocer la totalidad de los detalles que intervienen en este fenómeno, sino por ejemplo cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente. Esto se conoce como la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido y la información puede manejarse como una función de distribución.

3.2.1. DISTRIBUCIONES DE TIEMPOS DE RESIDENCIAS A PARTIR DE MEDICIONES DE RESPUESTAS (ENTRADA DE FUNCIÓN ESCALONADAS Y DE PULSACIONES)

La información necesaria para conocer una distribución del tiempo de residencia puede obtenerse de manera fácil y directa por un método conocido como: el método de estímulo respuesta. Cualquiera que sea el caso no es necesario que se trate de un reactor químico para obtener una distribución del tiempo de residencia, ya que lo que importa es determinar que tanto se aleja un sistema agitado de la idealidad.

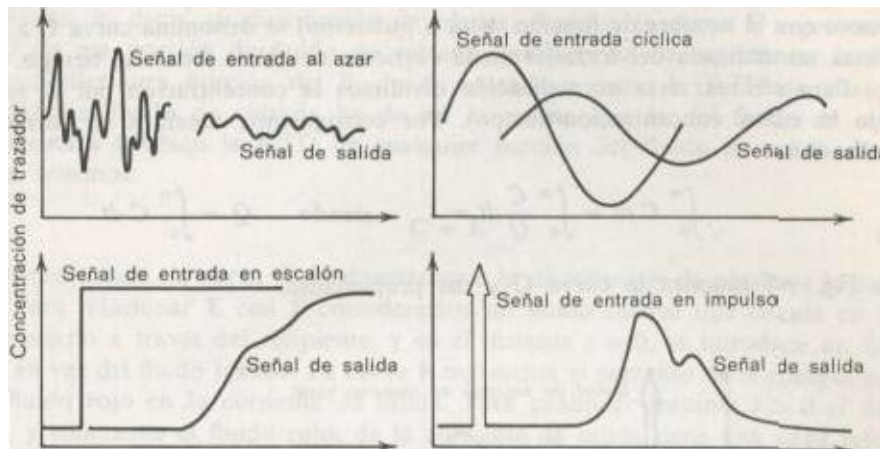


Figura 13
Diversos tipos de señal estímulo respuesta

3.2.2. DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS EN ESTADO DE MEZCLADO CONOCIDO.

Existen varios tipos de curvas de distribución, entre las que se pueden mencionar la curva **E** y la curva **F**.

La curva **E** se conoce como curva de distribución de edades, entendiendo el término de “edad”, de un elemento en la corriente de salida, como el tiempo que dicho elemento permaneció en el interior del recipiente.

Es importante mencionar que, en general, los distintos elementos del fluido siguen diferentes caminos en el tanque y tardarán tiempos diferentes en atravesarlo. La distribución de los tiempos de residencia, en la corriente de fluido que sale del recipiente, se denomina propiamente distribución de la edad a la salida (**E**), o distribución del tiempo de residencia (DTR) del fluido.

Si se normaliza esta distribución DTR el área bajo la curva será la unidad.

La técnica experimental de estímulo-respuesta permite obtener la información necesaria para elaborar la curva **E**. En esta experimentación se estimula al sistema mediante una perturbación, en la corriente de alimentación, y se determina cómo responde este al estímulo, en la corriente de salida.

El estímulo puede ser la inyección de un trazador, en el fluido que entra al recipiente, mientras que la respuesta es una representación del trazador, a la salida, en relación al tiempo. El trazador puede ser cualquier sustancia que sea detectable y que no altere el tipo de flujo en el recipiente. La inyección del trazador es una señal de entrada, que puede ser una señal al azar, una señal periódica, una señal en escalón, o una señal en impulso.

De hecho la curva **E** es una medida de la magnitud de la concentración del trazador a la salida del recipiente a un tiempo dado.

3.3. INTERPRETACIÓN DE DATOS DE RESPUESTA

La distribución **F** se obtiene cuando la señal trazadora que se alimenta es en escalón, y la curva representativa de la concentración del trazador a la salida del recipiente es el equivalente a una concentración acumulada. Dependiendo de la forma de esta curva se tiene una interpretación real del comportamiento del flujo en el interior del tanque en función del tiempo.

Es importante mencionar que el tipo de agitación así como su magnitud afectan directamente la forma de las distribuciones.

3.3.1. MODELO DE DISPERSIÓN

Pueden emplearse diversos tipos de modelos para caracterizar los tipos de flujo no ideal en los recipientes. En unos modelos se establece la analogía entre la mezcla en flujo real y la mezcla en los procesos difusionales, y se denominan *modelos de dispersión*. En otros se considera un conjunto de tanques de mezcla ideal, y todavía hay otros en que se suponen varias regiones de flujo conectadas*en serie o en paralelo. Algunos modelos son útiles para explicar las desviaciones de los sistemas reales respecto al flujo en pistón (caso de los reactores tubulares y los lechos de relleno); otros describen las desviaciones de los tanques reales con agitación respecto al tanque de mezcla ideal o de mezcla completa, y aún otros pretenden tener en cuenta las desviaciones de los lechos fluidizados y otros dispositivos de contacto.

3.3.2. MODELO DE TANQUES CON AGITACIÓN CONECTADOS EN SERIE

Distintos modelos de flujo pueden dar la misma curva de salida del trazador. Sin embargo, en los procesos lineales todos ellos conducen a la misma conversión; por lo tanto en estos procesos podremos utilizar cualquier modelo de flujo para determinar la conversión, siempre que el modelo elegido dé la misma curva de respuesta del trazador que el reactor real. En el modelo más sencillo que podemos utilizar, se supone que cada elemento del fluido pasa a través del recipiente sin ínter mezclarse con los elementos adyacentes, y la distribución de edades del material en la corriente de salida, nos indica cuánto tiempo ha permanecido en el reactor cada uno de estos elementos individuales. En consecuencia, para el reactante A en la corriente de salida concentración del reactante que permanece en un

Se establece un eje longitudinal y uno axial, para distinguir entre la mezcla en la dirección de flujo y la mezcla en dirección lateral o radial, que no vamos a considerar en principio, y de orden de magnitud puede ser muy diferente; por ejemplo, en el flujo laminar de fluidos a través de tubos, la mezcla axial se debe principalmente a los gradientes de velocidad del fluido, mientras que la mezcla radial se debe solamente a la difusión molecular.

En general, este modelo representa satisfactoriamente el flujo cuando no se desvía demasiado del de flujo en pistón, como por ejemplo en lechos de relleno y en tuberías.

Si se impone un pulso ideal a un fluido en circulación, la difusión modifica esta pulsación. Para grados de dispersión pequeños (si $D_{ju}L$ es pequeño) la curva del trazador no cambia significativamente de forma a su paso por el punto de medida (durante el tiempo que se está midiendo). En estas condiciones la solución no resulta difícil, y da una curva C simétrica.

3.4. CONVERSIÓN EN REACTORES NO IDEALES

Toda la información obtenida a partir del trazador, independientemente de la curva de respuesta, se utiliza finalmente para predecir la conversión real que se obtendrá a la salida de un tipo de reactor dado. Esta conversión real es menor, en la misma medida de la no idealidad, a la conversión esperada.

3.4.1. MODELO DE FLUJO SEGREGADO

Los diferentes modelos varían en complejidad; por ejemplo, hay modelos de un parámetro que representan adecuadamente los lechos de relleno o los reactores tubulares; mientras que se han propuesto modelos de dos a seis parámetros para representar los lechos fluidizados.

Como el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos, y esto se repite un número considerable de veces durante el flujo del fluido a través del recipiente, podemos considerar que estas per-

turbaciones son de naturaleza estadística, como ocurre con la difusión molecular. La ecuación diferencial que rige la difusión molecular en la dirección x viene dada por la ley de Fick.

3.4.2. MODELO DE DISPERSIÓN

Consideremos el flujo en pistón de un fluido al que le superponemos un grado de retromezcla o intermezcla, cuya magnitud es independiente de la posición dentro del recipiente. Esta condición implica que no existen zonas muertas ni hay desviaciones o cortocircuitos de fluido en el recipiente, y el modelo de flujo se llama *flujo disperso en pistón* o, abreviadamente, *modelo de dispersión*. En la Fig. 9-11 se representan estas condiciones. Obsérvese que, en este modelo, variando las intensidades de turbulencia o las condiciones de intermezcla, las características de flujo pueden variar desde el flujo ideal en pistón hasta el flujo en mezcla completa. En consecuencia, el volumen necesario para el reactor real estará comprendido entre los volúmenes calculados para flujo en pistón y mezcla completa.

3.4.3. CONVERSIONES DE ACUERDO CON EL MODELO DE TANQUES CON AGITACIÓN CONECTADOS EN SERIE

El cálculo de la conversión, para este caso depende del número de reactores que se considere en la serie, de tal manera que se puede utilizar la siguiente relación:

$$\frac{[A]_{N \text{ tanques}}}{[A]_{\text{tubular}}} = 1 + \frac{(k\tau)^2}{N} \dots 169)$$

3.4.4. CONVERSIONES DE ACUERDO AL MODELO DEL REACTOR CON RECIRCULACIÓN

El cálculo de la conversión, para este caso depende de la suma de contribuciones del primer paso, del segundo, etc. que se considere en la serie, de tal manera que se puede utilizar la siguiente relación:

$$C_{\theta} = e^{-\theta} \left(\frac{\theta^4}{4!} + \frac{\theta^9}{9!} + \frac{\theta^{14}}{14!} + \dots \right) \dots 170)$$

FUENTES CONSULTADAS

Levenspiel, Octave
Ingeniería de las Reacciones Químicas
Ediciones Repla, S.A.

Smith, J.M.
Chemical Engineering Kinetics
Mc Graw Hill