



FEB 2019

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

**UNIDAD DE INVESTIGACION DE LA FACULTAD DE
INGENIERIA QUIMICA**



INFORME FINAL DE INVESTIGACION

**TEXTO: "INTRODUCCION AL DISEÑO DE
REACTORES QUIMICOS HOMOGENEOS"**

AUTOR: PABLO BELIZARIO DIAZ BRAVO

PERIODO DE EJECUCION: Del 01/01/2017 al 31/12/2018

(Resolución de aprobación N° 109-2017-R)

CALLAO, 2018

PERU

DEDICATORIA

Mi gratitud eterna a Dios por iluminar cada día mi camino y hacer de su voluntad mi destino. A mis padres, por haberme dado la herramienta principal para enfrentar a la vida. A mi esposa Guadalupe, por otorgarme en su amor, comprensión y apoyo para sobresalir ante cualquier obstáculo, a mis hijos Eric, Marco y Pablo por ser los motivos por el cual aún sigo soñando en alcanzar mis objetivos. A mis colegas de la Facultad de Ingeniería Química de la UNAC por sus palabras de aliento, a mis estudiantes que son mi constante inspiración. Finalmente, al VRI de la UNAC por el financiamiento parcial del texto.

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, possibly 'G. Guadalupe', written in a cursive script.

INDICE

	Paginas
I INDICE	
Tabla de contenidos	4
II PROLOGO	10
III INTRODUCCIÓN	11
IV CONTENIDO DE TEXTO	13
Capítulo I Conceptos fundamentales de la cinética y termodinámica	
1.1 Introducción	13
1.2 Calor de reacción	14
1.3 Equilibrio químico	16
1.3.1 Estado estándar	17
1.3.2 Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio	20
1.3.3 Principio de Le-Chatelier	21
Capítulo II Cinética de las reacciones químicas	
2.1 Introducción	29
2.2 Velocidad de reacción	31
2.3 Variables que afectan la velocidad de reacción	33
2.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción	35
2.5 Clasificación de las reacciones químicas	38
2.6 Mecanismos de reacción	40
2.6.1 Reacciones sin mecanismo en cadena	40
2.6.2 Reacciones con mecanismo en cadena	41
2.6.3 Reacciones con mecanismo en cadena ramificada	42
2.6.4 Ensayos con modelos cinéticos	42
2.7 Interpretación de datos cinéticos experimentales	49

2.7.1 Método diferencial	50
2.7.2 Método integral	62
2.7.3 Método de las velocidades iniciales	65
2.7.4 Método de las presiones totales	67
2.7.5 Método de la vida media	69
2.7.6 Método de las propiedades físicas	73
2.8 Reacciones reversibles	79
2.9 Reacciones complejas	87
2.9.1 Reacciones paralelas, simultaneas o concurrentes	87
2.9.2 Reacciones en serie o consecutivas	94
2.10 Reacciones en fase gaseosa con volumen variable	99

Capítulo III Diseño de reactores ideales homogéneos isotérmicos

3.1 Introducción	114
3.2 Ecuación del balance de materia	115
3.3 Reactor discontinuo (batch)	116
3.3.1 procesos a volumen constante	117
3.3.2 Procesos a presión constante	118
3.4 Reactores continuos	126
3.4.1 Reactor tanque agitado (CSTR)	126
3.4.2 Reactor tubular (PFR)	136
3.5 Reactor semicontinuo	149

Capítulo IV Diseño de reactores ideales homogéneos no isotérmicos

4.1 Introducción	158
4.2 Balance de energía para reacciones simples	159
4.3 Reactor discontinuo no isotérmicos	168
4.4 Reactor continuo tanque agitado no isotérmico	179
4.5 Reactores tubular no isotérmico	189

Capítulo V Combinación de reactores múltiples y de recirculación	
5.1 Reactores CSTR en serie	198
5.2 Métodos de cálculos en reactores en serie	200
5.3 Reactores PFR en serie	214
5.4 Reactores combinados en serie-paralelo	216
5.4.1 Reactores combinados en serie	216
5.4.2 Instalaciones en serie-paralelo	216
5.5 Reactor PFR con recirculación	221
V REFERENCIAS	229
VI APÉNDICE	232
6.1 Resultados de problemas propuestos	233
6.2 Capacidades caloríficas de gases en el estado de gas ideal	237
6.3 Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298,15 K	238
VII ANEXOS	240
7.1 Método de Runge-Kutta de 4to orden	241



TABLA DE CONTENIDOS

Tabla N° 1.1	Calor de formación y parámetros de los reactantes y productos.	22
Tabla N° 1.2	Calor de reacción y % de error al considerar nulo el efecto de la temperatura.	23
Tabla N° 1.3	Parámetros A, B, C y D de los reactantes y productos	24
Tabla N° 1.4	Propiedades críticas y coeficientes de fugacidad	26
Tabla N° 1.5	Calor de formación y energía libre de Gibbs de reactantes y productos.	28
Tabla N° 2.1	Concentraciones iniciales de los reactantes y velocidad de reacción.	54
Tabla N° 2.2	Valores de X1, X2 e Y	55
Tabla N° 2.3	Valores de concentraciones en cada tiempo	56
Tabla N° 2.4	Concentraciones del reactivo en diferentes tiempos	58
Tabla N° 2.5	Elaboración de datos de logaritmo velocidad	59
Tabla N° 2.6	Logaritmo de velocidad y de la concentración	60
Tabla N° 2.7	$1/C_A$ en función del tiempo	62
Tabla N° 2.8	Concentraciones del tiosulfato sodio y yoduro de metilo en función del tiempo.	63
Tabla N° 2.9	Logaritmo $(\lambda_t - \lambda_\infty)$ en función del tiempo	82
Tabla N° 2.10	Concentraciones de A y R en función del tiempo	86
Tabla N° 3.1	Datos experimentales de Concentración del reactante y velocidad de reacción.	133
Tabla N° 3.2	Conversión y la inversa de velocidad	134

Tabla N° 3.3	Datos de $f(x)$	140
Tabla N° 4.1	Conversión y la función $f(x)$	171
Tabla N° 4.2	Temperatura y tiempo para cada conversión	175
Tabla N° 4.3	Tiempo para cada conversión usando polymath	176
Tabla N° 4.4	Tiempo para cada conversión	177
Tabla N° 4.5	Balances de materia y energía en función de la temperatura para proceso adiabático.	194



TABLA DE CONTENIDOS

Figura N° 1.1	Esquema de un proceso químico	13
Figura N° 1.2	Fugacidad del soluto en función de la molalidad	19
Figura N° 1.3	Constante de equilibrio en función de la inversa de la temperatura.	20
Figura N° 2.1	Logaritmo de K en función de 1/T	36
Figura N° 2.2	Diagrama $\Delta C_A/\Delta t$ en función del tiempo	57
Figura N° 2.3	Grafica de $\ln(-r_A)$ en función de $\ln(C_A)$	59
Figura N° 2.4	Grafica de $\ln(-r_A)$ en función de $\ln(C_A)$	61
Figura N° 2.5	Grafica de $1/C_A$ en función del tiempo	63
Figura N° 2.6	Grafica de y en función del tiempo	65
Figura N° 2.7	Grafica de $\ln(-r_A)$ en función de $\ln(P_{NO})$	66
Figura N° 2.8	Grafica de y en función del tiempo	69
Figura N° 2.9	Grafica de $1/\lambda_t$ en función del tiempo	78
Figura N° 2.10	Grafica de $\ln(\lambda_t - \lambda_\infty)$ en función del tiempo	82
Figura N° 2.11	Grafica de concentraciones de reactantes y productos en función del tiempo.	86
Figura N° 2.12	Grafica de concentraciones de reactantes y productos en reacciones paralelas en función del tiempo.	91
Figura N° 2.13	Irradiaciones para reacciones en serie	94

Figura N° 2.14	Concentraciones de reactantes y productos en reacciones en serie en función del tiempo.	96
Figura N° 2.15	Concentración de reactantes y productos en reacciones en serie en función del tiempo.	96
Figura N° 2.16	Concentración máxima del reactante B en reacciones en serie en función del tiempo.	97
Figura N° 3.1	Esquema de un reactor discontinuo (batch)	116
Figura N° 3.2	Diagrama de diseño de un reactor batch a volumen constante: a) En términos de concentración y b) en términos de conversión.	118
Figura N° 3.3	Diagrama de diseño de un reactor batch a presión Constante.	119
Figura N° 3.4	Diagrama de diseño de un reactor continuo tanque agitado (CSTR).	126
Figura N° 3.5	Inversa de la velocidad de reacción en función de la concentración para un reactor CSTR.	128
Figura N° 3.6	Inversa de la velocidad de reacción en función de la conversión para un reactor CSTR.	128
Figura N° 3.7	Grafica de la inversa de la velocidad de reacción en función de la conversión para un reactor CSTR.	135
Figura N° 3.8	Esquema de un reactor tubular (PFR)	136
Figura N° 3.9	Esquema del Balance de materia de un diferencial de volumen ΔV del reactor tubular	137

Figura N° 3.10	Inversa de la velocidad en función de la concentración para un reactor tubular.	138
Figura N° 3.11	Grafica de $f(x)$ en función de la conversión para un reactor tubular.	140
Figura N° 3.12	Comparación del tamaño de un reactor CSTR y PFR para una conversión de 80%.	143
Figura N° 4.1	Temperatura en función del tiempo para procesos: isotérmico, adiabático, y no isotérmico.	178
Figura N° 4.2	Conversión en función del tiempo para procesos: isotérmico, adiabático, y no isotérmico.	178
Figura N° 4.3	Balances de materia y energía para un reactor CSTR Adiabático.	180
Figura N° 4.4	Reactor CSTR adiabático con tres soluciones posibles	181
Figura N° 4.5	Grafica de la conversión (BM) y (BE) en función de la Temperatura.	186
Figura N° 4.6	Balances de materia y energía en función de la temperatura para un proceso adiabático en reactor CSTR.	194
Figura N° 5.1	Esquema de reactores CSTR instalados en serie	198
Figura N° 5.2	Perfil de concentraciones en una batería de reactores CSTR.	200
Figura N° 5.3	Balance de masa y la ecuación cinética para un reactor CSTR.	203
Figura N° 5.4	Balance de masa y la ecuación cinética para una batería de reactores CSTR de distintos tamaños.	204
Figura N° 5.5	Balance de masa y la ecuación cinética para una batería de reactores CSTR de tamaños iguales.	204

Figura N° 5.6	Esquema del balance de masa para una batería de reactores CSTR (método de Eldridge y Piret)	205
Figura N° 5.7	Esquema del balance de masa y la ecuación cinética para un reactor CSTR.	211
Figura N° 5.8	Balance de masa y la ecuación cinética para una batería de reactores CSTR en serie.	212
Figura N° 5.9	Curva de operación y diagonal para una batería de reactores CSTR en serie.	213
Figura N° 5.10	Esquema de reactores PFR instalados en serie	214
Figura N° 5.11	Esquema de un reactor PFR con recirculación	221



II PROLOGO

Esta obra es el resultado de mi experiencia en la docencia universitaria por más de 30 años en el área de ingeniería, específicamente en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao. Está estructurado para que el estudiante de Ingeniería Química y otras ramas afines aprendan el diseño de reactores ideales homogéneos, para posteriormente incursionar al diseño de sistemas reales.

Una de las tareas fundamentales del ingeniero químico, es transformar la materia a gran escala mediante procesos físicos y químicos. El reactor es el corazón del proceso químico, por tal motivo su dimensionamiento es muy importante ya que en él convergen todos los cambios que relacionan la fisicoquímica, la termodinámica, la cinética química y los fenómenos de transporte, herramientas que el ingeniero químico debe conocer para comprender los procesos químicos.

Este texto, pretende servir de guía al estudiante para entender la cinética de reacción, y el cálculo del volumen del reactor a distintas condiciones de operación, de modo tal que no le resulten complejos y puedan resolver con facilidad usando las disciplinas básicas mencionadas y el uso de herramientas y métodos de cálculo.

Mi reconocimiento a la Universidad Nacional del Callao mi alma mater, por la oportunidad de haberme permitido desarrollar en las asignaturas de termodinámica, transferencia de calor, la ingeniería de las reacciones químicas, y otras que sirven de sustento para la realización de esta obra, y a mis estudiantes del curso de ingeniería de reacciones químicas I, quienes me permiten innovar cada semestre nuevos ejercicios y problemas del curso.

Ing. MSc. Pablo B. Diaz Bravo



III INTRODUCCIÓN

Una de las tareas del ingeniero cuando está frente a una serie de operaciones que transforman insumos o materias primas mediante procesos físicos y químicos es el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En el caso de transformaciones químicas (o bioquímicas) de la materia, el reactor químico es el corazón del proceso. Diseñar un reactor químico implica, determinar el tamaño del recipiente necesario para obtener una cantidad específica de producto y evaluar las variables como la temperatura, presión y composición de la mezcla reaccionante en varias partes del recipiente. Para el efecto, se requiere conocer las condiciones de entrada al reactor, tales como la presión, temperatura y composición de los reactantes, así como el método de operación del reactor, es decir si opera en forma discontinua, continua, isotérmico, no isotérmico, o adiabático, etc. Para un buen diseño de reactores, se requiere el conocimiento de la termodinámica, la cinética química y de algunos procesos físicos, tales como las leyes de conservación de la materia y energía para cada tipo de reactor.

En este sentido, mi experiencia en la docencia universitaria por más de 30 años en el área de ingeniería, me ha permitido elaborar este texto "Introducción al diseño de reactores químicos homogéneos", para estudiantes del área de ingeniería química y afines. Su contenido se ha estructurado siguiendo una lógica de modo tal que permita entender con facilidad el diseño de reactores químicos homogéneos, para posteriormente incursionar al diseño de sistemas reales. Así, en el capítulo I se incluye los conceptos básicos de la termodinámica y la cinética química. En el capítulo II, se exponen los principios teóricos de la cinética química, y los métodos de la interpretación de datos cinéticos experimentales que permitan conocer la velocidad de reacción para posteriormente aplicar al diseño de reactores. El capítulo III, trata del diseño de reactores ideales homogéneos isotérmicos, tanto de reactores discontinuos y los continuos de tipo tanque agitado y de flujo pistón o tubular, incluyendo los reactores semicontinuos. En el capítulo IV, se trata



el diseño de reactores ideales homogéneos no isotérmicos. En estos procesos se recurre al balance de energía que permite encontrar una relación de la temperatura con la conversión. Finalmente, en el capítulo V se analizan sistemas combinados de reactores CSTR y PFR montados en serie y paralelo, así como reactores PFR con recirculación. En cada uno de los temas se presentan ejemplos de problemas resueltos, y al finalizar cada capítulo un conjunto de problemas propuestos con sus respectivas respuestas para que el lector puede verificarlo.

En este texto, se ha tratado en lo posible cubrir aspectos de diseño de reactores químicos más comunes usados en la industria. Por consiguiente, pongo a disposición su difusión, esperando las críticas y sugerencias que serán muy valiosas y permitirá su mejora continua. Finalmente, quiero agradecer a mis colegas de la Facultad de Ingeniería Química por el apoyo anímico y de aliento para hacer realidad esta obra, y en especial a mis estudiantes de ingeniería de las reacciones químicas I, cuyo entusiasmo y esfuerzo de investigación son una constante inspiración enriqueciendo así mi vida.

Ing. M.Sc. Pablo B. Diaz Bravo



IV CONTENIDO DEL TEXTO

Capítulo I

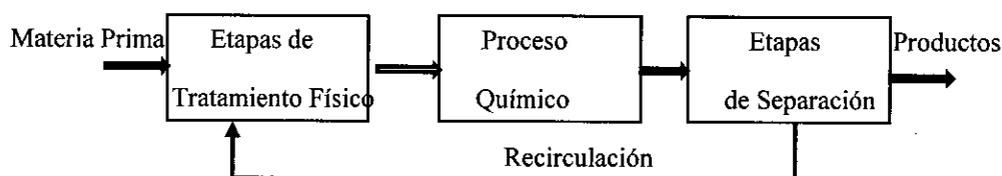
CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA CINÉTICA Y TERMODINÁMICA

1.1 Introducción

Los procesos químicos industriales nacen de proyectos. Para obtener económicamente un determinado producto a partir de materias primas se someten a etapas diferentes de tratamiento, tal como se observa en la siguiente figura.

FIGURA N° 1.1

ESQUEMA DE UN PROCESO QUÍMICO



Fuente: Levenspiel Octave (1974)

Las materias primas generalmente son sometidas a una serie de etapas de tratamiento físico (chancado, molienda, mezclado, etc.) para ponerlos en la forma adecuada en que puedan reaccionar químicamente. Seguidamente pasan al reactor para la transformación química. Los productos de reacción generalmente salen con impurezas por lo que requieren de etapas de separación (destilación, extracción, secado, etc.) para obtener el producto deseado.

Al diseñar un reactor se deben considerar los siguientes factores: el tipo y el tamaño requerido, las características del intercambio de energía

(generalmente en forma de calor) con el entorno, y las condiciones de operación (temperatura, presión, composición y velocidades de flujo). Para el diseño del reactor se ha de disponer de información de la termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor, transporte de materia, y economía. El diseño de reactores químicos es una tarea específica del ingeniero químico, y tal vez la actividad que más lo justifica dentro de las ingenierías.

En el diseño de un reactor químico se plantean dos interrogantes:

¿Hasta dónde puede transcurrir la reacción y cuál será su extensión máxima posible?

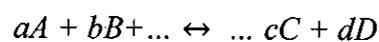
¿Con que rapidez se puede alcanzar un estado próximo al equilibrio?

Indudablemente, la primera pregunta concierne a la termodinámica. La termodinámica es capaz de predecir una conversión favorable en condiciones determinadas de presión y temperatura, pero no puede asegurar que la reacción transcurra a una velocidad medible. En cambio, la segunda corresponde a la cinética química, y otras como la transmisión de calor.

La termodinámica suministra dos fuentes importantes de información necesarios para el diseño del reactor: El calor absorbido o desprendido durante la reacción y la conversión máxima posible. Esta conversión máxima se da en el equilibrio donde la velocidad neta de la reacción es nula.

1.2 Calor de reacción

Se define como la energía desprendida o absorbida durante la reacción química a condiciones de presión y temperatura. Si la reacción ocurre a presión constante, el calor de reacción es igual al cambio de entalpia. Sea la reacción:



$$\Delta \dot{H}_R = \sum_i v_i \dot{H}_{f(i)} \quad (1.1)$$

Donde: ν_i es el índice estequiométrico del componente i : (-) para reactantes, (+) para productos y (0) para neutras o inertes. $\dot{H}_{f(i)}$ es la energía (entalpía) estándar de formación del componente i . Si $\Delta\dot{H}_R = (-)$, la reacción es exotérmica y es endotérmica para $\Delta\dot{H}_R = (+)$. Los valores de la entalpía estándar de formación de compuestos químicos se dan en el apéndice C.

La variación del calor de reacción con la temperatura depende de la diferencia de capacidades caloríficas molares de los productos y reactantes. Así para una temperatura cualesquiera T , el calor de reacción es:

$$\Delta\dot{H}_R(T) = \Delta\dot{H}_R(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta\dot{C}_P dT \quad (1.2)$$

$$\Delta\dot{C}_P = \sum_i \nu_i \dot{C}_{P(i)} \quad (1.3)$$

Donde: $\Delta\dot{H}_R(T_0)$ es el calor de reacción a una temperatura referencial, generalmente a 25 °C (298,15 K) donde se dispone de los calores de formación de los compuestos, $\dot{C}_{P(i)}$ es la capacidad calorífica molar de los componentes i (ver apéndice B).

Sea,

$$\frac{\dot{C}_{P_i}}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} \quad (1.4)$$

Entonces,

$$\frac{\Delta\dot{C}_P}{R} = \sum_i \nu_i A_i + \sum_i \nu_i B_i T + \sum_i \nu_i C_i T^2 + \sum_i \nu_i D_i T^{-2} \quad (1.5)$$

$$\frac{\Delta\dot{C}_{P(i)}}{R} = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2} \quad (1.6)$$

Reemplazando la ecuación (1.6) en (1.2) resulta,

$$\Delta\dot{H}_R(T) = \Delta\dot{H}_R(T_0) + R \int_{T_0}^T (\Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2}) dT \quad (1.7)$$

El efecto de la presión sobre el calor de reacción para sistemas gaseosos depende de la desviación del comportamiento de los componentes respecto a los gases ideales. Si los reactantes y productos se comportan como gases ideales el efecto es nulo. Sin embargo, se pueden hallar algunas correlaciones que permitan el cálculo de los efectos de la temperatura y presión en algunos textos de termodinámica.

1.3 Equilibrio químico

Para sistemas abiertos el cambio de la energía libre de Gibbs²⁰ es,

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (1.8)$$

Reemplazando las derivadas parciales por sus equivalencias se transforma en,

$$d(nG) = (nv)dP - (ns)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.9)$$

Pero, $dn_i = v_i d\varepsilon$

Donde: μ_i es el potencial químico de componentes i , y ε es la coordenada de reacción. Luego,

$$d(nG) = (nv)dP - (ns)dT + \sum_i v_i \mu_i d\varepsilon \quad (1.10)$$

Cuando la reacción alcanza el equilibrio, la temperatura y la presión permanecen constantes y el cambio de la energía libre de Gibbs es cero. Es decir,

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon} \right]_{P,T} = 0 \quad (1.11)$$

Como el potencial químico de componentes i es igual a la energía libre molar parcial de Gibbs,

$$\mu_i = \bar{G}_i = \hat{G}_i + RT \ln \hat{a}_i \quad (1.12)$$

Reemplazando la expresión anterior en (1.11) resulta

$$\sum_i v_i (\hat{G}_i + RT \ln \hat{a}_i) = 0 = \sum_i v_i \hat{G}_i + RT \sum_i \ln(\hat{a}_i)^{v_i} \quad (1.13)$$

$$-\Delta \hat{G} = RT [\ln(\hat{a}_i)^{v_i} + \ln(\hat{a}_j)^{v_j} + \ln(\hat{a}_k)^{v_k} + \dots] \quad (1.14)$$

Usando la propiedad logarítmica y definiendo, k como la constante de equilibrio²¹ resulta,

$$k = \prod_{i=1}^N (\hat{a}_i)^{v_i} = \exp\left(\frac{-\Delta \hat{G}}{RT}\right) \quad (1.15)$$

Donde \hat{a}_i es la actividad efectiva del componente i en la mezcla, así:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \frac{\text{fugacidad efectiva de componentes } i \text{ en la mezcla}}{\text{fugacidad de componentes } i \text{ puro en estado estandar}} \quad (1.16)$$

La constante de equilibrio de una reacción química, indica en qué grado los reactivos se transforman en productos, una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Así, si $k \gg 1$, la reacción progresa irreversiblemente hasta que se agota el reactivo limitante. Para $k \approx 1$, en el equilibrio las concentraciones de

reactivos y productos son similares, y si $k < 1$, la reacción es reversible y muy desplazada hacia los reactivos, con poca formación de productos.

1.3.1 Estado estándar

Para reacciones en fase gaseosa, el estado estándar es el estado del gas ideal puro a la presión de 1 bar y temperatura del sistema, luego $\hat{f}_i = 1$

Entonces,

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i \quad (1.17)$$

Sea la reacción: $aA + bB + \dots \leftrightarrow \dots cC + dD$

$$\text{Luego, } k = \frac{\hat{a}_C^c \hat{a}_D^d}{\hat{a}_A^a \hat{a}_B^b} = \frac{\hat{f}_C^c \hat{f}_D^d}{\hat{f}_A^a \hat{f}_B^b}$$

Definiendo $\hat{\phi}_i$ como el coeficiente de fugacidad de componentes i en solución,

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \frac{\text{fugacidad efectiva de componentes } i \text{ en la mezcla}}{\text{presión parcial de componentes } i} \quad (1.18)$$

Resulta,

$$\hat{f}_i = y_i P \hat{\phi}_i \quad (1.19)$$

Reemplazando la expresión anterior en (1.15)

$$k = \prod_{i=1}^N (\hat{f}_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^N (y_i P \hat{\phi}_i)^{v_i} = P^{\nu} k_y k_{\hat{\phi}} = k_P k_{\hat{\phi}} \quad (1.20)$$

Donde,

$$k_{\hat{\phi}} = \frac{\hat{\phi}_C^c \hat{\phi}_D^d}{\hat{\phi}_A^a \hat{\phi}_B^b} \quad (1.21)$$

El coeficiente de fugacidad efectiva es función de la composición, temperatura y presión,

$$\hat{\phi}_i = \phi(\{y_i\}, P, T) \quad (1.22)$$

Los coeficientes de fugacidad de los componentes se pueden evaluar usando las relaciones *PVT*: es decir, ecuaciones de estado o correlaciones generalizadas. Sin embargo, para el cálculo del coeficiente se requiere conocer la composición de la mezcla. Una alternativa de solución es usar procedimientos iterativos. Es decir, se supone un comportamiento ideal donde $k_{\hat{\phi}} = 1$. Para un valor de P y T conocidos se determina k y la composición de

la mezcla. Posteriormente, se determinan los coeficientes de fugacidad para cada componente y el valor de k_{ϕ} . Se corrigen las composiciones hasta que la sumatoria de las composiciones sea igual a la unidad.

Para una mezcla ideal se puede usar la siguiente expresión,

$$k = P^{\nu} k_y k_{\phi} = k_p k_{\phi} \quad (1.23)$$

Donde, $\hat{\phi}_i = \phi_i(P, T)$

El coeficiente de fugacidad corresponde a una sustancia pura, independiente de la composición.

A bajas presiones la fase gaseosa se comporta como gas ideal, luego la expresión anterior se reduce a,

$$k = P^{\nu} k_y = k_p \quad (1.24)$$

En términos de concentración la ecuación (1.24) se puede expresar como,

$$k = \prod_{i=1}^N (P_i)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^N (RT C_i)^{\nu_i} = (RT)^{\nu} k_c \quad (1.25)$$

Si $\nu = 0$ entonces,

$$k = k_c = k_p \quad (1.26)$$

Para sólidos y líquidos, el estado estándar es el sólido o líquido puro a la presión de 1 atm (1 bar). Luego $\hat{f}_i \neq 1$, por tanto,

$$k = \prod_{i=1}^N (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad (1.27)$$

Para líquidos, se recurre a una propiedad auxiliar de la termodinámica denominado coeficiente de actividad γ

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (1.28)$$

Reemplazando la expresión anterior en (1.16)

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \frac{x_i \gamma_i f_i}{f_i} \quad (1.29)$$

Donde el término $\frac{\hat{f}_i}{f_i}$ se aproxima a la unidad. Sin embargo, para sistemas a presiones elevadas se puede evaluar,

$$d \ln f_i = \frac{\nu_i}{RT} dP \quad (1.30)$$

Integrando desde el estado estándar hasta la presión P , se obtiene

$$\frac{f_i}{\hat{f}_i} = \exp \int_1^P \frac{v_i}{RT} dP \quad (1.31)$$

A presiones bajas,

$$\hat{a}_i = x_i \gamma_i \quad (1.32)$$

Luego,

$$k = \prod_{i=1}^N (x_i \gamma_i)^{v_i} \quad (1.33)$$

Si la mezcla se comporta como solución ideal (soluciones concentradas)

$$k = \prod_{i=1}^N (x_i)^{v_i} \quad (1.34)$$

Conocida también como *ley de acción de masas*.

En soluciones diluidas $\hat{a}_i = x_i$ está lejos de la realidad, por lo que se recurre a estados de referencias hipotéticos (o ficticios) para el soluto. Este estado hipotético es aquel donde el soluto obedece a la ley de Henry hasta una molalidad igual a la unidad. La ley de Henry es una relación lineal,

$$\hat{f}_i = H_i m_i \quad (1.35)$$

En el estado hipotético, $m_i = 1$. Luego,

$$\bar{\bar{f}}_i = H_i \quad (1.36)$$

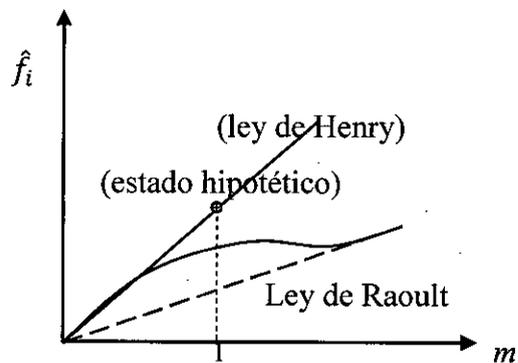
Donde $\bar{\bar{f}}_i$ es la fugacidad del componente i en el estado hipotético.

Entonces la actividad del soluto se puede representar por la molalidad.

$$\hat{a}_i = \frac{f_i}{\bar{\bar{f}}_i} = m_i \quad (1.37)$$

FIGURA N° 1.2

FUGACIDAD DEL SOLUTO \hat{f}_i EN FUNCIÓN DE LA MOLALIDAD



Fuente: Smith-Van Ness (2003).

[Firma manuscrita]

La ecuación (1.37) indica la ventaja de este estado estándar que proporciona una relación simple entre la fugacidad y la concentración para casos en que la ley de Henry es válida.

En soluciones diluidas el soluto obedece a la ley de Henry (fracción molar cercano a cero) en cambio el disolvente satisface la ley de Raoult (fracción molar cercano a la unidad)

1.3.2 Efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio

Como la temperatura del estado estándar es la misma de la mezcla en el equilibrio, el calor de reacción estándar ΔH° y la energía libre estándar de Gibbs ΔG° varían con la temperatura. La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura está dada por la ecuación de Vant' Hoff,

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.38)$$

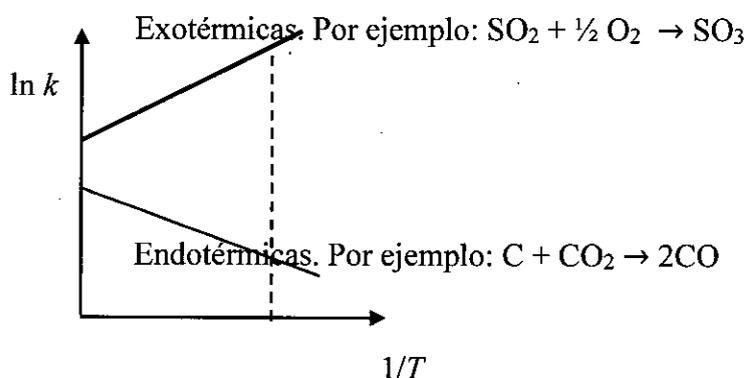
Donde: ΔH° es el calor de reacción estándar.

Una solución aproximada de esta expresión se obtiene al considerar que el calor de reacción es independiente de la temperatura.

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.39)$$

Figura N° 1.3

CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA



Fuente: Smith-Van Ness (2003)

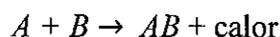
[Firma manuscrita]

La expresión (1.39) representa una relación lineal, así la gráfica $\ln k$ en función de la inversa de la temperatura puede presentar pendientes positivas (reacciones exotérmicas) o negativas (reacciones endotérmicas) tal como se observa en la figura N° 1.3.

1.2.3 Principio de Lee-Chatelier

Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio es conocido también como el principio de Lee-Chatelier el cual indica que: Si la reacción es exotérmica se puede considerar al calor como uno de los productos, por lo que, al aumentar la temperatura a presión constante, se sobre tensiona el lado de los productos, y el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, generando la disminución de la constante de equilibrio k , y de la conversión.



Ahora, si la reacción es endotérmica, el calor se considera como un reactivo. Por lo tanto, al aumentar la temperatura se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia los productos, generando el incremento de la constante de equilibrio k , y aumentando la conversión.



Caso contrario si se disminuye la temperatura.

Efecto de la presión

El cambio de la presión sobre el equilibrio afecta solo las reacciones en equilibrio en fase gaseosa a temperatura constante, siempre y cuando el número de moles de los reactantes sea diferente al número de moles de los productos. Así, para $\nu < 0$, un aumento de la presión a temperatura constante involucra el incremento de k_y en la ecuación (1.24) generando el aumento de moles de los productos. Caso contrario si $\nu > 0$.

Por ejemplo, sea la reacción: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$

Los moles de los productos son menores que la de los reactantes ($\nu = -1$) al aumentar la presión, aumenta k_y , favoreciendo la formación de productos.

Caso contrario al disminuir la presión.

Por otro lado, una solución más exacta de la ecuación de Van't Hoff se obtiene suponiendo que el calor de reacción es función de la temperatura. Entonces, integrando la ecuación (1.38) resulta,

$$\ln k = \int \frac{\Delta \dot{H}}{RT^2} dT + I \quad (1.40)$$

Pero,

$$\Delta \dot{H}_R(T) = \int_{T_0}^T \Delta \dot{C}_P dT + J \quad (1.41)$$

Reemplazando (1.6) en (1.41) e integrando se obtiene,

$$\frac{\Delta \dot{H}_R}{R} = \Delta AT + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \frac{\Delta D}{T} + \frac{J}{R} \quad (1.42)$$

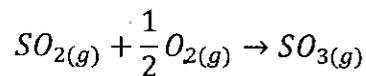
Reemplazando la expresión anterior en la ecuación (1.40) e integrando resulta,

$$\ln k = \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} - \frac{J}{RT} + I \quad (1.43)$$

Las constantes J e I se determinan a una temperatura referencial, generalmente a 298 K y usando los datos de los calores de formación y la energía libre de Gibbs de las componentes dadas en las tablas del apéndice C. Adicionalmente se puede usar la ecuación (1.15).

Ejemplo 1.1

Hallar el calor de reacción a 1000, 900, 800 y 700 K y el porcentaje de error al no considerar el efecto de la temperatura para la siguiente reacción:



Solución

Se elabora la siguiente tabla con los datos del apéndice B y C:

TABLA N° 1.1
CALOR DE FORMACIÓN Y PARÁMETROS DE LOS REACTANTES
Y PRODUCTOS

Componente	v_i	H_f	A	B	C	D
SO ₃	1	-305 720	8,060	1,056x10 ⁻³	-	-2,028x10 ⁵
SO ₂	-1	-296 830	5,699	0,801x10 ⁻³	-	-1,015x10 ⁵
O ₂	-1/2	-	3,639	0,506x10 ⁻³	-	-0,227x10 ⁵

Fuente: Smith-Van Ness (2003)

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i = (1)8,06 + (-1)5,699 + (0,5)3,639 = 0,5415$$

Similarmente se calculan,

$$\Delta B = 2 \times 10^{-6}$$

$$\Delta C = 0$$

$$\Delta D = -89950$$

$$\Delta \dot{H}_{(298 K)} = -98890 \text{ cal/mol}$$

Reemplazando en la ecuación (1.7) e integrando se obtiene:

$$\Delta \dot{H}_R(T) = -98890 + R \left[\Delta A(T - 298) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - 298^2) + 0 - \Delta D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

Para distintas temperaturas se obtiene el calor de reacción y el porcentaje de error que se cometería al considerar nula el efecto de la temperatura, tal como se muestra en la tabla adjunta.

TABLA N° 1.2
CALOR DE REACCIÓN Y % DE ERROR AL CONSIDERA NULO EL
EFECTO DE LA TEMPERATURA

$T (K)$	$-\Delta H(T)$	%error
1000	97483.6989	1.44260131
900	97852.3878	1.06038513
800	98200.1371	0.70250711
700	98518.0436	0.37755152

Fuente: Elaboración propia

Se observa, a medida que aumenta la temperatura, el calor de reacción disminuye, pero aumenta ligeramente el % de error que se cometería al no considerar el efecto de la temperatura. Sin embargo, este error es muy pequeño que en la práctica se puede considerar constante para esta reacción.

Ejemplo 1.2

En 1974 Stanley¹⁹ reportó los siguientes datos de equilibrio para la hidratación de etileno a etanol en fase vapor:

$$145\text{ °C}; k = 6,8 \times 10^{-2}$$

$$320\text{ °C}; k = 1,9 \times 10^{-3}$$

A partir de esta información desarrolle la expresión general para la constante de equilibrio k en función de la temperatura.

Solución

Para la reacción de hidratación del etileno: $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$

Los coeficientes A , B , C y D de los componentes de la reacción se obtienen del apéndice B, tal como se muestra en la tabla adjunta.

TABLA N° 1.3

PARÁMETROS A, B, C Y D DE LOS REACTANTES Y PRODUCTOS

Componente	v_i	A	B	C	D
C_2H_5OH	1	3,518	$20,000 \times 10^{-3}$	$-6,002 \times 10^{-6}$	-
C_2H_4	-1	1,424	$14,394 \times 10^{-3}$	$-4,392 \times 10^{-6}$	-
H_2O	-1	3,470	$1,450 \times 10^{-3}$	-	$-0,121 \times 10^5$

Fuente: Smith-Van Ness (2003)

Se realizan los siguientes cálculos:

$$\Delta A = \sum_i v_i A_i = (1)3,518 + (-1)1,424 + (-1)3,47 = -1,376$$

Similarmente,

$$\Delta B = 4,157 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -1,61 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = -0,121 \times 10^5$$

Reemplazando los valores calculados en la ecuación (1.43)

$$\ln k = -1,376 \ln T + \frac{4,157 \times 10^{-3}}{2} T + \frac{-1,61 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{-0,121 \times 10^5}{2T^2} - \frac{J}{RT} + I$$

Para $T = 418\text{ K}$

$$4,8294 = -0,002392 J/R + I \quad (a)$$

Para $T = 593\text{ K}$

$$1,3994 = -0,001686 J/R + I \quad (b)$$

Se tiene dos ecuaciones y dos incógnitas, resolviendo algebraicamente las ecuaciones (a) y (b) resultan:

$$J/R = -4858,5$$

$$I = -6,7936$$

Luego, la expresión de la constante de equilibrio k en función de T será:

$$\ln k = -1,376 \ln T + \frac{4,157 \times 10^{-3}}{2} T + \frac{-1,61 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{-0,121 \times 10^5}{2T^2} + \frac{4858,5}{RT} - 6,7936$$

Ejemplo 1.3

Calcule la conversión máxima de la hidratación de etileno a etanol en fase vapor a 227 °C y 50 bar. Suponga una relación inicial de vapor/etileno = 5

Solución

La reacción de hidratación del etileno es: $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$

Utilizando la expresión de la constante de equilibrio de ejemplo 1.2 a la temperatura $T = 500$ K

$$\ln k = -4,678$$

$$\text{Luego, } k \approx 9,2768 \times 10^{-3}$$

Composición

$$y_i = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon} \quad (1.44)$$

Donde: n_{i0} son los moles iniciales del componente i ; v_i es el coeficiente estequiométrico de componentes i ; n_0 son los moles iniciales totales y v los coeficientes estequiométricos totales. Así:

$$\text{Moles de etileno} = 1, \text{ Moles de agua} = 5; n_0 = 6$$

$$v = \sum v_i = 1 - 1 - 1 = -1$$

Composición de cada componente

Etileno	Vapor	Etanol
$y_{C_2H_4} = \frac{1-\varepsilon}{6-\varepsilon}$	$y_{H_2O} = \frac{5-\varepsilon}{6-\varepsilon}$	$y_{C_2H_5OH} = \frac{\varepsilon}{6-\varepsilon}$

Para sistemas en fase gaseoso se cumple: $k = P^v k_y k_\phi$

Suponiendo una mezcla de gases ideales, $k = P^v k_y$

$$k_y = kP$$

$$k_y = \frac{\frac{\varepsilon}{6-\varepsilon}}{\left(\frac{1-\varepsilon}{6-\varepsilon}\right)\left(\frac{5-\varepsilon}{6-\varepsilon}\right)} = \frac{\varepsilon(6-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)(5-\varepsilon)} = 9.2768 \times 10^{-3} \quad (50)$$

Resolviendo se obtiene la conversión $\varepsilon = 0,2768$

Ahora, considerando el efecto de los coeficientes de fugacidad de los componentes, se recurre a la ecuación siguiente ²⁰:

$$\ln \varphi = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + wB^1) \quad (1.45)$$

Donde B^0 y B^1 están dadas por las ecuaciones de Abbott, P_r y T_r son la presión y temperatura reducida respectivamente, y w es el factor acéntrico de Pitzer.

Con los datos de las propiedades críticas y el factor acéntrico de Pitzer de los componentes de la reacción, se obtienen las propiedades reducidas y los coeficientes de fugacidad tal como se muestra en la siguiente tabla:

TABLA N° 1.4

PROPIEDADES CRITICAS Y COEFICIENTES DE FUGACIDAD

Componente	T_c	P_c	T_r	P_r	B^0	B^1	w	$\ln \varphi$
C ₂ H ₅ OH	513,9	61,48	0,973	0,8132	-0,3579	-0,054	0,645	-0,328
C ₂ H ₄	282,3	50,40	1,771	0,9920	-0,0860	0,123	0,087	-0,042
H ₂ O	647,1	220,50	0,773	0,2267	-0,5545	-0,369	0,345	-0,200

Fuente: elaboración propia

Las ecuaciones de Abbott son:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (1.46)$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (1.47)$$

La constante k_φ resulta,

$$k_\varphi = \frac{\varphi_{C_2H_5OH}}{\varphi_{C_2H_4} \varphi_{H_2O}} = \frac{0,720}{0,9587(0,8186)} = 0,9176$$

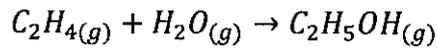
$$k_y = kP/k_\varphi$$

$$\frac{\varepsilon(6-\varepsilon)}{(1-\varepsilon)(5-\varepsilon)} = \frac{9.2768 \times 10^{-3} (50)}{0,9176} = 0,5055$$

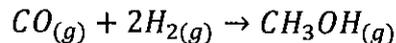
De donde se obtiene la conversión $\varepsilon = 0,2942$

Problemas propuestos

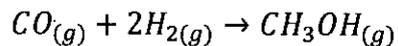
1.1. Hallar el calor de reacción para la hidratación del etileno a 145 °C.



1.2. Hallar el calor de reacción a 1000, 900, 800 y 600 K y el porcentaje de error al no considerar el efecto de la temperatura para la siguiente reacción:



1.3. Para la reacción de formación del metanol:



Se obtuvo a 77 °C una constante de equilibrio $k = 95,123$, y a 227°C, el valor de $5,7 \times 10^{-3}$. A partir de esta información desarrolle la expresión general para la constante de equilibrio k en función de la temperatura.

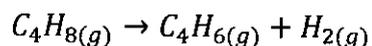
1.4. La producción de 1,3 butadieno se puede realizar mediante la deshidrogenación del n- butano



Las reacciones laterales se suprimen introduciendo vapor de agua. Si el equilibrio se alcanza a 900 °K y 1 bar de presión, y los productos del reactor contienen 10 % molar de 1,3 butadieno, determine:

- La fracción molar de los otros componentes en los productos gaseosos
- La fracción molar de vapor de agua requerida en la alimentación.

1.5. El butadieno puede producirse por la deshidrogenación del buteno sobre un catalizador moderado para amortiguar los efectos térmicos de la reacción.



Se inyecta internamente grandes cantidades de vapor con la alimentación de buteno. Si se alcanza el equilibrio en el reactor, determine la composición del efluente correspondiente a las condiciones siguientes: T efluente = 850 K, $P = 101,33$ kPa. Composición de alimentación: 92%

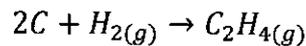
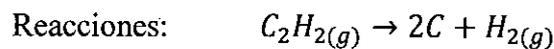
de vapor y 8 % de buteno. Adicionalmente se dispone de la siguiente información:

TABLA N° 1.5
CALOR Y ENERGÍA DE FORMACIÓN DE GIBBS DE
REACTANTES Y PRODUCTOS

Componente	$\Delta\dot{G}_f \left(\frac{kJ}{mol}\right)$	$\Delta\dot{H}_f \left(\frac{kJ}{mol}\right)$
Agua	-203,66	-246,53
Buteno	-207,04	-21,56
Butadieno	228,10	97,34

Fuente: Smith J.M. (1995)

- 1.6. En una investigación de laboratorio, el acetileno es catalíticamente hidrogenado a etileno a 1123 °C y 1 bar de presión. Si la alimentación es una mezcla equimolar de acetileno e hidrogeno. ¿Cuál es la composición de la corriente de producto en el equilibrio?



A 1123 °C: $k_1 = 4 \times 10^5$ y $k_2 = 2,5 \times 10^{-6}$

- 1.7. Para la reacción reversible: $2A \leftrightarrow B$

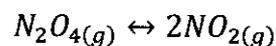
Se desea estimar la conversión en el equilibrio a 80 °C. Se cuenta con la siguiente información experimental:

A 50 °C, la conversión $\varepsilon = 0,01$ y

A 70 °C, la conversión $\varepsilon = 0,10$

La alimentación consiste de 2 moles de A y no contiene B.

- 1.8. Para la descomposición del N_2O_4 según la reacción:



- a) Calcule la composición en el equilibrio a 25 °C y 1 bar de presión.
- b) Si el tetra óxido de nitrógeno se diluye con nitrógeno puro y se lleva a 25°C y 1 bar de presión ¿cuál será la composición de la mezcla en el equilibrio? si la fracción molar inicial de tetra óxido de nitrógeno es 20%.

Capítulo II

CINÉTICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

2.1 Introducción

La cinética química (palabra griega *kinetikos* = en movimiento)¹⁴ es parte de la fisicoquímica que trata del estudio de la rapidez de reacción o velocidad de reacción química. Es decir, cómo cambia la rapidez de reacción bajo condiciones variables y qué eventos moleculares se efectúan mediante la reacción general (Difusión, ciencia de superficies, catálisis). A diferencia de las otras ramas de la química física como la termodinámica química o la espectroscopia, interpreta y da cuenta de los datos experimentales sobre el avance de las reacciones en función de parámetros básicamente empíricos. El objeto es medir las velocidades de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con variables experimentales.

Una reacción química es el proceso en el cual una sustancia (o grupos de sustancias) denominadas **reactantes** por efecto de un factor energético se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias denominadas **productos**. Estas sustancias pueden ser elementos o compuestos. Por ejemplo, formación del yoduro de hidrogeno a partir de moléculas de hidrogeno y yodo.

El estudio de una reacción química puede realizarse desde el punto de vista termodinámico o cinético. El estudio termodinámico permite conocer magnitudes como la variación estándar de la entalpia o energía libre de Gibbs de la reacción. Esta última magnitud proporciona la extensión con la que pueda transcurrir la reacción bajo ciertas condiciones cuando se alcanza el equilibrio químico entre las sustancias reaccionantes y los productos. Cuantitativamente la posición de equilibrio viene definida por la constante de equilibrio K , que representa el cociente de las actividades (\hat{a}) de productos y reaccionantes. Sea la reacción:



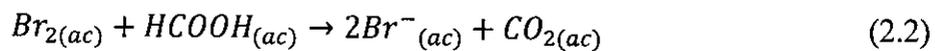


Entonces,

$$K = \frac{\hat{a}_C \cdot \hat{a}_{D \dots}}{\hat{a}_A \cdot \hat{a}_{B \dots}} \quad (2.1)$$

El valor de la constante K es una indicación de la extensión en la que se producirá la reacción. Sin embargo, no da ninguna información relacionada con la duración del proceso. La termodinámica, no se ocupan de la velocidad a la que tiene lugar la reacción ni los estados intermedios por los que transcurre.

Para completar los conocimientos termodinámicos de los procesos químicos se recurre a la cinética química que estudia dos aspectos básicos: La descripción del mecanismo de reacción, que es el conjunto de pasos o etapas intermedios que se producen durante la reacción, y la formulación de una ley de velocidad que describa adecuadamente y en detalle la velocidad de reacción. La cinética química introduce el tiempo como variable en el estudio de las reacciones químicas y analiza la trayectoria que siguen los reactivos para convertirse en productos. Se ha demostrado experimentalmente que la velocidad de reacción (r) depende de la concentración de los reactantes. La velocidad de reacción disminuye conforme se reduce la concentración de los reactivos, y a la inversa, la velocidad aumenta cuando se incrementa la combinación de los reactivos. Por ejemplo, la reacción del bromo molecular con el ácido fórmico:



Se podría estudiar la velocidad de esta reacción determinando la concentración de bromo molecular espectrofotométricamente, midiendo la cantidad de luz visible que absorbe el bromo en el tiempo. Inicialmente la concentración de $Br_{2(ac)}$ es máxima y es de color café rojizo, Pero a medida que transcurre la reacción la concentración disminuye en el tiempo, así como también la velocidad de reacción, y su color va desapareciendo hasta incoloro.



2.2 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción se define como el cambio del número de moles de un componente respecto al tiempo, por unidad de volumen de la mezcla reaccionante²¹. Esta cantidad es negativa cuando el componente es un reactante y positiva cuando se trata de producto. En principio, la velocidad de reacción es independiente del tipo de reactor y es un valor localizado o puntual (referido a un volumen diferencial de mezcla reaccionante). Para que la velocidad de reacción sea la misma en todo el volumen del reactor, las concentraciones y la temperatura deben ser uniformes.

Para un **reactor batch** (discontinuo) con concentraciones y temperaturas uniformes, la velocidad de reacción para el componente i se expresa como,

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (2.3)$$

Donde: V = volumen de la mezcla reaccionante

n_i = número de moles del componente i

r_i = velocidad (o rapidez) de reacción del componente i

La velocidad de reacción esta expresado en unidades de:

$$r_i = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen} \times \text{tiempo}} \quad (2.4)$$

Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante o densidad constante, la ecuación (2.3) se expresa como sigue,

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (2.5)$$

Esta expresión es aplicable para reacciones en fase líquida o en fase gaseosa a volumen constante. No usar para reactor tubular y reacciones en fase gaseosa con volumen variable.

Para **reactores continuos** con flujos estables a la entrada y salida, la variable independiente es el volumen, en consecuencia, la velocidad de reacción se define de manera distinta.

Relación de velocidades de reacción

En una reacción química donde los números estequiométricos son diferentes, la velocidad de reacción es distinta para cada componente, debido a que los cambios en el número de moles de los componentes presentes están en proporción directa con los índices estequiométricos¹⁹.

Sea la reacción química: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (2.6)

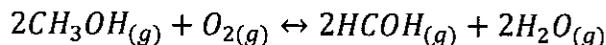
Se cumple la igualdad,

$$-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (2.7)$$

Así, para reacciones a volumen constante:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial[A]}{\partial t} = -\frac{1}{b} \frac{\partial[B]}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial[C]}{\partial t} = \frac{1}{d} \frac{\partial[D]}{\partial t} \quad (2.8)$$

Por ejemplo: La oxidación gaseosa del metanol según,



Se cumple la relación:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial[CH_3OH]}{\partial t} = -\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial[HCOH]}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial[H_2O]}{\partial t}$$

Asimismo, para la reacción: $3A + B \rightarrow C$

Se cumple, $-\frac{r_A}{3} = -r_B = \frac{r_C}{2}$

O también, $-r_A = -3r_B = \frac{3}{2}r_C$

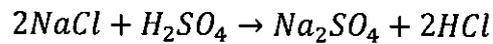


2.3 Variables que afectan la velocidad de reacción

Dentro de las variables que afectan la velocidad de una reacción química se tienen: la temperatura, la superficie de contacto, la luz, la agitación, la concentración y los catalizadores.

Temperatura

La temperatura aumenta el movimiento de las moléculas o iones de los reactivos y por consiguiente la energía cinética de estos, con lo cual aumenta la posibilidad de choques entre moléculas o iones, aumentando la posibilidad de que ocurra la reacción o acelerando la reacción química. Por ejemplo, el cloruro de sodio reacciona lentamente con el ácido sulfúrico. Sin embargo, si se le proporciona calor aumenta la velocidad de reacción dando sulfato de sodio (Na_2SO_4) y ácido clorhídrico:

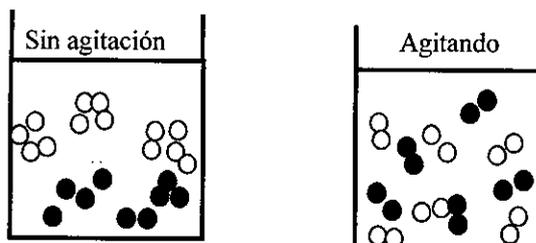


Superficie de contacto

Si una o todas las sustancias que se combinan se encuentran en estado sólido, la velocidad de reacción depende de la superficie expuesta en la reacción. Cuando los sólidos están molidos o en granos, aumenta la superficie de contacto y por consiguiente, aumenta la posibilidad de choque y la reacción es más rápida. Por ejemplo, la combustión de un kilo de viruta de madera, que se quema más rápido que un tronco de un kilo de masa.

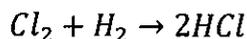
Agitación

La agitación es importante porque homogeniza el contacto de las sustancias reaccionantes. Al mezclarse íntimamente los reactivos, aumentan la superficie de contacto entre ellos facilitando la reacción.

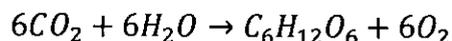


Luz

Algunas reacciones en la oscuridad son lentas, por ejemplo, la mezcla de cloro con hidrogeno. La luz solar acelera la reacción haciéndola explosiva y formando cloruro de hidrogeno.

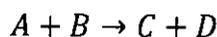


Lo mismo ocurre en los procesos de fotosíntesis, por ejemplo, la formación de glúcidos por los vegetales verdes a partir del agua y el dióxido de carbono.



Concentración

La velocidad de una reacción química es directamente proporcional a la concentración de las sustancias reaccionantes. Por ejemplo, si dos sustancias homogéneas *A* y *B* (gases o soluciones) reaccionan para formar productos *C* y *D*:



La velocidad de la reacción es:

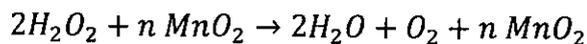
$$r = k[A]^p[B]^q \quad (2.9)$$

Donde, *k* es la constante de velocidad, *p* y *q* son los órdenes de reacción respecto a las sustancias *A* y *B* respectivamente; [*A*] y [*B*] son las concentraciones en moles por litro de *A* y *B*.

En reacciones en fase gaseosa a presión constante, el volumen de la mezcla reaccionante podría variar según la estequiometria de la reacción.

Catalizadores

Son sustancias que intervienen en las reacciones químicas acelerándolas o retardándolas y que están presentes al finalizar la reacción, es decir, químicamente no intervienen en la reacción. Por ejemplo, la descomposición del peróxido de hidrogeno añadiendo el dióxido de manganeso, es una reacción rápida liberando abundante oxigeno



Aquellas que retardan la velocidad de reacción se denominan *inhibidores*.



2.4 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

La velocidad de una reacción química está marcadamente influenciada por la temperatura, el efecto es de diversos tipos. Un comportamiento normal, es el aumento rápido de la velocidad de reacción con la temperatura en reacciones simples. En sistemas heterogéneos, la resistencia de difusión entre fases genera un aumento pequeño de la velocidad con la temperatura. En cambio, en reacciones explosivas, la velocidad aumenta rápidamente. En reacciones catalizadas, hay un aumento de la velocidad hasta alcanzar un máximo y luego decae con la temperatura, esto debido a que la cantidad adsorbida disminuye con la temperatura. Por ejemplo, en reacciones enzimáticas las enzimas se destruyen a altas temperaturas.

Para la mayoría de las reacciones químicas se ha encontrado experimentalmente que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius.

Ecuación de Arrhenius

La ecuación de Arrhenius¹⁹ fue propuesta en 1889, es una expresión matemática que indica la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción. La expresión es,

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

Donde: $k(T)$ es la constante de velocidad (depende de la temperatura), k_0 es denominado factor de frecuencia; y E_a es la energía de activación. Aplicando logaritmo a la ecuación (2.10) toma una forma lineal.

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (2.11)$$

Una gráfica de $\ln k$ en función de $(1/T)$ permite determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Ejemplo 2.1

Durante la hidrolisis alcalina del yoduro de etilo se ha encontrado los siguientes valores de la constante de velocidad de reacción a distintas temperaturas. Determine los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

$t (^{\circ}\text{C})$	20	30	42	50	60	70
$k \times 10^3 \text{ (mol/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$	0,2	0,67	2,82	6,12	16,26	42,2

Solución:

Los datos deben satisfacer la ecuación de Arrhenius. En su forma lineal resulta,

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T}$$

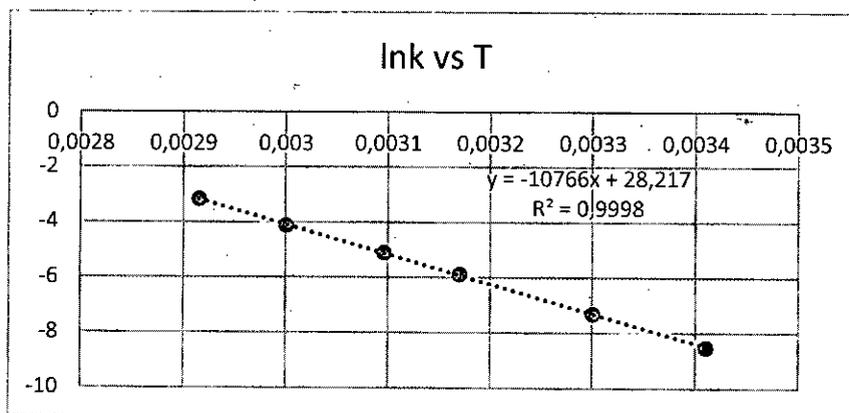
Entonces, graficando $\ln k$ en función de la inversa de la temperatura, se determinan los parámetros de la ecuación de Arrhenius. Luego, usando los datos del problema:

$1/T \times 10^3$	3,41	3,3	3,17	3,096	3,0	2,915
$\ln k$	-8,517	-7,308	-5,871	-5,096	-4,119	-3,165

Se grafica $\ln k$ en función de $1/T$ tal como se muestra en la figura siguiente.

FIGURA N° 2.1

LOGARITMO DE K EN FUNCIÓN DE 1/T



Fuente: Elaboración propia

La correlación de datos genera la siguiente expresión:

$$y = -10766x + 28.217$$

$$\text{Luego, } \ln k_o = 28,217 \text{ y } -\frac{E_a}{R} = -10766$$

De donde se obtienen los parámetros de la ecuación de Arrhenius:

$$k_o = 1.7967 \times 10^{12} \text{ (L/mol) s}^{-1} \text{ y } E_a = 89508,5 \text{ J/mol}$$

Ejemplo 2.2

La etapa inicial de la reacción entre el amoníaco gaseoso y el NO_2 responde a una cinética de segundo orden. Sabiendo que la constante de velocidad es:

$$\text{A } 600 \text{ K, } \quad k = 0,385 \text{ L/mol s}^{-1}$$

$$750 \text{ K, } \quad k = 38,33 \text{ L/mol s}^{-1}$$

Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia.

Solución

Usando la ecuación de Arrhenius para las dos condiciones,

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Reemplazando los datos,

$$\ln\left(\frac{38,33}{0,385}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{750} - \frac{1}{600}\right)$$

Luego,

$$E_a = 13803,48(8,314) = 114,751 \text{ kJ/mol}$$

Calculo del factor de frecuencia

De la ecuación de Arrhenius, incorporando datos

$$\ln k_o = \ln(0,385) + \frac{114751}{8,314(600)} = 22,049$$

Luego,

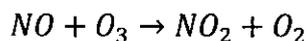
$$k_o = 3,765 \times 10^9 \text{ L/mol s}^{-1}$$



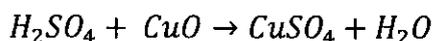
2.5 Clasificación de las reacciones químicas

Existen muchas formas de clasificar las reacciones químicas. Particularmente en ingeniería de las reacciones químicas, el esquema más útil resulta de acuerdo al número y tipo de fases implicadas en dos (02) grupos: Sistemas **homogéneos**, si la reacción ocurre en una sola fase (catalizada o sin catalizar) y sistemas **heterogéneos** (catalizadas o sin catalizador), si la reacción ocurre en más de una fase.

Ejemplos de sistemas homogéneos:



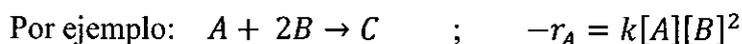
Sistemas heterogéneos:



Atendiendo diversos criterios también se pueden clasificar en:

Según la ecuación cinética:

Elementales, cuando la ecuación cinética corresponde a la estequiometría.



No elementales, cuando no hay correspondencia entre la ecuación cinética y la estequiometría. Por ejemplo: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H][Br]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Según las fases:

Homogéneas, una sola fase. Por ejemplo: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

Heterogéneas, más de una fase. Por ejemplo: $S + O_2 \rightarrow SO_2$

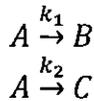
Según su complejidad:

Simples, una ecuación cinética y una ecuación estequiométrica. Por ejemplo: $A + B \rightarrow C$; $-r_A = kC_A^p C_B^q$

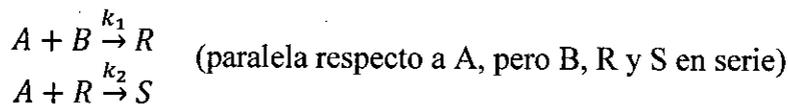
Complejos: no basta una sola ecuación estequiométrica y pueden ser:

En serie (sucesivas o consecutivas). Por ejemplo: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

En paralela (simultaneas). Pueden formar dos o más productos. Así:



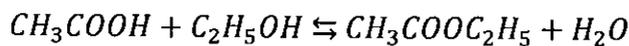
En serie-paralela. Por ejemplo:



Según el equilibrio:

Irreversibles, conversión total. Por ejemplo: $CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

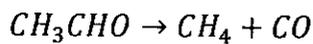
Reversibles, conversión parcial. Por ejemplo, la reacción de esterificación



Según el orden:

Enteros. Por ejemplo, reacciones de primer, segundo y tercer orden:

Cero o fraccionario. Por ejemplo: 0, 1/2, 0,8 etc.



$$-r_{CH_3CHO} = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

Según las condiciones de operación: *Isotérmicos. No isotérmicos. Adiabáticos. Catalizadas. Enzimáticas², etc.*



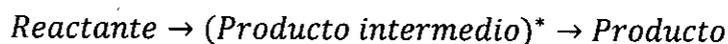
2.6 Mecanismos de reacción

Al inicio de la cinética química se suponía que las reacciones químicas tendrían lugar en una sola etapa de acuerdo a la estequiometría. Sin embargo, en la actualidad se sabe que la mayoría de los procesos químicos ocurren en varias etapas, formando productos intermedios no observados, ni medibles correspondientes a radicales libres, iones y sustancias polares que químicamente son muy reactivos¹⁴. Por ejemplo: CH_3^+ , C_2H_5^+ , I^- , OH^- , H_3O^+ , Na^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ , etc.

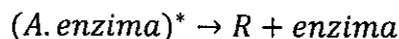
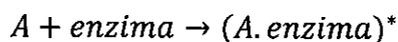
Las reacciones químicas pueden ocurrir: sin mecanismos en cadena, con mecanismos en cadena, y con mecanismos en cadena ramificada.

2.6.1 Reacciones sin mecanismo en cadena

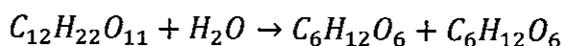
En estas reacciones, el producto intermedio se forma en la primera reacción y desaparece después para dar el producto final.



Por ejemplo, las reacciones de fermentación catalítica.



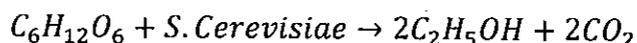
La fermentación alcohólica, se puede considerar como un proceso bioquímico en presencia de aire para la obtención de etanol. El proceso es originado por la actividad de algunos microorganismos o bacterias que procesan hidratos de carbono (azúcares, glucosa, fructuosa, sacarosa, almidón) para obtener productos finales, alcohol, CO_2 , etc.



Sacarosa

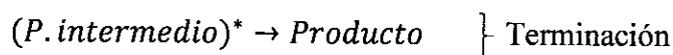
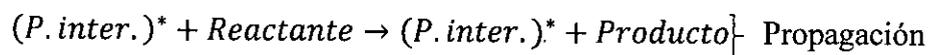
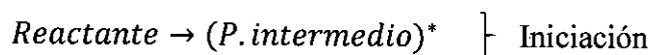
Glucosa

Fructuosa



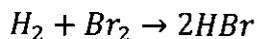
2.6.2 Reacciones con mecanismo en cadena

En estas reacciones el producto intermedio se forma en la primera reacción, después reacciona con el reactante generando el producto más el producto intermedio, posteriormente, el producto intermedio pueda dar el producto final.



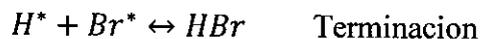
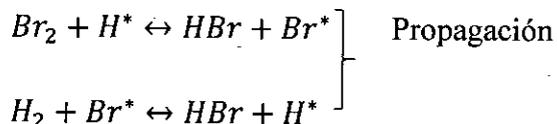
En la etapa de propagación el producto intermedio no se consume, sino que actúa como un catalizador para la conversión de la sustancia.

Por ejemplo: la reacción de formación del bromuro de hidrogeno



La ecuación cinética experimental es, $r_{\text{HBr}} = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_2 + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$

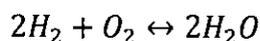
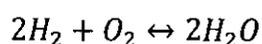
Se puede explicar que la reacción ocurre mediante el siguiente mecanismo:



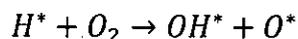
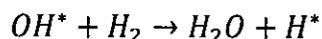
La gran mayoría de las reacciones químicas de interés comercial ocurren mediante este tipo de mecanismo.

2.6.3 Reacciones con mecanismo en cadena ramificada

Generalmente en reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase gaseosa, hay un aumento continuo de radicales libres. Estos radicales libres se forman en una o más etapas y la concentración de estos aumenta muy rápidamente llegando a ser teóricamente infinita originando la explosión. Por ejemplo: la formación del agua a partir de sus elementos



El proceso es una reacción en cadena con participación de radicales H^* , OH^* y O^* . El radical hidroxilo actúa como un propagador de la cadena que proporciona el producto y otro propagador de la cadena.



2.6.4 Ensayos con modelos cinéticos

En el estudio de una reacción química se requieren conocer tres aspectos: La estequiometría, la cinética y el mecanismo de reacción. Conociendo la estequiometría se investiga la cinética. Una vez que se conoce la expresión empírica de la velocidad de reacción, se considera el mecanismo. En la búsqueda del mecanismo correcto de una reacción se presentan dos casos: 1) La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo, por radicales libres o por iones, con distintas velocidades según las condiciones de operación, y 2) Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo. Por tanto, la resolución de estos problemas es difícil y requiere un amplio conocimiento de la naturaleza química de las sustancias que intervienen. Sin embargo, prescindiendo de la naturaleza química se pueden realizar el ensayo entre el mecanismo supuesto que implica una secuencia de reacciones



elementales, y los datos cinéticos experimentales. Para el efecto se aplican las siguientes reglas:

1.- Si el componente i participa en más de una reacción, su velocidad neta es igual a la suma de todas las velocidades de cambio de este componente en cada una de las reacciones elementales, así:

$$r_{i,neto} = \sum_{\text{todas las reacciones elementales}} r_i \quad (2.12)$$

2.- Como los productos intermedios se encuentran presentes en cantidades pequeñas, después de un tiempo muy corto sus velocidades de cambio en el sistema nunca pueden ser grandes; por lo tanto, se pueden considerar nulas sin error apreciable. A esto se denomina, la aproximación al estado estacionario de radicales libres. Luego,

$$\left[\frac{\partial [\text{radicales libres}]}{\partial t} \right]_{E.E} = 0 \quad (2.13)$$

Ejemplo 2.3

Para la reacción irreversible: $2A + B \rightarrow A_2B$

Se ha encontrado que la ecuación cinética experimental es¹³:

$$r_{A_2B} = \frac{0,72 [A]^2 [B]}{1 + 2[A]}$$

¿Qué mecanismo se sugiere para esta expresión cinética?

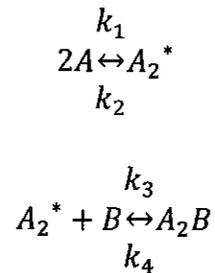
Solución

Si la reacción fuese elemental la ecuación cinética sería: $r_{A_2B} = k[A]^2[B]$

Pero se observa por comparación con el valor experimental que se trata de una reacción no elemental. Por consiguiente, se ensayan modelos de mecanismos que satisfagan la ecuación cinética experimental.

Modelo 1

- 1.- Se propone un esquema reversible de dos etapas donde se forma la sustancia intermedia A_2^* cuya presencia no puede observarse,



Las reacciones reversibles se descomponen en elementales. Así:



- 2.- Se expresa la ecuación de velocidad de formación del producto A_2B . El producto aparece en las ecuaciones (3 y (4), luego,

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B]$$

$$-r_{A_2B} = k_4[A_2B]$$

$$r_{A_2B} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A_2B] \quad (5)$$

Como la concentración del producto intermedio $[A_2^*]$ no se puede medir, entonces se sustituirá por concentraciones de sustancias estables que pueden medirse tales como: $[A]$, $[B]$ o $[A_2B]$

- 3.- Se expresan las ecuaciones cinéticas para el producto intermedio. Este aparece en las ecuaciones (1), (2), (3) y (4). Luego:



$$\text{De (1)} \quad r_{A_2^*} = \frac{k_1}{2} [A]^2$$

$$\text{De (2)} \quad -r_{A_2^*} = k_2 [A_2^*]$$

$$\text{De (3)} \quad r_{A_2^*} = k_3 [A_2^*] [B]$$

$$\text{De (4)} \quad r_{A_2^*} = k_4 [A_2 B]$$

Aplicando la ecuación (2.12)

$$r_{A_2^*} = \frac{k_1}{2} [A]^2 - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*] [B] + k_4 [A_2 B] \quad (6)$$

4.- Como la concentración del radical $[A_2^*]$ es muy pequeña. Se puede suponer que, en el estado estacionario, su velocidad es nula. Luego,

$$[A_2^*] = \frac{\frac{k_1}{2} [A]^2 + k_4 [A_2 B]}{k_2 + k_3 [B]} \quad (7)$$

Reemplazando (7) en (5) y reordenando se obtiene:

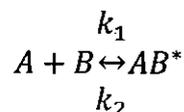
$$r_{A_2 B} = \frac{\frac{k_1 k_3}{2 k_2} [A]^2 [B] - k_4 [A_2 B]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [B]} \quad (8)$$

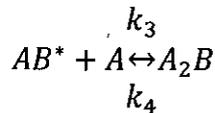
$$\text{Si } k_4 = 0 \quad r_{A_2 B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [B]} \quad (9)$$

Se observa que no corresponde al valor experimental, por cuanto en el denominador aparece $[B]$ en vez de $[A]$. En consecuencia, el mecanismo propuesto no es el correcto. Se propone un segundo modelo.

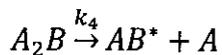
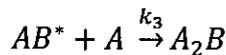
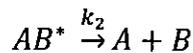
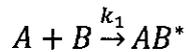
Modelo 2

1.- Se propone un esquema reversible de dos etapas donde se forma la sustancia intermedia AB^* cuya presencia no puede observarse,





Descomponiendo en elementales:



2.- La ecuación de velocidad de formación del producto A_2B resulta,

$$r_{A_2B} = k_3[AB^*][A] - k_4[A_2B] \quad (10)$$

3.- La ecuación cinética para el producto intermedio $[AB^*]$ es,

$$r_{AB^*} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][A] + k_4[A_2B] \quad (11)$$

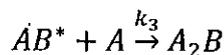
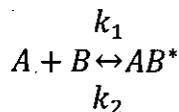
4.- Usando la ecuación (2.13) se obtiene:

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B] + k_4[A_2B]}{k_2 + k_3[A]} \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (10) y para $k_4 = 0$ se tiene:

$$r_{A_2B} = \frac{k_1 k_3 [A]^2 [B]}{1 + \frac{k_3}{k_2} [A]} \quad (13)$$

Comparando la ecuación (13) con el valor experimental, se observa que son idénticos. En consecuencia, el mecanismo de reacción es:



Ejemplo 2.4

Para la reacción siguiente: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

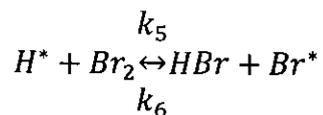
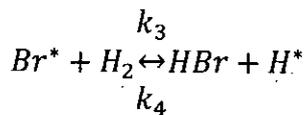
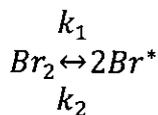
Se ha encontrado que la ecuación cinética experimental es^{7,11}:

$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

¿Encuentre el mecanismo de reacción que corresponde a esta ecuación?

Solución

1.- Se propone un esquema reversible de tres etapas:



Descomponiendo las reacciones en etapas elementales:





2.- La ecuación de velocidad de formación del producto HBr , considerando que la etapa (6) se inhibe resulta.

$$r_{HBr} = k_3[Br^*][H_2] - k_4[HBr][H^*] + k_5[H^*][Br_2] \quad (7)$$

3.- Se expresan las ecuaciones cinéticas para los productos intermedios. Para $[Br^*]$. Este aparece en las ecuaciones (1), (2), (3), (4) y (5). Luego:

$$r_{Br^*} = 2k_1[Br_2] - 2k_2[Br^*]^2 - k_3[Br^*][H_2] + k_4[HBr][H^*] + k_5[H^*][Br_2] \quad (8)$$

Ahora determinamos para $[H^*]$. Aparece en (3), (4) y (5). Luego:

$$r_{H^*} = k_3[Br^*][H_2] - k_4[HBr][H^*] - k_5[H^*][Br_2] \quad (9)$$

4.- Sumando (8) y (9), y considerando el estado estacionario de radicales libres, se obtiene:

$$[Br^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [Br_2]^{1/2} \quad (10)$$

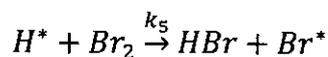
Sustituyendo (10) en (9) y reordenando resulta,

$$[H^*] = \frac{k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_4 [HBr] + k_5 [Br_2]} \quad (11)$$

Reemplazando las ecuaciones (10) y (11) en (8) se obtiene:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_5 + k_4 \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (12)$$

Luego el mecanismo de reacción es lo propuesto, pero la tercera etapa es irreversible:



2.7 Interpretación de datos cinéticos experimentales

Consiste en encontrar el orden, la constante de velocidad y el mecanismo de reacción a partir de medidas experimentales de concentración de alguno de los reactantes o productos o de alguna magnitud relacionada con la concentración (pH, índice de refracción, conductividad eléctrica, absorbancia, etc.) en función del tiempo, bajo condiciones de operación controladas frecuentemente isotérmicas.

El método clásico de seguimiento del avance de una reacción consiste en retirar alícuotas a tiempos conocidos y congelarlas para de esta manera detener la reacción y determinar la concentración de uno de los reactantes o productos mediante análisis químico. El equipo ideal y preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos, es el reactor batch. Este reactor, es un dispositivo sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio, puede operar isotérmicamente y a volumen constante. Existen varios procedimientos de laboratorio para detectar el avance de una reacción. Así tenemos:

1. Método diferencial, consiste en la comparación entre la velocidad teórica propuesta con los datos experimentales de concentración de uno de los reactantes o productos en función del tiempo. Se evalúan todos los términos incluyendo la derivada de concentración respecto al tiempo.
2. El método integral, que consiste en comparar las concentraciones observadas de uno de los reactantes o productos en función del tiempo. En este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de concentración en función del tiempo.

Algunas otras técnicas disponibles utilizadas en cinética son: el método de las velocidades iniciales, de la vida media, de las presiones totales, y de las propiedades físicas (uso de instrumentos de medición tales como: espectrofotómetro, conductímetro, dilatómetro, pH, refractómetro etc.).



2.7.1 Método diferencial

El método tiene como base las velocidades reales de las reacciones y mide las pendientes de las curvas concentración-tiempo. Se usa el modelo de velocidad de la ley de potencia y se aplica logaritmos. Por ejemplo: sea la reacción:



Entonces, la velocidad del reactante A será,

$$-r_A = k[A]^n \quad (2.14)$$

Aplicando logaritmo natural,

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln[A] \quad (2.15)$$

La expresión adquiere la forma de una recta. Por tanto, conociendo la velocidad de reacción para distintos valores de concentración del reactivo, la representación del logaritmo de la velocidad en función del logaritmo de la concentración del reactivo debe dar como resultado una línea recta donde la pendiente representa el orden de la reacción respecto a la sustancia cuya concentración va cambiando, y de la intersección con el eje de ordenada se determina la constante cinética.

Fracción de conversión X_i

Se define como la fracción de reactivo limitante convertida en producto.

Reactivo limitante

Es muy importante determinar al reactivo limitante, sobre él se realiza el balance estequiométrico, no hacerlo nos llevaría a soluciones erróneas. El reactivo limitante es aquel que cumple la relación,

$$\text{mínimo} \left\{ \frac{n_{i0}}{v_i}, \dots \text{para todo reactivo} \right\}$$

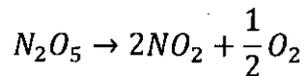
Por ejemplo, sea la reacción: $3A + B \rightarrow 2C + D$

¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción para una alimentación inicial equimolar de 2 moles para cada reactivo?

Usando la relación del mínimo, el menor valor corresponde al reactivo A, quien se agotará primero, luego el reactivo limitante es el componente A.

Reacciones irreversibles mono molecular

Consiste en la descomposición de un mol de reactante en productos. Por ejemplo: la descomposición del pentóxido de nitrógeno para generar dióxido y oxígeno.



El balance de moles para la reacción irreversible mono molecular es:

$$\begin{array}{l} A \rightarrow \text{Productos} \\ t = 0 \quad n_{A0} \\ t > 0 \quad n_{A0}X_A \quad n_{A0}(1-X_A) \\ t = t \quad n_A \quad n_P \\ n_A = n_{A0} - n_{A0}X_A \end{array}$$

Luego,

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (2.16)$$

Para sistemas a volumen constante o densidad constante, el balance estequiométrico es similar, pero en términos de concentración, obteniendo:

$$\begin{array}{l} C_A = C_{A0} - C_{A0}X_A \\ X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \end{array} \quad (2.17)$$

Derivando la concentración C_A respecto al tiempo,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t}$$

Reemplazando en la ecuación de velocidad (2.5) se tiene,

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = -C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = kC_{A0}^n (1 - X_A)^n$$

Luego,

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = k(1 - X_A)^n \quad (2.18)$$

Aplicando logaritmo,

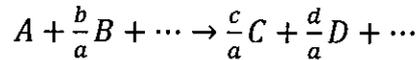
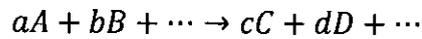
$$\ln\left(\frac{\partial X_A}{\partial t}\right) = \ln k + n \ln(1 - X_A) \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) toma la forma de una recta, cuya pendiente es el orden de reacción.



Generalización del balance estequiométrico

Sea una reacción cualquiera donde el reactivo A sea el limitante.



$$\begin{array}{l} t = 0 \quad n_{A0} \quad n_{B0} \quad n_{C0} \quad n_{D0} \\ t > 0 \quad n_{A0}X_A \quad \frac{b}{a}n_{A0}X_A \quad \frac{c}{a}n_{A0}X_A \quad \frac{d}{a}n_{A0}X_A \\ t = t \quad n_A \quad n_B \quad n_C \quad n_D \end{array}$$

$$n_A = n_{A0} - n_{A0}X_A$$

$$n_B = n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}X_A$$

$$n_C = n_{C0} + \frac{c}{a}n_{A0}X_A$$

$$n_D = n_{D0} + \frac{d}{a}n_{A0}X_A$$

Se define:

$$\theta_i = \frac{\text{reactivo inicial en exceso } i}{\text{reactivo limitante inicial}} = \frac{n_{i0}}{n_{A0}} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{F_{i0}}{F_{A0}} \quad (2.20)$$

Donde F_{i0} es el flujo molar de componentes i

Usando la ecuación (2.20) para cada componente, el balance resulta:

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad (2.21)$$

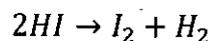
$$n_B = n_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a}X_A \right) \quad (2.22)$$

$$n_C = n_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a}X_A \right) \quad (2.23)$$

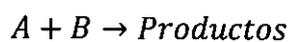
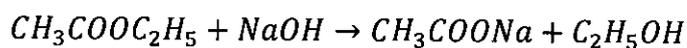
$$n_D = n_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a}X_A \right) \quad (2.24)$$

Reacciones irreversibles bimoleculares

Por ejemplo, la descomposición del cloruro de hidrogeno:



La descomposición alcalina del acetato de etilo



En estas reacciones se presentan dos casos:

CASO I: Cuando los índices estequiométricos y las concentraciones iniciales son las mismas.

$$C_{Ao} = C_{Bo}$$

El modelo de ecuación cinética es:

$$-r_A = kC_A^p C_B^q \quad (2.25)$$

El balance estequiométrico resulta,

$$C_A = C_{Ao}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{Ao} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) = C_{Ao}(1 - X_A)$$

$$-r_A = kC_A^p C_B^q = kC_A^p C_A^q = kC_A^{(p+q)} = kC_A^n$$

En todo tiempo, las concentraciones de A y B son iguales. Luego la ecuación cinética (2.25) resulta similar al de una reacción mono molecular.

CASO II: Si los índices estequiométricos o las concentraciones son distintas.

$$C_{Ao} \neq C_{Bo}$$

La ecuación cinética es:

$$-r_A = kC_A^p C_B^q \quad (2.26)$$

Aplicando logaritmos

$$\ln(-r_A) = \ln k + p \ln C_A + q \ln C_B \quad (2.27)$$

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad (2.28)$$

La única solución se obtiene mediante regresión polinomial. Sea,

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$$

$$\sum y = n a_0 + a_1 \sum X_1 + a_2 \sum X_2$$

$$\sum X_1 y = a_0 \sum X_1 + a_1 \sum X_1^2 + a_2 \sum X_1 X_2$$

$$\sum X_2 y = a_0 \sum X_2 + a_1 \sum X_1 X_2 + a_2 \sum X_2^2$$

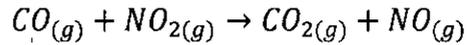
El sistema de ecuaciones a resolver es,

$$\begin{vmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_1 X_2 & \sum X_2^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum y \\ \sum X_1 y \\ \sum X_2 y \end{vmatrix} \quad (2.29)$$

El problema se puede resolver, recurriendo a los métodos numéricos: Euler, Gauss-Seidal, Jordan, o usando softwares como: polymath, math cad, u otros.

Ejemplo 2.5

Los datos de la tabla siguiente corresponden a la reacción:



Determine el orden y la constante de velocidad.

TABLA N° 2.1
CONCENTRACIONES INICIALES DE LOS REACTANTES Y
VELOCIDAD DE REACCION

N° Experiencia	$[CO]_o$ (mol/L)	$[NO_2]_o$ (mol/L)	$-r_A$ (mol/L)h ⁻¹
1	$3,00 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-8}$
2	$3,00 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-8}$
3	$3,00 \times 10^{-4}$	$0,2 \times 10^{-4}$	$1,14 \times 10^{-8}$
4	$6,00 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$	$4,56 \times 10^{-8}$
5	$1,83 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$	$13,68 \times 10^{-8}$

Fuente:

http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosPDF/Ej_03_sol.pdf

Solución

Ecuación estequiométrica: $A + B \rightarrow C + D$

$$C_{Ao} \neq C_{Bo}$$

Entonces, la ecuación cinética es:

$$-r_A = kC_A^p C_B^q$$

Aplicando logaritmo a esta expresión

$$\ln(-r_A) = \ln k + p \ln C_A + q \ln C_B$$

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2$$

La solución se da mediante regresión polinomial. Transformando los datos experimentales se obtiene la tabla N° 2.2 para $n = 5$

$$\begin{aligned} \sum X_1 &= -38,07373 & \sum X_2 &= -50,63315 \\ \sum X_1^2 &= 292,3777 & \sum X_2^2 &= 513,708 \\ \sum X_1 X_2 &= 385,55865 & \sum X_1 y &= 653,49862 \\ \sum X_2 y &= 866,7637 & \sum y &= -85,49763 \end{aligned}$$

TABLA N° 2.2
VALORES DE X1, X2 E Y

X_1	X_2	X_3
$\ln[CO]_o$	$\ln[NO_2]_o$	$\ln(-r_A)$
-8,111	-10,120	-17,59
-8,111	-9,433	-16,90
-8,111	-10,810	-18,28
-7,418	-10,120	-16,90
-6,319	-10,120	-15,80

Fuente: Elaboración propia a partir de datos

Usando la regla de Cramer se resuelve el sistema de ecuaciones como sigue,

$$\begin{vmatrix} 5 & -38,07373 & -50,63315 \\ -38,07373 & 292,3777 & 385,55865 \\ -50,63315 & 385,55865 & 513,708 \\ 5 & -38,07373 & -50,63315 \\ -38,07373 & 292,3777 & 385,55865 \end{vmatrix} = 2237538.26 - 2237526.41 = 11.84764$$

$$a_0 = \frac{\begin{vmatrix} -85.49763 & -38,07373 & -50,63315 \\ 653.4986 & 292,3777 & 385,55865 \\ 866.7637 & 385,55865 & 513,708 \\ -85.49763 & -38,07373 & -50,63315 \\ 653.4986 & 292,3777 & 385,55865 \end{vmatrix}}{11.84764} = \frac{-38322891.9 - (-38322899)}{11.84764} = 0.5989$$

$$a_1 = \frac{\begin{vmatrix} 5 & -85.49763 & -50,63315 \\ -38,07373 & 653.4986 & 385,55865 \\ -50,63315 & 866.7637 & 513,708 \\ 5 & -85.49763 & -50,63315 \\ -38,07373 & 653.4986 & 385,55865 \end{vmatrix}}{11.84764} = \frac{5018567.1 - 5018555.26}{11.84764} = 0.99995$$

$$a_2 = \frac{\begin{vmatrix} 5 & -38,07373 & -85.49763 \\ -38,07373 & 292,3777 & 653.4986 \\ -50,63315 & 385,55865 & 866.7637 \\ 5 & -38,07373 & -85.49763 \\ -38,07373 & 292,3777 & 653.4986 \end{vmatrix}}{11.84764} = \frac{3781997.63 - 3781985.83}{11.84764} = 0.996$$

De donde se obtiene: $p = 1$ y $q = 1$

$$\ln k = 0,60$$

$$k = 1,822 \text{ (L/mol) h}^{-1}$$

Entonces, la ecuación cinética es: $-r_A = 0,60C_A C_B$

Determinación de la velocidad de reacción

En el análisis del método diferencial, la velocidad de reacción generalmente no se conoce, sino se determina a partir de los datos de concentración y tiempo de algún reactante o producto. La derivada $(-\partial C_A/\partial t)$ puede ser evaluada usando algunas técnicas disponibles como son¹⁸:

- Diferenciación grafica
- Numérica (3 puntos)
- Regresión polinomial

Método Grafico

Implica graficar $\Delta C_A/\Delta t$ en función del tiempo y luego trazar la curva, tomando en cuenta áreas iguales. Posteriormente, se determinan las velocidades para cada tiempo t .

Con los datos de C_A y t se elabora la siguiente tabla y se gráfica.

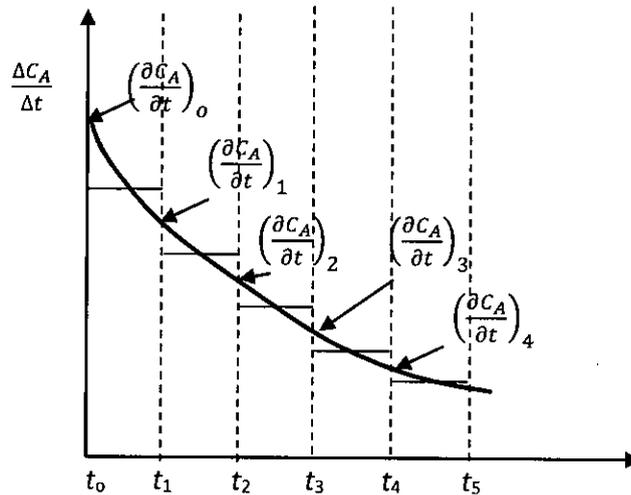
TABLA N° 2.3
VALORES DE CONCENTRACIONES EN CADA TIEMPO

C_A	t	$\Delta C_A/\Delta t$	$\partial C_A/\partial t$
C_{A0}	t_0	$(C_{A1} - C_{A0})/(t_1 - t_0)$	$(\frac{\partial C_A}{\partial t})_0$
C_{A1}	t_1		
C_{A2}	t_2	$(C_{A2} - C_{A1})/(t_2 - t_1)$	$(\frac{\partial C_A}{\partial t})_1$
C_{A3}	t_3	$(C_{A3} - C_{A2})/(t_3 - t_2)$	$(\frac{\partial C_A}{\partial t})_2$
C_{A4}	t_4	$(C_{A4} - C_{A3})/(t_4 - t_3)$	$(\frac{\partial C_A}{\partial t})_3$

Fuente: Elaboración propia

Se grafica $\Delta C_A/\Delta t$ en función del tiempo y se traza la curva. En los puntos donde corta a los ejes verticales, se determina el valor que corresponde a $(\frac{\partial C_A}{\partial t})_t$ para cada tiempo.

FIGURA N° 2.2
 DIAGRAMA DE $\Delta C_A/\Delta t$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.



Fuente: Elaboración propia

Método numérico

Si el intervalo Δt son iguales se pueden usar fórmulas de diferenciación. Por ejemplo, el de 3 puntos.

Punto inicial $y_0' = \frac{-3y_0 + 4y_1 - y_2}{2h}$ (2.31)

Puntos intermedios $y_1' = \frac{y_2 - y_0}{2h}$ (2.32)

Último punto $y_2' = \frac{y_0 - 4y_1 + 3y_2}{2h}$ (2.33)

Método de regresión polinomial

Consiste en expresar las concentraciones mediante un polinomio de orden "n".

$$C_A = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (2.34)$$

Se determinan las constantes a_i usando el polinomio. Luego se derivan respecto al tiempo.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + na_nt^{n-1} \quad (2.35)$$

Así a cualquier tiempo t se obtiene la velocidad.

Ejemplo 2.6

La cinética de la reacción entre el para-toluensulfonato de metilo y el yoduro sódico en disolución acetona a 26,5 °C fue seguida por el método de valoraciones. Se usaron concentraciones iniciales de cada reactivo y las concentraciones de cada reactivo en diferentes tiempos son:

TABLA N° 2.4
CONCENTRACIONES DEL REACTIVO EN DISTINTOS TIEMPOS

$C_{A \times 10^2}$ (mol/L)	t (h)	$C_{A \times 10^2}$ (mol/L)	t (h)
5,00	0,0	4,03	4,0
4,85	0,5	3,86	5,0
4,72	1,0	3,70	6,0
4,48	2,0	3,55	7,0
4,26	3,0	3,40	8,0

Fuente: Avery H.E., (2002)

Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad, usando los métodos: grafico, numérico y de regresión polinomial.

Solución

- 1.- Se propone la reacción: $A + B \rightarrow \text{Productos}$
- 2.- Se postula el modelo de la ley de potencia para la velocidad de

$$\text{reacción: } -r_A = kC_A^p C_B^q$$

Pero como la $C_{A0} = C_{B0}$, entonces

$$-r_A = kC_A^{(p+q)} = kC_A^n$$

Método grafico

Con los datos del problema se obtienen los $\Delta C_A / \Delta t$, luego se grafica en función del tiempo. Posteriormente, se traza la curva correspondiente tomando en cuenta las áreas iguales, y de la intercepción al eje de ordenadas se obtienen las derivadas $\partial C_A / \partial t$ que aparecen en la tabla. Finalmente, se grafica $\ln(-r_A)$ en función de $\ln C_A$ para obtener la constante de velocidad.

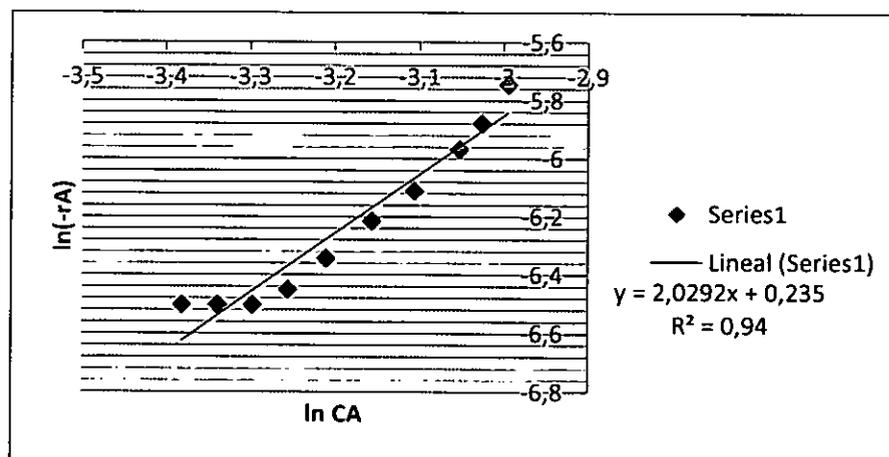
TABLA N° 2.5
ELABORACION DE DATOS DE LOGARITMO DE VELOCIDAD
DE REACCION Y DE LA CONCENTRACION

$C_A \times 10^2$ (mol/l)	t (h)	$\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \times 10^2$	$\frac{\partial C_A}{\partial t} \times 10^2$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
5,00	0,0	-0,3	-0,32	-5,744	-2,995
4,85	0,5	-0,26	-0,28	-5,878	-3,026
4,72	1,0	-0,24	-0,25	-5,967	-3,053
4,48	2,0	-0,22	-0,22	-6,110	-3,106
4,26	3,0	-0,23	-0,20	-6,214	-3,156
4,03	4,0	-0,15	-0,17	-6,342	-3,211
3,86	5,0	-0,16	-0,19	-6,450	-3,255
3,70	6,0	-0,15	-0,15	-6,502	-3,297
3,55	7,0	-0,15	-0,15	-6,502	-3,338
3,40	8,0		-0,15	-6,502	-3,381

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 2.3

GRAFICA DE $\ln(-r_A)$ EN FUNCIÓN DEL $\ln(C_A)$.



Fuente: Elaboración propia

De la ecuación de la figura se obtiene: $y = 2,0292x + 0,235$

Resultando: $n = 2,0292$ y $\ln k = 0,235$, de donde $k = 1,265 \text{ L/mol h}^{-1}$.

Método numérico

Se determinan las siguientes derivadas:

$$t = 0 \quad y_0' = \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{-3(0,05)+4(0,0485)-0,0472}{2(0,5)} = -0,32 \times 10^{-2}$$

$$t = 0,5 \quad y_1' = \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{-(0,05)+(0,0472)}{2(0,5)} = -0,28 \times 10^{-2}$$

Para $t = 1$ hora, hay cambio de intervalo. Luego se presentan dos opciones: como punto intermedio (entre 0 y 2 h) o como primer punto. Considerando como primer punto:

$$t = 1 \quad y_2' = \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{-3(0,0472)+4(0,0448)-0,0426}{2(1)} = -0,25 \times 10^{-2}$$

Los sucesivos puntos son intermedios.

$$t = 2 \quad y_2' = \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{-(0,0472)+(0,0426)}{2(1)} = -0,23 \times 10^{-2}$$

Así sucesivamente. Para el último punto,

$$t = 8 \quad y_8' = \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{0,037-4(0,0355)+3(0,034)}{2(1)} = -0,15 \times 10^{-2}$$

Con los valores obtenidos se elabora la siguiente tabla,

TABLA N° 2.6

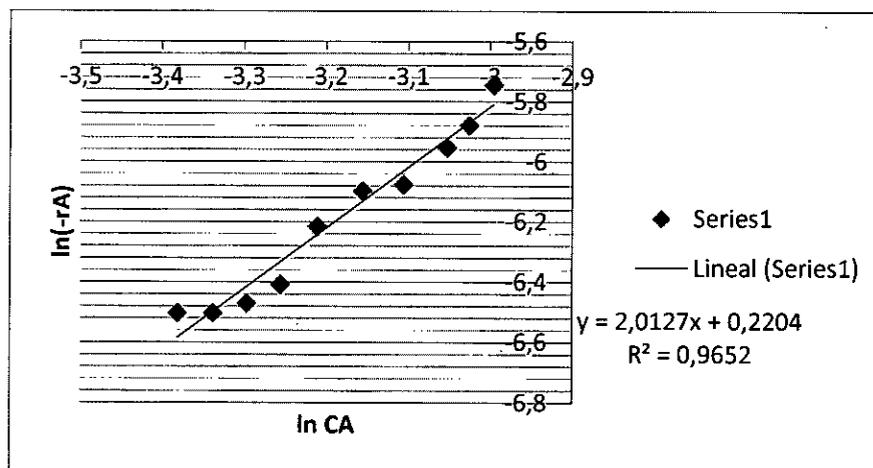
LOGARITMO DE VELOCIDAD Y DE LA CONCENTRACION

$C_A \times 10^2$ (mol/lit)	t (h)	$\frac{\partial C_A}{\partial t} \times 10^2$	$\ln(-r_A)$	$\ln(C_A)$
5,0	0,0	-0,320	-5,744	-2,995
4,85	0,5	-0,280	-5,878	-3,026
4,72	1,0	-0,260	-5,952	-3,053
4,48	2,0	-0,230	-6,075	-3,106
4,26	3,0	-0,225	-6,097	-3,156
4,03	4,0	-0,200	-6,215	-3,211
3,86	5,0	-0,165	-6,407	-3,255
3,70	6,0	-0,155	-6,469	-3,297
3,55	7,0	-0,150	-6,502	-3,338
3,40	8,0	-0,150	-6,502	-3,381

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 2.4

GRAFICA DE $\ln(-r_A)$ EN FUNCIÓN DEL $\ln(C_A)$.



Fuente: Elaboración propia

De la figura se tiene la ecuación: $y = 2,0127x + 0,2204$

Resultando $n = 2,0127$ y de $\ln k = 0,2204$, se obtiene $k = 1,247 \text{ L/mol h}^{-1}$.

Método de regresión polinomial

Se grafica C_A en función del tiempo y se pasa un polinomio de segundo orden, obteniendo la siguiente ecuación,

$$C_A = 0,0499056 - 0,002747t + 9,649 \times 10^{-5}t^2$$

Derivando respecto al tiempo

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -0,002747t + 19,298 \times 10^{-5}t$$

Seguidamente, para cada tiempo se determina la concentración y la velocidad de reacción. Luego, se grafica logaritmo de la velocidad en función del logaritmo de la concentración. Por regresión lineal se obtiene la ecuación siguiente:

$$y = 2,0547x + 0,3102$$

De donde: $n = 2,0547$

$$\ln k = 0,3102,$$

Luego $k = 1,363 \text{ L/mol h}^{-1}$.

2.7.2 Método Integral

En este método se supone un modelo cinético:

$$-r_A = kC_A^n \quad (2.36)$$

Se asigna un valor a n y se resuelve la ecuación. Por ejemplo, para $n = 1$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{\partial C_A}{C_A} = \int_0^t k \partial t$$
$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \quad (2.37)$$

Una gráfica de $\ln C_{A0}/C_A$ en función del tiempo resulta una recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es k .

Si todos los datos experimentales caen sobre la recta, entonces el modelo propuesto es correcto. En caso contrario se propone otro valor de n y se prosigue el cálculo hasta obtener un resultado satisfactorio.

Ejemplo 2.7

Resolver el problema del ejemplo 2.6 del método diferencial, es decir la reacción entre el para-toluensulfonato de metilo y el yoduro sódico usando el método integral para los mismos datos de la tabla:

Solución.

Suponiendo $n = 2$.

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^2$$
$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

TABLA N° 2.7

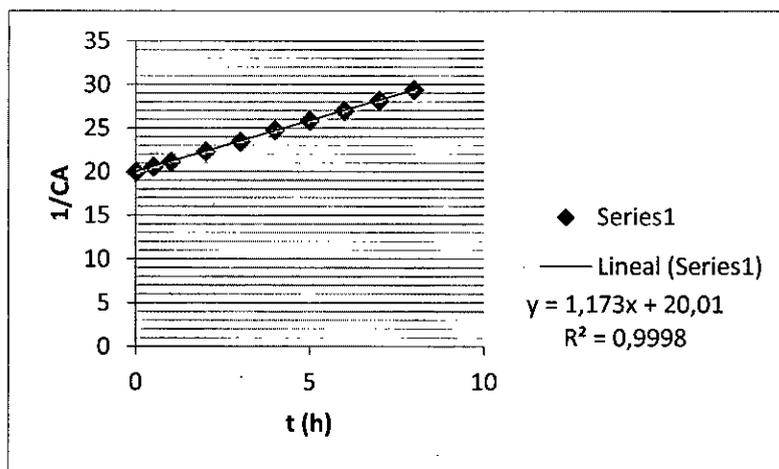
1/C_A EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

t (h)	1/C _A	t (h)	1/C _A
0,0	20,00	4,0	24,81
0,5	20,62	5,0	25,90
1,0	21,18	6,0	27,03
2,0	22,32	7,0	28,17
3,0	23,47	8,0	29,41

Fuente: elaboración propia

FIGURA N° 2.5

GRAFICA DE $1/C_A$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: elaboración propia

Se observa en la figura que todos los datos caen sobre la recta. Por lo tanto, la reacción es de segundo orden y de la pendiente de la ecuación se obtiene la constante de velocidad $m = k = 1,173 \text{ L/mol h}^{-1}$.

Ejemplo 2.8

Para la reacción entre el tiosulfato sódico y el yoduro de metilo a 25 °C, Slater, obtuvo los datos que se indican en la tabla siguiente:

TABLA N° 2.8

CONCENTRACIONES DEL TIOSULFATO SODICO Y EL YODURO DE METILO EN EL TIEMPO

t(min)	$[Na_2S_2O_3]$ (mol/L)	$[CH_3I]$ (mol/L)
0,00	35,55	18,25
4,75	30,5	13,40
10,00	27,0	9,90
20,00	23,2	6,10
35,00	20,3	3,20
55,00	18,6	1,50
∞	17,1	0,00

Fuente: Slater J. (1904)

Considerando que la reacción ocurre isotérmicamente calcule el orden de la reacción y la constante cinética correspondiente.

Solución

Se observa que en el tiempo infinito se agotó el yoduro de metilo, lo que indica que es el reactivo limitante (A).

1.- Ecuación estequiométrica: $A + B \rightarrow \text{Productos}$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad ; \quad C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A$$

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{35,5}{18,25} = 1,948$$

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - 1) + C_A$$

2.- Ecuación cinética: $-r_A = kC_A^p C_B^q$

$$C_{A0} \neq C_{B0}$$

Reacción irreversible a volumen constante

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^p [C_{A0}(\theta_B - 1) + C_A]^q$$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^p [0,948C_{A0} + C_A]^q$$

Sea, $b = 0,948C_{A0}$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^p [b + C_A]^q$$

CASO I: suponiendo $p = q = 1$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A(b + C_A)$$

Integrando la expresión,

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-\partial C_A}{C_A(b+C_A)} = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{C_A/C_A+b}{C_{A0}/C_{A0}+b} \right) = -kt$$

Reordenando y reemplazando datos,

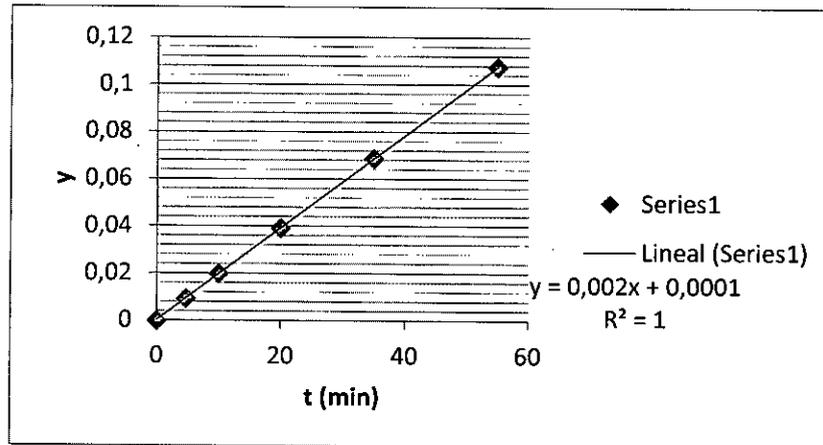
$$\frac{1}{17,301} \ln \left(\frac{C_A+17,301}{1,948C_A} \right) = kt$$

$$y = mX$$

Se calculan los valores de y , y se grafica en función del tiempo obteniéndose la figura siguiente:

FIGURA N° 2.6

GRAFICA DE y EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

Se observa que todos los datos caen sobre la recta. Por lo tanto, la reacción es de segundo orden cuya constante de velocidad es la pendiente $m = k = 0,002 \text{ L/mol min}^{-1}$.

2.7.3 Método de las velocidades iniciales¹⁴

En este método se requiere conocer la velocidad de reacción inicial para una concentración dada.

Sea la ecuación cinética: $-r_A = kC_A^n$

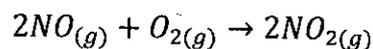
Aplicando logaritmos,

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A$$

La expresión resulta una recta cuya pendiente es el orden de la reacción y del punto de intercepto se obtiene la constante de velocidad.

Ejemplo 2.9

La reacción del óxido nítrico con oxígeno:



Ha sido estudiado midiendo la variación de la presión total. Para una presión de oxígeno constante se han obtenido los siguientes datos de velocidad.

P_{NO} (torr.)	538,5	450	360	274,5
$-r_A$ (torr./s)	6,0	4,12	2,56	1,48

Determine el orden de la reacción respecto al NO.

Solución

Suponiendo la ecuación cinética: $-r_A = k P_A^p P_B^q$

Aplicando logaritmos,

$$\ln(-r_A) = \ln k + p \ln P_{NO} + q \ln P_{O_2}$$

Pero la presión del oxígeno es constante, luego:

$$\ln(-r_A) = \ln k' + p \ln P_{NO}$$

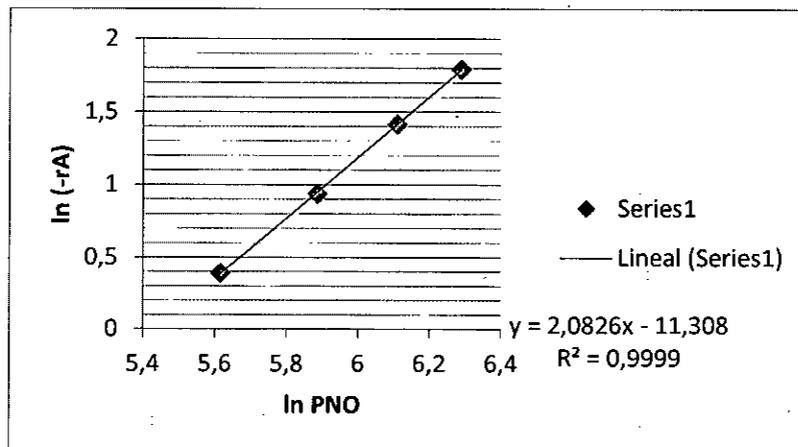
Usando los datos se obtiene la figura siguiente, donde se observa que todos los datos caen sobre la recta. Por consiguiente, la reacción es de segundo orden y la constante cinética se obtiene del punto de intercepto

$m = -11.308 = \ln k'$. Luego,

$k' = 1,228 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

FIGURA N° 2.7

GRAFICA DE LN(-r_A) EN FUNCIÓN DEL lnP_{NO}



Fuente: Elaboración propia

2.7.4 Método de las presiones totales

Este método se usa para reacciones en fase gaseosa a V y T constantes¹. A diferencia de los otros métodos se requiere conocer la estequiometría de la reacción para determinar el cambio del número de moles. Es decir, el método se limita para $v \neq 0$

Sea la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = \sum_i v_i$$

$$\text{Se define: } \delta_A = \frac{\sum_i v_i}{a} = \frac{c+d-a-b}{a} \quad (2.38)$$

$$\begin{array}{l} t = 0 \quad P_{Ao} \quad P_{Bo} \quad P_{Co} \quad P_{Do} \\ t = t \quad P_A \quad P_B \quad P_C \quad P_D \end{array}$$

$$P_T = P_A + P_B + P_C + P_D \quad (2.39)$$

$$P_{To} = P_{Ao} + P_{Bo} + P_{Co} + P_{Do} \quad (2.40)$$

Usando la relación de velocidades

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

Luego,

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial P_A}{\partial t} = -\frac{1}{b} \frac{\partial P_B}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial P_C}{\partial t} = \frac{1}{d} \frac{\partial P_D}{\partial t} \quad (2.41)$$

Derivando la ecuación (2.39)

$$\partial P_T = \partial P_A + \partial P_B + \partial P_C + \partial P_D \quad (2.42)$$

El objetivo es expresar la presión total en función de la presión de A. Es decir, $P_T = f(P_A)$

$$\begin{aligned} \partial P_T &= \partial P_A + \frac{b}{a} \partial P_A + \frac{-c}{a} \partial P_A + \frac{-d}{a} \partial P_A \\ \partial P_T &= \left(\frac{a+b-c-d}{a} \right) \partial P_A = -\delta_A \partial P_A \end{aligned} \quad (2.43)$$

Integrando desde el estado inicial a un estado cualquiera,

$$\begin{aligned} P_T - P_{To} &= -\delta_A (P_A - P_{Ao}) \\ P_A &= P_{Ao} - \frac{(P_T - P_{To})}{\delta_A} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Para la ecuación cinética: $-r_A = \frac{-\partial C_A}{\partial t} = k C_A^n$

como,

$$C_A = \frac{P_A}{RT} = \frac{P_{Ao}}{RT} - \frac{(P_T - P_{To})}{RT \delta_A} \quad (2.45)$$

Derivando,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{1}{RT\delta_A} \left(\frac{\partial P_T}{\partial t} \right) \quad (2.46)$$

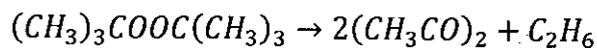
Reemplazando (2.45) y (2.46) en la ecuación cinética resulta,

$$\frac{1}{RT\delta_A} \left(\frac{\partial P_T}{\partial t} \right) = k \left(\frac{P_{A0}}{RT} - \frac{(P_T - P_{T0})}{RT\delta_A} \right)^n \quad (2.47)$$

Se resuelve la ecuación (2.47) proponiendo un valor entero al orden de reacción y resolviendo la integral.

Ejemplo 2.10

A 155°C, la descomposición en fase gaseosa del peróxido de diterbutilo está dada por¹:



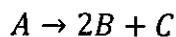
La tabla siguiente contiene los resultados obtenidos por Ralley y colaboradores para la presión total P en el tiempo t medida a un volumen fijo.

$P(\text{torr})$	169,3	189,3	207,1	224,4	240,2	255	269,7	282,6
$t(\text{min.})$	0	3	6	9	12	15	18	21

Determine el orden y la constante de velocidad.

Solución.

Reacción irreversible, fase gaseosa



1.- Ecuación estequiométrica:

$$\delta_A = \frac{2+1-1}{1} = 2 ; \quad P_{T0} = P_{A0} = 169,3$$

2.- Usando la ecuación (2.47) para $n = 1$

$$\left(\frac{\partial P_T}{\partial t} \right) = k(2P_{A0} + P_{T0} - P_T) = k(3P_{T0} - P_T)$$

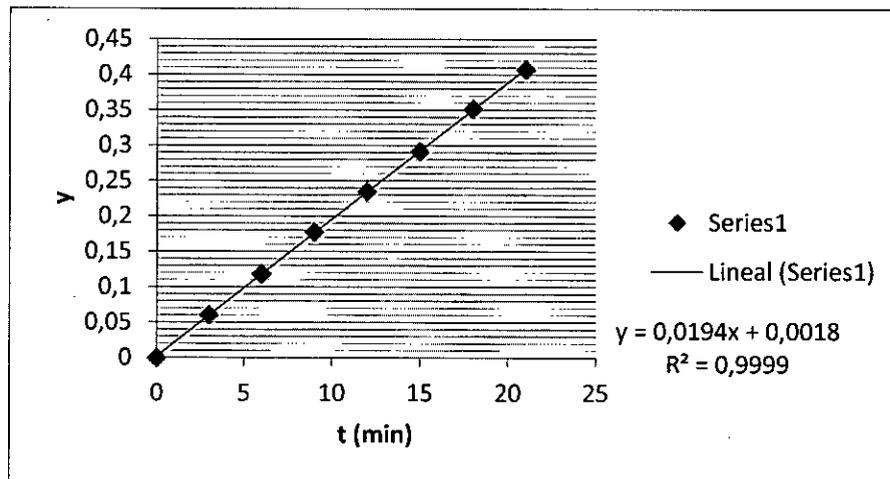
Integrando,

$$\int_{P_{T0}}^{P_T} \frac{\partial P_T}{(3P_{T0} - P_T)} = \int_0^t k \partial t$$

$$\ln \left(\frac{3P_{T0} - P_T}{3P_{T0} - P_{T0}} \right) = kt$$

La expresión toma la forma de una recta, graficando los datos se obtiene.

FIGURA N° 2.8
GRAFICA DE y EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

Se observa que todos los datos caen sobre la recta. Por consiguiente, la reacción es de primer orden y la constante cinética $m = k = 0,0194 \text{ min}^{-1}$.

2.7.5 Método de la vida media

La vida media se define como el tiempo necesario para que la concentración del reactivo limitante disminuya a la mitad de su valor inicial¹⁰. Para un reactor batch a volumen y temperatura constantes.

CASO I: Reacciones de primer orden: $A \rightarrow P$

$$-r_A = \frac{-\partial C_A}{\partial t} = kC_A$$

Integrando la expresión,

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt$$

$$\text{Para } t = t_{1/2}; C_A = C_{A0}/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.48)$$

La expresión de arriba indica que, en reacciones de primer orden, el tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial.

Generalizando para reacciones de primer orden con cualquier periodo fraccional.

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k} \quad (2.49)$$

Donde f puede ser 2, 3, 4, 5, etc.

CASO II: para reacciones de segundo orden: $2A \rightarrow P$

$$-r_A = \frac{-\partial C_A}{\partial t} = kC_A^2$$

Integrando la expresión,

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

Para $t = t_{1/2}$; $C_A = C_{A0}/2$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A0}} \quad (2.50)$$

En reacciones de segundo orden, el tiempo de vida media depende de la concentración inicial del reactivo limitante.

Para dos experiencias con concentraciones iniciales distintas, se obtiene:

$$\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = \frac{(C_{A0})_1}{(C_{A0})_2} \quad (2.51)$$

CASO III: Reacciones de cualquier orden $n \neq 1$ se puede generalizar la expresión del tiempo de vida media. Así:

$$-r_A = \frac{-\partial C_A}{\partial t} = kC_A^n$$

Reordenando e integrando

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} C_A^{-n} dC_A = \int_0^t k dt$$

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = -(n-1)kt$$

Para $t = t_{1/2}$; $C_A = C_{A0}/2$

$$C_{A0}^{1-n}(2^{n-1} - 1) = (n-1)kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = C_{A0}^{1-n} \frac{(1-2^{n-1})}{(1-n)k}$$

Haciendo, $cte = \frac{(1-2^{n-1})}{(1-n)k}$ (2.52)

$$t_{1/2} = cte \times C_{A0}^{1-n} \quad (2.53)$$

Para dos experiencias con distintas concentraciones iniciales y de orden n se cumple,

$$\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = \left[\frac{(C_{A0})_2}{(C_{A0})_1} \right]^{1-n} \quad (2.54)$$

Conociendo los tiempos de vida media para dos concentraciones iniciales distintas, se determina el orden de la reacción.

Aplicando logaritmos a la ecuación (2.53)

$$\ln(t_{1/2}) = \ln cte + (1-n) \ln C_{A0} \quad (2.55)$$

La gráfica de $\ln t_{1/2}$ en función del logaritmo de la concentración C_{A0} resulta una recta, de cuya pendiente se calcula el orden de reacción.

Ejemplo 2.11

Para la reacción: $A + B \rightarrow \text{Productos}$

El tiempo de vida media resulta de 250 segundos para una concentración inicial de 1 mol/L, mientras que al variar la concentración inicial a 1,5 mol/L, el tiempo de vida media resulto 111 segundos. Determine: el orden y la constante de velocidad de la reacción.

Solución

$$\text{Datos: } (t_{1/2})_1 = 250 \text{ s} ; \quad C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$$

$$(t_{1/2})_2 = 111 \text{ s} ; \quad C_{A0} = 1,5 \text{ mol/L}$$

Usando la ecuación (2.54)

$$\frac{111}{250} = [1,5]^{1-n} = 0,444$$

Aplicando logaritmos se obtiene el orden $n = 3$.

Calculo de la constante de velocidad.

$$cte = \frac{t_{1/2}}{C_{A0}^{1-n}} = t_{1/2} C_{A0}^2 = 250 (1)^2 = 250$$

$$k = \frac{(1-2^{n-1})}{(1-n)cte} = \frac{-3}{-2(250)} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ (L/mol)}^2 \text{ s}^{-1}$$

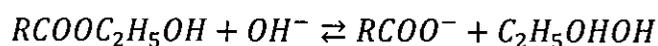


2.7.6 Método de las propiedades físicas

Durante una reacción química se puede medir alguna propiedad física relacionada con la concentración de algún reactivo o producto, a distintos intervalos de tiempo en lugar de concentraciones o presiones^{7, 14}. Las técnicas más usadas son:

a) Medición de la conductividad eléctrica^{12,15}

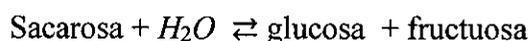
Se aplica generalmente en el estudio de reacciones donde intervienen iones que presentan conductividades iónicas relativamente altas especialmente iones de H^+ y OH^- . Cuando la reacción implica especies iónicas y tiene lugar en un disolvente muy polar, puede ser apropiado seguir su avance por conductimetría. Por ejemplo, la hidrólisis alcalina de un éster.



Al avanzar la reacción, la conductividad eléctrica de la disolución disminuye debido a que la conductividad del ion $RCOO^-$ que se forma es bastante inferior a la del reactivo ion hidróxido. En soluciones diluidas, la sustitución de un ion por otro de distinta conductividad iónica es proporcional a la velocidad de concentración del ion reactivo.

b) Medición de la rotación óptica

El método, se usa solamente para sustancias que son ópticamente activas. El primer ejemplo de estudio detallado del avance de una reacción química es el trabajo de Wilhelmy en 1850 sobre la hidrólisis de la sacarosa en disolución acida utilizando un polarímetro.

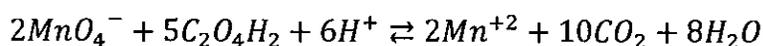


Puesto que la sacarosa, glucosa y fructuosa son todas ellas ópticamente activas, los valores del ángulo de rotación de la luz polarizada α , son función de la concentración de las tres especies. Mientras que la sacarosa presenta ($\alpha = +66,5^\circ$) y la glucosa ($\alpha = +52,7^\circ$) ambas son dextrógiras, la fructuosa ($\alpha = -92,4^\circ$) es muy levógira, resultando que al llevarse a cabo la reacción de hidrólisis, el ángulo de rotación se hace menos positivo, pasa por el valor cero y se hace negativo. Por eso, este proceso químico ha sido frecuentemente

denominado como *inversión de la sacarosa*. Los cálculos indican que el ángulo de rotación cero se alcanza cuando la reacción ha transcurrido aproximadamente al 86 por ciento del total para completarse. En general, si se conoce el ángulo inicial de rotación debido solo a la sacarosa, las lecturas posteriores del polarímetro permiten conocer con precisión la concentración de la sacarosa que permanece sin reaccionar.

c) Método espectrofotométrico

Si una solución satisface a la ley de Beer-Lambert, la absorbancia de un reactivo o producto es proporcional a su concentración. Por consiguiente, eligiendo una región del espectro donde la absorción es de un solo componente de la mezcla reaccionante puede seguirse la reacción espectrofotométricamente, mediante la medida de la absorbancia a una determinada longitud de onda en función del tiempo. Los ejemplos más sencillos de la utilización de la espectrofotometría para seguir el avance de una reacción química son: i) Una de las especies reaccionantes absorbe en el visible o ultravioleta, mientras que todos los productos son transparentes en este intervalo de longitud de onda. ii) Uno de los productos absorbe bastante o mucho en el visible o ultravioleta, mientras que todos los reactivos son transparentes en este intervalo de longitudes de onda. Por ejemplo: la reacción entre el ion permanganato y el ácido oxálico,

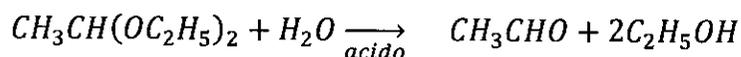


Mientras que el ion permanganato absorbe bastante en el visible, con una longitud de onda de absorción máxima λ_{max} a 523 nm, ninguna de las otras especies absorbe a longitudes de onda superiores a 300 nm. Por consiguiente, puede seguirse el avance de la reacción observando la disminución de la absorbancia debida al ion permanganato.

d) Método dilato métrico

Si una reacción química implica cambio de volumen, dicho cambio es proporcional al avance de la reacción. Esta técnica ha sido muy utilizada especialmente para seguir el avance en los procesos de polimerización por

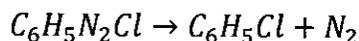
adición. Otra aplicación es, la hidrólisis catalizada por ácidos del acetal que produce aumento de volumen que se mide mediante un dilatómetro.



La variación del nivel de líquido en el capilar se mide mediante un catetómetro y se determina el cambio de volumen.

e) Método de desprendimiento gaseoso

Se aplica, cuando en una reacción en disolución uno de los productos es un gas. Por ejemplo, la descomposición del cloruro de diazobenceno.



Se mide el volumen de N_2 liberado en el tiempo.

Tratamiento cinético usando propiedades físicas⁷

Sea la reacción química: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Donde A sea el reactivo limitante, entonces el balance estequiométrico es:

$$\begin{array}{l} t = 0 \quad C_{A0} \quad C_{B0} \quad C_{C0} \quad C_{D0} \\ t > 0 \quad C_{A0}X_A \quad \frac{b}{a}C_{A0}X_A \quad \frac{c}{a}C_{A0}X_A \quad \frac{d}{a}C_{A0}X_A \\ t = t \quad C_A \quad C_B \quad C_C \quad C_D \end{array}$$

Luego,

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) ; C_B = C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}X_A$$

$$C_C = C_{C0} + \frac{c}{a}C_{A0}X_A ; C_D = C_{D0} + \frac{d}{a}C_{A0}X_A$$

Sea λ la propiedad física seleccionada, entonces:

$$\lambda = \lambda_m + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_D \quad (1)$$

Donde λ_m considera las constantes que influyen en el valor de la propiedad debido al medio, tipo de recipiente, etc. Suponiendo que cada λ sea proporcional a la concentración molar, entonces,

$$\lambda_A = \alpha C_A = \alpha C_{A0}(1 - X_A) \quad (2)$$

$$\lambda_B = \beta C_B = \beta \left(C_{B0} - \frac{b}{a}C_{A0}X_A \right) \quad (3)$$

$$\lambda_C = \phi C_C = \phi \left(C_{C0} + \frac{c}{a}C_{A0}X_A \right) \quad (4)$$

$$\lambda_D = \gamma C_D = \gamma \left(C_{D0} + \frac{d}{a} C_{A0} X_A \right) \quad (5)$$

Donde α , β , ϕ y γ son constantes de proporcionalidad.

Para $t = 0$, $X_A = 0$

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \lambda_m + \lambda_{A0} + \lambda_{B0} + \lambda_{C0} + \lambda_{D0} \\ \lambda_0 &= \lambda_m + \alpha C_{A0} + \beta C_{B0} + \phi C_{C0} + \gamma C_{D0} \end{aligned} \quad (6)$$

Cuando $t = t$, y $X_A = X_A$

$$\begin{aligned} \lambda_t &= \lambda_m + \alpha C_{A0} (1 - X_A) + \beta \left(C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0} X_A \right) + \phi \left(C_{C0} + \frac{c}{a} C_{A0} X_A \right) + \\ &\quad \gamma \left(C_{D0} + \frac{d}{a} C_{A0} X_A \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Para $t = \infty$, $X_A = 1$

$$\lambda_\infty = \lambda_m + \beta \left(C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0} \right) + \phi \left(C_{C0} + \frac{c}{a} C_{A0} \right) + \gamma \left(C_{D0} + \frac{d}{a} C_{A0} \right) \quad (8)$$

Haciendo (8) - (6)

$$\begin{aligned} \lambda_\infty - \lambda_0 &= -\alpha C_{A0} - \beta \frac{b}{a} C_{A0} + \phi \frac{c}{a} C_{A0} + \gamma \frac{d}{a} C_{A0} \\ \lambda_\infty - \lambda_0 &= \frac{C_{A0}}{a} [-\alpha a - b\beta + c\phi + d\gamma] \end{aligned} \quad (9)$$

Restando (8) - (7),

$$\begin{aligned} \lambda_\infty - \lambda_t &= -\alpha C_{A0} (1 - X_A) - \beta \frac{b}{a} C_{A0} (1 - X_A) + \phi \frac{c}{a} C_{A0} (1 - X_A) + \gamma \frac{d}{a} C_{A0} (1 - X_A) \\ \lambda_\infty - \lambda_t &= \frac{C_{A0} (1 - X_A)}{a} [-\alpha a - b\beta + c\phi + d\gamma] \end{aligned} \quad (10)$$

Haciendo (7) - (6)

$$\lambda_t - \lambda_0 = \frac{C_{A0} X_A}{a} [-\alpha a - b\beta + c\phi + d\gamma] \quad (11)$$

Relacionando (11) y (9) se obtiene,

$$X_A = \frac{\lambda_t - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (2.56)$$

Asimismo, relacionado (10) con (9) resulta,

$$(1 - X_A) = \frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (2.57)$$

Ejemplo 2.12

La hidrólisis del nitro benzoato de etilo con hidróxido sódico acuoso se siguió a 25 °C valorando el hidróxido en diferentes tiempos de reacción con HCl 0,01N. Si las concentraciones iniciales de ambos reactivos fueron 0,01N, determine el orden, la constante de velocidad y el tiempo de vida media de la reacción a partir de la siguiente información.

t (s)	76	112	177,6	267,2	644	∞
V_{HCl} (cc.)	9,3	9	8,5	7,9	6,1	0

Solución:

Sea la propiedad física $\lambda = V$ (volumen de HCl)

$$\lambda_{\infty} = 0 \text{ y } \lambda_0 = \text{no se conoce}$$

Reacción química, $A + B \rightarrow \text{Productos}$

Concentraciones iniciales iguales, luego la ecuación cinética,

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A^n$$

CASO I: Suponemos $n = 1$ y resolviendo se llega a,

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - X_A} = kt$$

Reemplazando la ecuación (2.60) se obtiene,

$$\ln \left(\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t} \right) = kt$$

Como $\lambda_0 = \text{no se conoce}$, entonces hacemos,

$$\ln \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_t} \right) = kt = \ln \lambda_0 - \ln \lambda_t$$

$$\ln \lambda_t = \ln \lambda_0 - kt$$

La expresión resulta una recta, cuyo pendiente $m = -k$.

Sin embargo, la gráfica de $\ln \lambda_t$ en función del tiempo muestra que no todos los datos no caen sobre la recta, por lo tanto, la reacción no es de primer orden.

CASO 2: para $n = 2$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{\partial C_A}{C_A^2} = \int_0^t k \partial t$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt = \frac{1}{C_{A0}} \left(\frac{x_A}{1 - X_A} \right)$$

Reemplazando las ecuaciones (8) y (9) se obtiene,

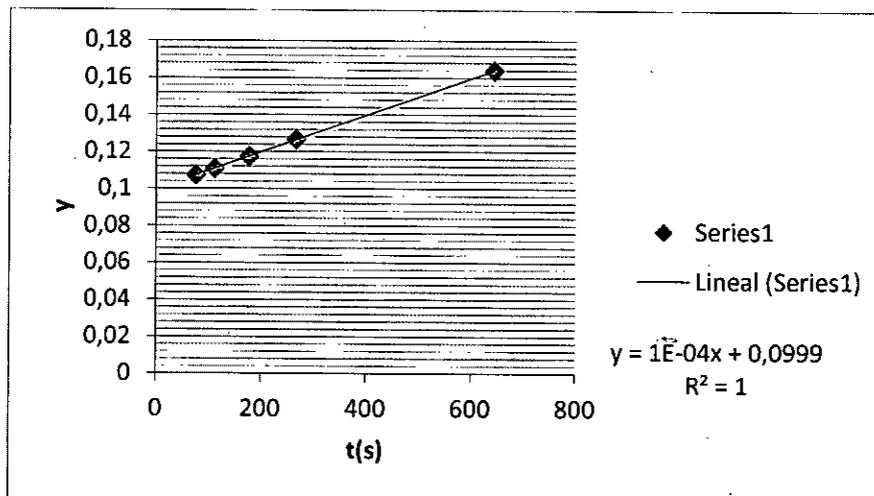
$$\left(\frac{\lambda_t - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_t} \right) = kC_{A_o}t$$

Como $\lambda_\infty = 0$ entonces,

$$\frac{1}{\lambda_t} = \frac{1}{\lambda_o} + \frac{kC_{A_o}}{\lambda_o}t$$

Usando los datos experimentales se grafica,

FIGURA N° 2.9
GRAFICA DE $\frac{1}{\lambda_t}$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

Se observa que todos los datos caen sobre la recta, luego, la reacción es de segundo orden.

Entonces, $m = \frac{kC_{A_o}}{\lambda_o} = 0,0001$ y $a = \frac{1}{\lambda_o} = 0,1$

De donde se obtiene la constante cinética

$$k = 0,10 \text{ L./mol s}^{-1}$$

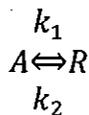
El tiempo de vida media es de 1000 segundos.

2.8 Reacciones reversibles

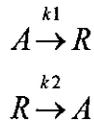
Aunque una reacción química nunca transcurre hasta conversión completa, sin embargo, cuando la constante de equilibrio es muy alta se puede considerar que muchas reacciones son prácticamente irreversibles. Las reacciones que no ocurren completamente y alcanza el equilibrio se consideran reversibles.

CASO I: Reacciones Reversibles Mono moleculares. Por ejemplo, la isomerización del etilbenceno en sus formas cis y trans. Asimismo, la isomerización del α -glucosa en β -glucosa, etc.

Sea la reacción,



Se puede descomponer en reacciones elementales,



La ecuación cinética para el reactante A resulta,

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R \quad (\text{A})$$

Realizando el balance estequiométrico,

$$\begin{aligned} c_A &= C_{A0}(1 - X_A) \\ c_R &= C_{A0}(\theta_R + X_A) \\ \theta_R &= \frac{C_{R0}}{C_{A0}} \end{aligned} \quad (\text{B})$$

Reemplazando (B) en la ecuación cinética (A) se obtiene,

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 C_{A0}(1 - X_A) - k_2 C_{A0}(\theta_R + X_A) \quad (\text{C})$$

En el equilibrio, $-r_A = 0$ entonces,

$$\frac{k_1}{k_2} = k_c = \frac{(\theta_R + X_{Ae})}{(1 - X_{Ae})} \quad (D)$$

Reemplazando en (C) resulta,

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{k_1}{(\theta_R + X_{Ae})} [(1 - X_A)(\theta_R + X_{Ae}) - (1 - X_{Ae})(\theta_R + X_A)]$$

Resolviendo,

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{k_1(1 + \theta_R)}{(\theta_R + X_{Ae})} (X_{Ae} - X_A) = k'(X_{Ae} - X_A) \quad (E)$$

Integrando la ecuación (E) desde el estado inicial resulta,

$$\int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{\partial X_A}{(X_{Ae} - X_A)} = \int_0^t k' \partial t$$

$$\ln\left(\frac{X_{Ae} - X_A}{X_{Ae} - X_{Ao}}\right) = k't \quad (F)$$

En términos de concentración,

$$\ln\left(\frac{C_{Ae} - C_A}{C_{Ae} - C_{Ao}}\right) = k't \quad (G)$$

Comparando la ecuación (F) válida para reacciones reversibles de primer orden con la ecuación (H) para reacciones irreversibles de primer orden, se observa que son idénticos.

$$\ln\left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_t}\right) = kt \quad (H)$$

Esto indica que en reacciones de primer orden, las reacciones reversibles pueden ser consideradas como irreversibles. Entonces, una reacción irreversible es un caso especial de una reacción reversible, es decir para cuando $k_1 \rightarrow \infty$,

$$\begin{aligned} X_{Ae} &= 1 \\ X_{Ao} &= 0 \end{aligned}$$

Entonces de la ecuación (F) resulta,

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = kt \quad (I)$$

De las expresiones (H) y (F) para $X_{A0} = 0$, se obtiene la siguiente relación:

$$X_{Ae} = \lambda_o - \lambda_\infty \quad (2.59)$$

$$X_{Ae} - X_A = \lambda_t - \lambda_\infty \quad (2.60)$$

Ejemplo 2.13

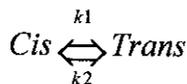
Los siguientes datos se refieren a la isomerización reversible del etilbenceno que puede existir en las formas Cis y Trans.

<i>t</i> (min.)	0	20	50	80	120	170	∞
% Cis	100	92,5	82,3	73,6	63,7	53,8	17,1

Evaluar las constantes $k_1 + k_2$.

Solución:

1.- Ecuación estequiométrica:



$$C_A = C_{A0}(1-X_A)$$

$$\% \text{Cis} = \frac{C_A}{C_{A0}} \times 100$$

$$X_A = 1 - \frac{\% \text{Cis}}{100}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A$$

Integrando la ecuación desde el estado inicial resulta,

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt = \ln \frac{1}{1-X_A}$$

Usando la ecuación (2.60) resulta,

$$\ln(\lambda_t - \lambda_\infty) = \ln(\lambda_0 - \lambda_\infty) - k't$$

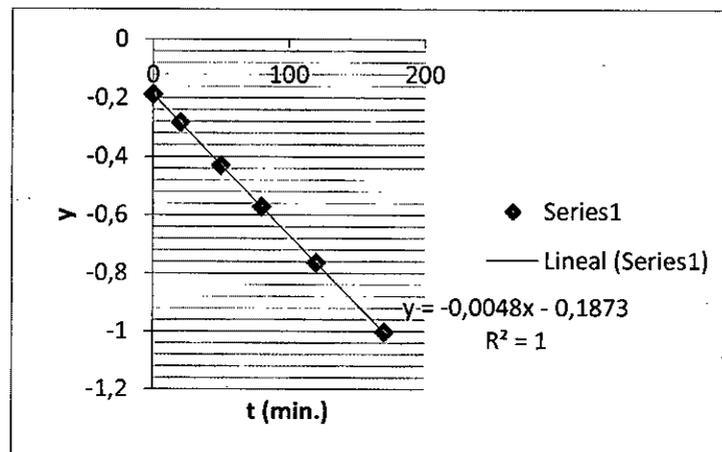
Se elabora la siguiente tabla y se grafica

TABLA N° 2.9
LOGARITMO $(\lambda_t - \lambda_\infty)$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

t (min)	$\ln(\lambda_t - \lambda_\infty)$	t (min)	$\ln(\lambda_t - \lambda_\infty)$
0	$\ln(1-0,171) = -0,1875$	80	-0,571
20	-0,282	120	-0,763
50	-0,428	170	-1,002

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 2.10
GRAFICA DE $\ln(\lambda_t - \lambda_\infty)$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

De la figura N°2.9 se obtiene,

$$a = \ln(\lambda_0 - \lambda_\infty) = -0,1873 \text{ de donde } (\lambda_0 - \lambda_\infty) = 0,8292$$

$$m = -k' = \frac{k_1(1 + \theta_R)}{\theta_R + X_{Ae}} = \frac{k_1}{X_{Ae}} = -0,0048$$

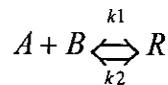
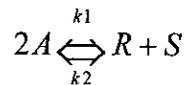
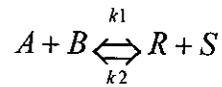
$$k_1 = 0,0048(0,8292) = 3,98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Por otro lado, en el equilibrio se cumple,

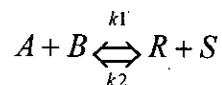
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} = \frac{0,8292}{1 - 0,8292} = 4,855$$

$$k_2 = \frac{k_1}{4,855} = 0,8198 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

CASO II: Reacciones Reversibles Bimoleculares¹⁸ Por ejemplo, la reacción de esterificación del acetato de etilo. Estas reacciones se pueden presentar de la siguiente forma:



1.- Considerando la siguiente reacción:

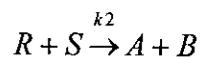
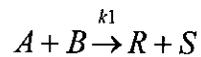


Con las restricciones de: $C_{A0} = C_{B0}$ y $C_{R0} = C_{S0} = 0$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad ; \quad C_R = C_{A0}X_A$$

$$C_B = C_{A0}(1 - X_A) \quad ; \quad C_S = C_{A0}X_A$$

2.- Ecuación cinética: La reacción se puede descomponer en reacciones elementales,



La ecuación cinética para el reactante A resulta,

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S \quad (A)$$

En el equilibrio la velocidad neta es nula: $-r_A = 0$ luego,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}^2}{(1-X_{Ae})(1-X_{Ae})}$$

Reemplazando en (A)

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = k_1 C_{A0}^2 \left[(1-X_A)^2 - \frac{(1-X_{Ae})^2 X_A^2}{X_{Ae}^2} \right]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{k_1 C_{A0}^2}{X_{Ae}^2} \left[(1-X_A)^2 X_{Ae}^2 - (1-X_{Ae})^2 X_A^2 \right]$$

Desarrollando y ordenando el término entre corchetes se obtiene:

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{k_1 C_{A0}^2}{X_{Ae}^2} (X_{Ae} - X_A)(X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae}))$$

Integrando,

$$\frac{1}{2X_{Ae}(1-X_{Ae})} \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1-2X_{Ae})}{(X_{Ae}-X_A)} \right) = \frac{k_1 C_{A0}^2}{X_{Ae}^2} t$$

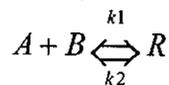
Evaluando desde 0 hasta X_A resulta:

$$\ln \left(\frac{X_{Ae} - X_A(2X_{Ae}-1)}{(X_{Ae}-X_A)} \right) = \frac{2k_1 C_{A0}(1-X_{Ae})}{X_{Ae}} t$$

Una gráfica del término logaritmo en función del tiempo t dará una recta de cuya pendiente se obtiene la constante cinética k_1 .

Ejemplo 2.14

La siguiente reacción ocurre a volumen constante en fase gaseosa

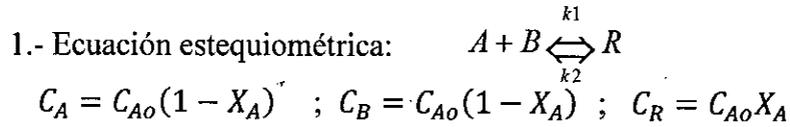


Graficar la concentración de A y R en función del tiempo para alcanzar el equilibrio a 100°C . Las constantes de velocidad directa e inversa son:

$$k_1 = 0,93 \text{ cc/mol s}^{-1} \text{ y } k_2 = 2,25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Las concentraciones iniciales de los reactantes son iguales y la presión inicial es de 1 atm.

Solución:



2.- Ecuación cinética

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R \quad (A)$$

En el equilibrio la velocidad neta es nula: $-r_A = 0$ luego,

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}}{C_{A0}(1-X_{Ae})^2}$$

Reemplazando en (A)

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = k_1 C_{A0}^2 \left[(1 - X_A)^2 - \frac{(1 - X_{Ae})^2 X_A}{X_{Ae}} \right]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{k_1 C_{A0}}{X_{Ae}} \left[X_{Ae} - X_A(1 + X_{Ae}^2) + X_{Ae} X_A^2 \right]$$

$$\frac{\partial X_A}{\left[X_A^2 - \left(\frac{1}{X_{Ae}} + X_{Ae} \right) X_A + 1 \right]} = k_1 C_{A0} \partial t$$

Integrando,

$$\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1 + X_{Ae}^2}{X_{Ae}} \right)^2 - 4}} \ln \left(\frac{2X_A + b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2X_A + b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) = k_1 C_{A0} t \quad (B)$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT_0} = \frac{1(0,5)}{0,082(373)} = 0,01634 \text{ mol/L}$$

En el equilibrio:

$$\frac{k_1}{k_2} C_{A0} = \frac{X_{Ae}}{(1 - X_{Ae})^2} = \frac{0,93}{2,25 \times 10^{-6}} 0,01634 \times 10^{-3} = 6,754$$

De donde: $X_{Ae} = 0,682$. Reemplazando en la ecuación (B) y evaluando desde 0 hasta X_A resulta:

$$78029,375 \ln \left[0,4652 \left(\frac{2X_A - 2,9322}{2X_A - 1,3642} \right) \right] = k_1 t$$

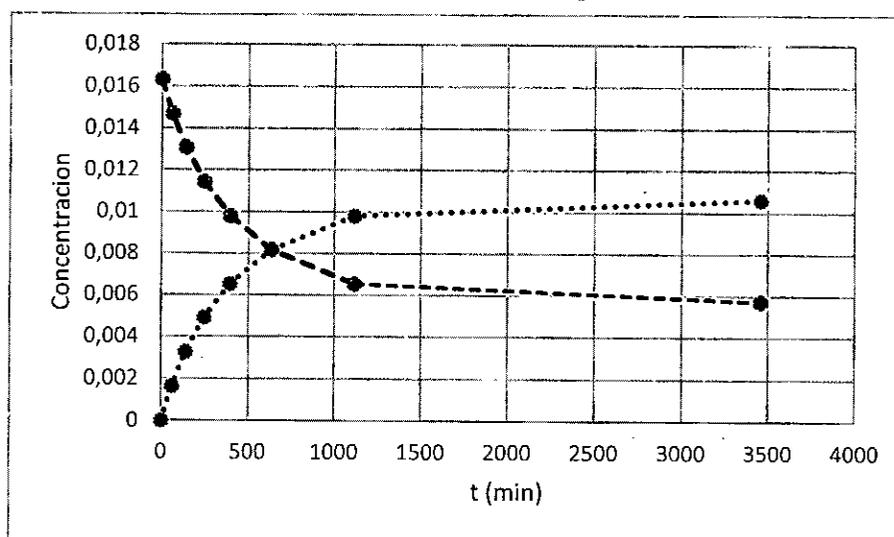
Para una conversión dada se obtiene el tiempo de reacción, y las concentraciones de A y R, tal como se muestra en la siguiente tabla:

TABLA N° 2.10
CONCENTRACIONES DE A Y R EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

X_A	t (s)	t (min)	C_A (mol/L)	C_R (mol/L)
0,0	0	0	0,01634	0
0,1	3 684,7	61,41	0,01470	0,001634
0,2	8 405,5	140,10	0,01307	0,003268
0,3	14 709,7	245,16	0,01144	0,004900
0,4	23 682,2	394,70	0,00980	0,006536
0,5	37 920,0	632,00	0,00817	0,008170

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 2.11
GRAFICA DE CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

En la figura se observa que la concentración de R aumenta y tiende asintóticamente a un valor constante en el tiempo, lo mismo ocurre con la concentración de los reactivos que disminuye.

2.9 Reacciones complejas

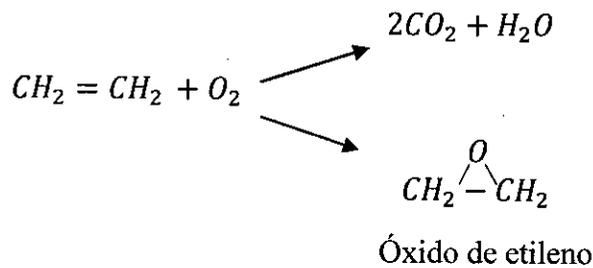
Pueden ser en paralelas, en serie o serie-paralelas¹¹

2.9.1 Reacciones paralelas, simultáneas o concurrentes

Una sustancia puede reaccionar siguiendo distintos caminos simultáneamente como se indica:



En este caso la reacción predominante se denomina reacción *principal* y las otras *laterales*. Por ejemplo, una reacción de importancia industrial es la oxidación del etileno a óxido de etileno evitando la combustión completa.

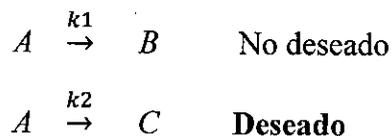


El producto deseado comercialmente es el óxido de etileno por lo que se debe maximizar su concentración y minimizar la formación del CO_2 y H_2O .

Maximización del producto deseado

Se desea maximizar el producto deseado y minimizar el no deseado.

Sea la reacción:



Ecuación cinética: $-r_A = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}$

Donde n_1 y n_2 son cantidades positivas. Se desea que la velocidad de formación del producto C sea alta en comparación con la formación del producto B . Se define:

Selectividad de velocidad S

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2 C_A^{n_2}}{k_1 C_A^{n_1}} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{n_2-n_1} \quad (2.61)$$

CASO I: si $n_2 > n_1$ El orden del producto deseado es mayor que del no deseado. Entonces:

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2}{k_1} C_A^\alpha \quad (2.62)$$

$$\alpha = n_2 - n_1 \quad (2.63)$$

Para que el cociente de la selectividad sea alto, la concentración del reactante A debe ser la más alta posible durante la reacción. Si la reacción ocurre en fase gaseosa, el proceso debe realizarse sin inertes y a presiones altas. En disoluciones líquidas, se debe minimizar el contenido de diluyente. En ambos casos es conveniente escoger un reactor batch o de flujo pistón, porque en estos reactores la concentración de A es alta y disminuye progresivamente durante la reacción. En cambio, en un reactor CSTR con mezclado perfecto, la concentración del componente A dentro del reactor disminuye y está siempre en su valor más bajo.

CASO II: si $n_2 < n_1$. El orden del producto deseado es menor que del no deseado. Entonces:

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_2}{k_1} C_A^{-\alpha} = \frac{k_2}{k_1 C_A^\alpha} \quad (2.64)$$

Para que el cociente sea alto, la concentración de A debe ser la más baja posible durante la reacción. Esto se consigue diluyendo el reactante, o



agregando inertes en el caso de fase gaseosa. En ambos casos debe usarse un reactor CSTR.

Por otro lado, si los órdenes de las reacciones son iguales $n_2 = n_1$ entonces:

$$S_{C/B} = \frac{r_C}{r_B} = \frac{k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT}}}{k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}}} = \frac{k_{02}}{k_{01}} e^{-\frac{(E_2-E_1)}{RT}} \quad (2.65)$$

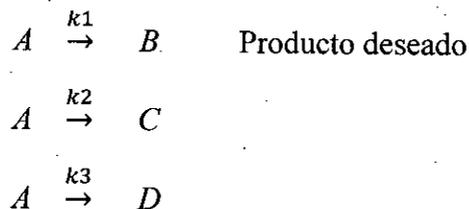
CASO III: si $E_2 > E_1$. La energía de activación del producto deseado es mayor que del no deseado. Entonces, para que el cociente sea alto se deberá incrementar la temperatura, lo que implica el aumento de la velocidad de reacción del producto deseado. Por tanto, para maximizar la selectividad $S_{C/B}$ deberá operarse a temperaturas altas.

CASO IV: si $E_2 < E_1$. La energía de activación del producto deseado es menor que del no deseado. Entonces, se deberá trabajar a baja temperatura, para maximizar la selectividad $S_{C/B}$.

Calculo de las concentraciones

Para componente A:

Sea la siguiente reacción paralela donde B es el producto deseado:



Entonces,

$$S_{B/CD} = \frac{r_B}{r_C + r_D}$$

Ecuación cinética:

$$-r_A = k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2} + k_3 C_A^{n_3}$$



Para encontrar solución analítica suponemos que todos son del mismo orden.

Por ejemplo, para reacciones de primer orden $n = 1$

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = (k_1 + k_2 + k_3)C_A = kC_A$$

Integrando desde el estado inicial se obtiene,

$$\ln \frac{C_{Ao}}{C_A} = kt$$

$$C_A = C_{Ao}e^{-kt} \quad (2.66)$$

Para componente **B**:

$$-r_{A1} = r_B = \frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_{Ao}e^{-kt}$$

Integrando desde el estado inicial resulta,

$$C_B - C_{Bo} = -k_1 \frac{C_{Ao}}{k} e^{-kt} + k_1 \frac{C_{Ao}}{k}$$

De donde,

$$C_B = C_{Bo} + k_1 \frac{C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.67)$$

Para los componentes **C** y **D** se obtienen similarmente:

$$C_C = C_{Co} + k_2 \frac{C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.68)$$

$$C_D = C_{Do} + k_3 \frac{C_{Ao}}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (2.69)$$

Casos particulares:

Si inicialmente solo existe el reactivo **A**, entonces las ecuaciones (2.67) y (2.68) conducen a:

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

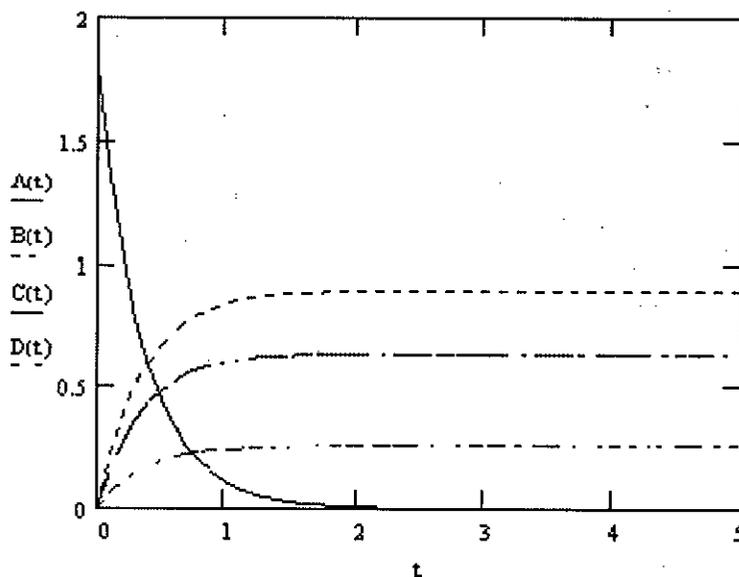
$$\frac{C_C}{C_D} = \frac{k_2}{k_3}$$

Por consiguiente, se cumple la proporcionalidad:

$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3 \quad (2.70)$$

A cada instante, las concentraciones de los productos están en una relación constante de proporcionalidad.

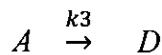
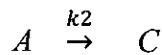
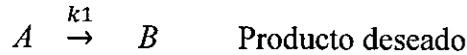
FIGURA N° 2.12
GRAFICA DE CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS EN REACCIONES PARALELAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.



Fuente: Elaboración propia (2014)

Ejemplo 2.15

El reactivo A se descompone en tres reacciones simultáneas para formar tres productos. Uno deseado B y dos no deseados C y D . Estas ocurren en fase gaseosa y sus leyes de velocidad son:



$$r_B = 0,0010 e^{25000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)} C_A$$

$$r_C = 0,0015 e^{20000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)} C_A^{1,5}$$

$$r_D = 0,0050 e^{10000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)} C_A^{0,75}$$

¿Cómo y en qué condiciones (P , T , tipo de reactor, etc.) se deberán realizar las reacciones a fin de minimizar las concentraciones de los productos no deseados?

Solución

Se observa que la energía de activación de las dos primeras reacciones es mayor que la del tercero, luego la velocidad de formación de D será insignificante respecto a las velocidades de B y C a altas temperaturas.

$$S_{B/CD} = \frac{r_B}{r_C r_D}$$

Por lo que se consideraran solo las velocidades de B y C .

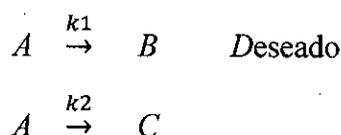
$$S_{B/C} = \frac{r_B}{r_C} = \frac{10}{15} e^{5000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)} C_A^{-0,5}$$

$$S_{B/C} = \frac{2 e^{5000 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)}}{3 C_A^{0,5}}$$

Luego, la cantidad de producto C no deseado se minimiza realizando la operación a bajas concentraciones del reactante y operando a altas temperaturas. Conviene utilizar un reactor CSTR o un reactor tubular con recirculación.

Ejemplo 2.16

En un reactor batch ocurre la siguiente reacción simultánea de primer orden:



Después de 90 minutos transcurridos, el 80% del reactivo A se ha descompuesto y el producto contiene 5 moles de B /mol de C . Si inicialmente solo se tiene el reactivo A determine el valor de $k_1 + k_2$.

Solución

Ecuación cinética: $-r_A = (k_1 + k_2)C_A$ (A)

Resolviendo la ecuación (A) en termino de moles se obtiene,

$$n_A = n_{A0}e^{-kt} \quad \text{(B)}$$

$$(1 - X_A) = e^{-kt}$$

Aplicando logaritmos,

$$k = \frac{-\ln(1-X_A)}{t} = \frac{-\ln(1-0,8)}{90} = \frac{-\ln(1-0,8)}{90} = 0,01788 \quad \text{(C)}$$

Además, $\frac{n_B}{n_A} = 5 = \frac{k_1}{k_2}$

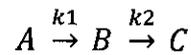
Luego, reemplazando en (C),

$$k_1 + k_2 = 6k_2 = 0,01788 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{0,01788}{6} = 2,98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ y } k_1 = 14,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

2.9.2 Reacciones en serie o consecutivas^{11,13}

Estas reacciones ocurren únicamente en presencia de la luz deteniéndose cuando se apaga.

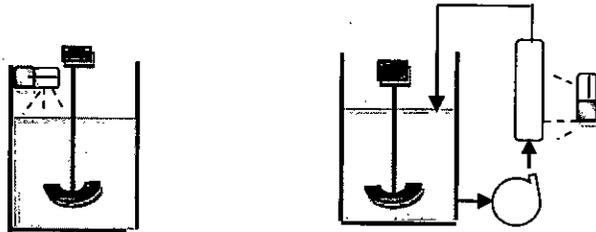


Puede seguir dos caminos:

- Todo el contenido es irradiado de una sola vez
- Una pequeña corriente se retira continuamente del reactor, es irradiada y vuelve al reactor.

FIGURA N° 2.13

IRRADIACION PARA REACCIONES EN SERIE



Conversión parcial

conversión completa

Fuente: Levenspiel (1974)

Reacciones de primer orden, las ecuaciones cinéticas resultan:

Componente A: $-r_A = k_1 C_A$

Componente B: $-r_B = -k_1 C_A + k_2 C_B$

Componente C: $r_C = k_2 C_B$

Resolviendo la ecuación para el componente A:

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_1 C_A$$



Integrando desde el estado inicial resulta,

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} \quad (2.71)$$

Para el componente B

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-kt}$$

Resulta una ecuación diferencial ordinaria de primer orden,

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

Cuya solución es: $y e^{\int P(x) \partial x} = \int Q(x) e^{\int P(x) \partial x} \partial x + C$

Entonces utilizando esta identidad la solución de la ecuación es,

$$C_B e^{k_2 t} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C$$

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t}$$

Condiciones de contorno: Para $t = 0$, $C_B = 0$ entonces, $C = -\frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1}$

Reemplazando,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.72)$$

Para el componente C: como no hay variación de moles, entonces la estequiometría de la reacción exige que:

$$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$$

Reemplazando sus equivalentes resulta,

$$C_C = C_{A0} \left[1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] \quad (2.73)$$

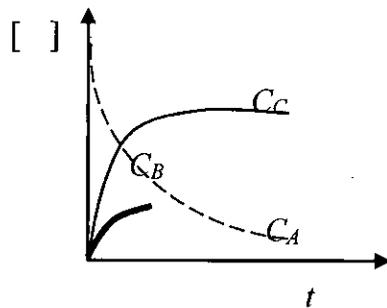
CASO I: si $k_2 \gg k_1$ entonces,

$$C_C = C_{A0}[1 - e^{-k_1 t}] \quad (2.74)$$

La reacción está regida por la primera de las dos etapas.

FIGURA N° 2.14

CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS EN REACCIONES EN SERIE EN FUNCION DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

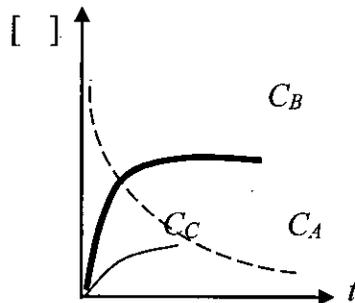
CASO II: si $k_2 \ll k_1$ entonces,

$$C_C = C_{A0}[1 - e^{-k_2 t}] \quad (2.75)$$

La reacción estará regida por k_2 . La más lenta rige la velocidad de la reacción.

FIGURA N° 2.15

CONCENTRACIONES DE REACTANTES Y PRODUCTOS EN REACCIONES EN SERIE EN FUNCION DEL TIEMPO



Fuente: Elaboración propia

Los valores de k_1 y k_2 regirán también el valor de la concentración máxima de B y el momento en que esta se alcance. Este valor se determina haciendo

$$\text{que: } \frac{\partial C_B}{\partial t} = 0$$

Entonces derivando la expresión (2.75) e igualando a cero se obtiene:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{(k_2 - k_1)t}$$

$$\text{Luego, } t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (2.76)$$

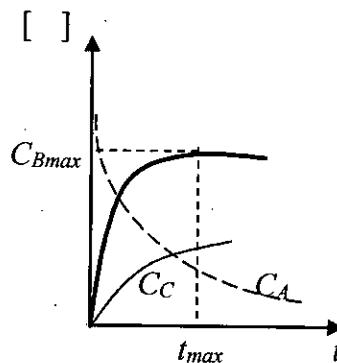
Donde t_{max} es el tiempo requerido para que la concentración de B sea máxima. La concentración máxima de B se obtiene también en términos de k_1 y k_2 multiplicando la ecuación (2.75) por $e^{k_2 t}$,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right) e^{-k_2 t}$$

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-k_2 / (k_2 - k_1)} \quad (2.77)$$

FIGURA N° 2.16

CONCENTRACION MAXIMA DEL REACTANTE B EN REACCIONES EN SERIE EN FUNCION DEL TIEMPO



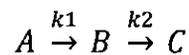
Fuente: Elaboración propia

[Firma manuscrita]

Para reacciones de cadena más larga el tratamiento matemático es similar, aunque más laborioso.

Ejemplo 2.17

Para la siguiente reacción de dos etapas.



Calcule las constantes k_1 y k_2 si se parte inicialmente de 1 mol de componente A y luego de 75 segundos, se alcanza una conversión máxima de B del 80%.

Solución

$$t_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = 75 \quad (A)$$

Además,

$$\frac{C_{Bmax}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-k_2/k_2 - k_1} = \frac{n_B}{n_{A0}} \quad (B)$$

Aplicando logaritmos a (B)

$$\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln \frac{n_B}{n_{A0}} = 0,2231$$

Reemplazando (A) en la expresión anterior resulta

$$75k_2 = 0,2231$$

$$k_2 = 2,975 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Para hallar k_1 reemplazamos k_2 en (A) y se obtiene,

$$k_1 = 3,63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



2.10 Reacciones en fase gaseosa con volumen variable

En fase gaseosa las reacciones pueden ocurrir a volumen constante o variable. En un reactor batch, donde el volumen de la mezcla reaccionante varía según la estequiometría de la reacción, la ecuación de velocidad para el componente i resulta,

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{1}{V} \frac{\partial (VC_i)}{\partial t} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{C_i}{V} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (2.78)$$

Para sistemas a volumen constante el segundo término de la ecuación es cero. Sin embargo, en reacciones con volumen variable se puede evitar el empleo engorroso de los dos términos usando como variable independiente, la conversión fraccional en vez de la concentración.

Sea la reacción química: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Donde A es el reactivo limitante, entonces el balance de moles resulta:

$$\begin{array}{l} t = 0 \quad n_{A0} \quad n_{B0} \quad n_{C0} \quad n_{D0} \\ t > 0 \quad n_{A0}X_A \quad \frac{b}{a}n_{A0}X_A \quad \frac{c}{a}n_{A0}X_A \quad \frac{d}{a}n_{A0}X_A \\ t = t \quad n_A \quad n_B \quad n_C \quad n_D \end{array}$$

Luego,

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A0}(1 - X_A); & n_B &= n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}X_A \\ n_C &= n_{C0} + \frac{c}{a}n_{A0}X_A; & n_D &= n_{D0} + \frac{d}{a}n_{A0}X_A \end{aligned}$$

Los moles totales son:

$$n_T = n_A + n_B + n_C + n_D$$

$$n_T = n_{A0}(1 - X_A) + n_{B0} - \frac{b}{a}n_{A0}X_A + n_{C0} + \frac{c}{a}n_{A0}X_A + n_{D0} + \frac{d}{a}n_{A0}X_A$$

$$n_T = n_{T0} + n_{A0}X_A \left[\frac{-a - b + c + d}{a} \right]$$

Incorporando el valor de δ_A dada por la ecuación (2.41)

$$n_T = n_{T0} + \delta_A n_{A0} X_A \quad (2.79)$$

$$\frac{n_T}{n_{T0}} = 1 + \delta_A \frac{n_{A0}}{n_{T0}} X_A = 1 + \delta_A Y_{A0} X_A \quad (2.80)$$

Para sistemas gaseosos se cumple:

$$P_T V = Z n_T R T$$

$$t = 0 \quad P_{T_0} V_0 = Z n_{T_0} R T_0$$

$$t = t \quad P_T V = Z n_T R T$$

Relacionando las ecuaciones anteriores se obtiene,

$$\left(\frac{n_T}{n_{T_0}}\right) = \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{P_T}{P_{T_0}}\right) \left(\frac{T_0}{T}\right) = 1 + \delta_A y_{A_0} X_A \quad (2.81)$$

Despejando el volumen,

$$V = V_0 (1 + \delta_A y_{A_0} X_A) \left(\frac{P_{T_0}}{P_T}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.82)$$

Haciendo $\varepsilon_A = \delta_A y_{A_0}$

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \left(\frac{P_{T_0}}{P_T}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.83)$$

Cuando la presión es constante,

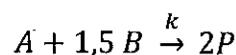
$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (2.84)$$

Para un proceso isotérmico,

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \quad (2.85)$$

Ejemplo 2.18

La siguiente reacción ocurre en fase gaseosa y es de segundo orden.

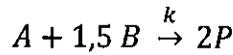


Calcule el tiempo necesario para que el volumen de la mezcla reaccionante disminuya en un 15% a presión y temperatura constante. Inicialmente la presión total es de 1,28 atm y la temperatura de 27 °C, donde la constante cinética es $k = 1,8 \text{ L/mol min}^{-1}$. La mezcla inicial de los reactivos es según la estequiometría.

Solución


$$y_{A_0} = 1/2,5 = 0,4 ; \quad \delta_A = \frac{2-2,5}{1} = -0,5 ; \quad \varepsilon_A = 0,4(-0,5) = -0,2$$

1.- Ecuación estequiométrica,



$$t = 0 \quad n_{A0} \quad n_{B0}$$

$$t > 0 \quad n_{A0}X_A \quad 1,5n_{A0}X_A \quad 2 n_{A0}X_A$$

Luego,

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$n_B = n_{A0}(1,5 - 1,5X_A) = 1,5n_{A0}(1 - X_A)$$

$$dn_A = -n_{A0}dX_A$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{\partial n_A}{\partial t} = k C_A C_B = k \left(\frac{n_A}{V}\right) \left(\frac{n_B}{V}\right)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = 1,5k n_{A0} \frac{(1 - X_A)^2}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$\frac{(1 + \varepsilon_A X_A)}{(1 - X_A)^2} \partial X_A = 1,5k C_{A0} \partial t$$

$$\int_0^X \frac{\partial X_A}{(1 - X_A)^2} + \varepsilon_A \int_0^X \frac{X_A}{(1 - X_A)^2} \partial X_A = 1,5k C_{A0} \int_0^t \partial t$$

Integrando se obtiene,

$$\frac{(1 + \varepsilon_A)X}{1 - X} + \varepsilon_A \ln(1 - X) = 1,5 C_{A0} t$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = 0,02081 \text{ mol/L}$$

Reemplazando datos

$$\frac{(1 - 0,2)X}{1 - X} - 0,2 \ln(1 - X) = 1,5 k C_{A0} t$$

Para una disminución del volumen de 15% la conversión $X = 0,75$. Luego, reemplazando en la ecuación resulta $t = 47,65$ minutos

Problemas propuestos

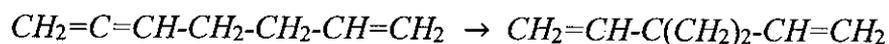
2.1. La hidrólisis alcalina del yoduro de etilo responde a una cinética de segundo orden. Sabiendo que la constante de velocidad a 15 °C, es $0,0507 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}^{-1}$ y a 60 °C es $8,13 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}^{-1}$. Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia.

2.2. En un estudio de la pirolisis del 1-buteno (Bryce, W y Kebarle P., 1958)¹⁴ se obtuvo metano como producto principal y los siguientes valores de la constante de velocidad de primer orden.

$t(^{\circ}\text{C})$	493	509	514	522	541	546	555
$k \times 10^5 (\text{s}^{-1})$	8,4	24,1	24,2	38,1	90,2	140	172

Calcule los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

2.3. La isomerización monomolecular del 1,2,6-heptatrieno a 3-vinil-1,5-hexadieno,

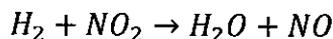


Se ha estudiado recientemente y se ha demostrado que obedece a una ecuación de primer orden, entre 170 °C y 220 °C. Las constantes de velocidad varían con la temperatura en la forma siguiente:

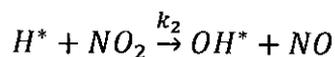
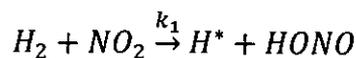
$t(^{\circ}\text{C})$	172,2	187,7	202,6	218,1
$k \times 10^4 (\text{s}^{-1})$	0,997	3,01	7,80	20,4

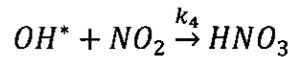
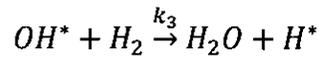
Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia.

2.4. Para la reacción en fase gaseosa¹⁴:



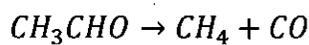
Se ha propuesto el siguiente mecanismo en cadena:



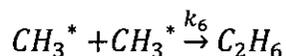
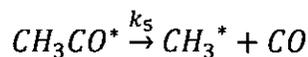
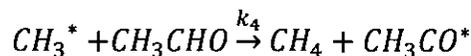
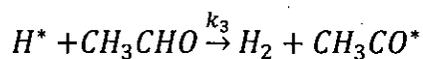
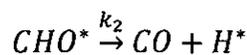
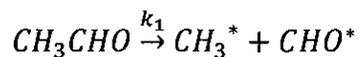


Obtenga la expresión de la velocidad de formación del agua.

2.5. Rice y Herzfeld proponen un mecanismo para la descomposición térmica del acetaldehído¹⁴, cuyos principales productos son el metano y el monóxido de carbono:



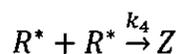
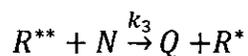
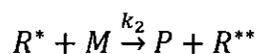
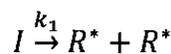
El mecanismo propuesto es:



Demuestre que la velocidad de formación del metano es:

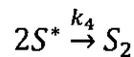
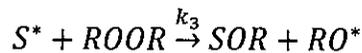
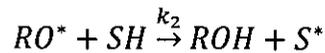
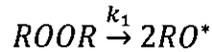
$$r_{CH_4} = k_4 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2}$$

2.6. Una reacción transcurre según el siguiente mecanismo en cadena:



Obtenga una expresión para la velocidad de la reacción de M en función de las concentraciones de I, M y N, y de las constantes de velocidad de las cuatro etapas de la reacción.

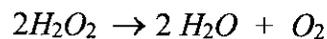
2.7. Considere la siguiente secuencia de reacciones para la descomposición de un peróxido orgánico ROOR en un disolvente SH:



Demuestre que la expresión de la velocidad de descomposición del peróxido orgánico es,

$$-r_{ROOR} = k_1[ROOR] + k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [ROOR]^{3/2}$$

2.8. El agua oxigenada es el nombre común que recibe una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En el laboratorio se ha llevado a cabo la descomposición del peróxido de hidrógeno en fase líquida en un reactor discontinuo a temperatura constante, la reacción química es:



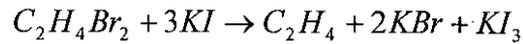
En distintos instantes, se ha analizado la mezcla de reacción determinando la concentración del peróxido de hidrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla¹¹:

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
C_A (mol/L)	25,4	18,6	12,8	9,7	7,3	4,8	3,7	2,7	2,1	1,5	1,1

Calcule el orden y la constante de velocidad usando:

- Método diferencial (gráfica y regresión polinomial)
- Método integral

2.9. Dillon, estudio la reacción entre el bromuro de etileno y yoduro de potasio en 99% metanol a 59,72 °C.

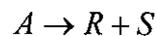


Las concentraciones iniciales fueron: $[C_2H_4Br_2] = 0,02864 \text{ kmol/m}^3$ y $[KI] = 0,1531 \text{ kmol/m}^3$. Los datos obtenidos se muestran como sigue,

t (ks)	Fracción de bromuro reaccionado	t (ks)	Fracción de bromuro reaccionado
29,7	0,2863	62,1	0,4890
40,5	0,3630	72,9	0,5396
47,7	0,4099	83,7	0,5795
55,8	0,4572		

Determine la constante de velocidad en $L/mol \text{ h}^{-1}$.

2.10. Se desea eliminar un compuesto contaminante mediante la reacción

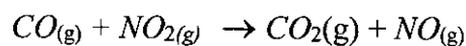


El proceso se lleva a cabo en fase líquida a una temperatura constante de 25 °C. La desaparición del contaminante A sigue la evolución con el tiempo que se recoge en la tabla:

t (min)	0	3	6	9	12	15
$[A] \text{ mol/dm}^3$	0,15	0,132	0,119	0,106	0,094	0,084

Determine el orden y la constante de velocidad usando los métodos: Gráfico, Numérico e Integral

2.11. A 440 °C y con concentraciones $C_{CO} = C_{NO_2} = 0,10 \text{ mol/L}$ se obtuvieron los siguientes datos para la reacción dada,

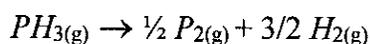


t (s)	0	10	20	30	40	100	1000
C_{CO} (mol/L)	0,1	0,067	0,05	0,04	0,033	0,017	0,002

Determine:

- El orden y la constante de velocidad
- La velocidad instantánea a 500 s
- El tiempo de vida media para una concentración inicial de 0,25 mol/L

2.12. En la descomposición térmica de la fosfina:



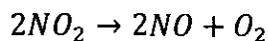
La presión del recipiente a 300 K, se modifica con el tiempo según la tabla:

t (min)	0	10	20	30	50
P_t (atm)	0,0984	0,1352	0,152	0,1616	0,1722

Calcular:

- El orden y la constante de velocidad
- La energía de activación y el factor de frecuencia del proceso sabiendo que la constante del proceso a 500 K vale 90 L/mol min⁻¹.

2.13. A 457 K el dióxido de nitrógeno se disocia de acuerdo a la reacción:



La reacción se realizó en laboratorio en un reactor batch registrándose la presión total en diversos tiempos, los datos obtenidos fueron:

t (min)	0	2,5	5	10	15	20
P_t (mm Hg)	15	15,9	16,6	17,63	18,36	18,9

Inicialmente solo había dióxido de nitrógeno, calcule:

- El orden y la constante de velocidad
- El tiempo para que la presión total sea 20 mm Hg.

2.14. En una determinada reacción entre los gases NO y H_2 , se conocen los siguientes datos de presiones parciales iniciales y tiempos de vida media obtenidos en experimentos independientes¹⁰.

Experimento	1	2	3	4	5
P_{NO} (mm Hg)	600	600	10	20	600
P_{H_2} (mm Hg)	10	20	600	600	10
$t_{1/2}$ (s)	19,2	19,2	830	415	10
T (°C)	820	820	820	820	840

Determine:

- El orden global
- La constante de velocidad a 820 y 840 °C
- La energía de activación

2.15. La siguiente reacción elemental ocurre en fase gaseosa: $3A \rightarrow C + D$

- Obtenga la expresión de la conversión X_A en función del tiempo para cuando $C_{A0} = 1$ mol/lit y $k = 0,25$ (mol/L)² min⁻¹.
- Calcule el tiempo necesario para lograr una conversión del 50%.

2.16. Una reacción de segundo orden respecto a un reactivo se completó en un 75% en 92 minutos cuando la concentración inicial era de 0,24 mol/dm³. ¿Cuánto tiempo se tardará en alcanzar una concentración de 0,043 mol/dm³ si la concentración inicial es 0,146 M?

2.17. Cuando se descompone el amoníaco sobre un alambre de wolframio se ha comprobado que la vida media varia con la presión inicial siguiente:

<u>Vida media (min.)</u>	7,6	3,7	1,7	1,0
P (torr.)	265	130	58	16

Justifique a partir de esta información si el orden de la reacción es independiente o no de la presión inicial.

2.18. Para la descomposición catalítica de SbH_3 a 350 K se encontraron los siguientes datos para una concentración de SbH_3 de 0,1 mol/L.

<u>t (min.)</u>	<u>11,8</u>	<u>28,6</u>	<u>52,5</u>	<u>85,7</u>
% avance	50	75	87,5	93,75

Calcule:

- El orden y la constante de velocidad
- Si la energía de activación de esta reacción es 10 kcal/mol ¿a qué temperatura se duplicará la constante de velocidad?

2.19. Los siguientes datos se refieren a la descomposición del cloruro de diazobenceno en la forma: $C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$

En una disolución de concentración inicial de 10 mol/dm³ a 50 °C

<u>t (min)</u>	<u>6</u>	<u>9</u>	<u>12</u>	<u>14</u>	<u>18</u>	<u>22</u>	<u>24</u>	<u>26</u>	<u>30</u>	<u>∞</u>
N_2 desprendido (cc.)	19,3	26	32,6	36	41,3	45	46,5	48,4	50,4	58,3

Determine: el orden de la reacción, la constante de velocidad y el tiempo de vida.

2.20. La reacción del radical 1,1-difenil-2-picrilhidracido (DEPH) con el ion hierro II en una disolución de agua se estudió espectrofotométricamente en un experimento a 293 K. Se encontró que la absorbancia (debido al DEPH) disminuía en el tiempo¹⁴.

<u>t (s)</u>	<u>0</u>	<u>17</u>	<u>37</u>	<u>55</u>	<u>76</u>	<u>94</u>	<u>114</u>	<u>138</u>	<u>157</u>	<u>178</u>	<u>204</u>	<u>∞</u>
Abs.	0,54	0,49	0,44	0,4	0,36	0,33	0,30	0,27	0,25	0,23	0,21	0,11

Las concentraciones iniciales de los reactivos fueron:

$$[DEPH] = 1,14 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad [Fe^{++}] = 2,75 \times 10^{-4} \quad \text{mol/dm}^3$$

Calcule la constante de velocidad para esta reacción.

2.21. Cierta cantidad de acetato de metilo ha sido hidrolizado en presencia de un exceso de ácido clorhídrico 0,05 molar a 25 °C. A medida que se va extrayendo y valorando con disolución de NaOH muestras de 25 cc de la

mezcla reaccionante, los volúmenes necesarios para la neutralización después de un tiempo t fueron los siguientes:

t (min)	0	21	75	119	∞
V (cc)	24,4	25,8	29,3	31,7	47,2

Calcule la constante de velocidad de la reacción y el tiempo en el que la mitad del acetato de metilo se hidrolizo.

2.22. La hidrolisis catalizada por ácidos del acetal a 35 °C.



La variación de volumen durante la reacción se midió con un dilatómetro, obteniendo los siguientes resultados:

t (min)	0	3	5	8	10	12	15	20	∞
V (cm)	0	97	113	147	159	171	179	184	187

Calcule la constante de velocidad para esta reacción y la vida media.

2.23. En la descomposición térmica de una sustancia gaseosa A, que da origen a productos gaseosos, se han observado los siguientes cambios en la presión total.

t (min)	0	5	10	15	30	∞
P_T (torr.)	200	267	300	320	350	400

Determine el orden de la reacción.

2.24. Un estudio cinético de la reacción de isomerización Cis-M a Trans-M realizado a 726 K ha conducido a los siguientes resultados:

t (s)	0	45	90	225	270	675	∞
Z (%)	0	10	18,9	37,7	41,8	62,8	70

Donde Z es el % molar del isómero Trans-M en la muestra, determine:

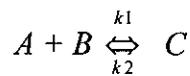
- La ecuación de la velocidad de reacción completa
- La conversión al cabo de 400 segundos

2.25. Una disolución contiene la sustancia A en la concentración de $0,8 \text{ mol/dm}^3$ y a otra la sustancia B en la concentración de $1,0 \text{ mol/dm}^3$. Se mezclan rápidamente cantidades iguales de ambas soluciones y se miden las concentraciones de A obteniendo,

$C_A \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	0,8	0,67	0,6	0,563	0,543	0,527	0,522	0,52
$t \text{ (s)}$	0	1	2	3	4	6	8	10

Calcule la conversión máxima en el equilibrio y el valor de $k_1 + k_2$ suponiendo que la reacción es reversible de primer orden en ambas direcciones.

2.26. La siguiente reacción ocurre en fase gaseosa a V y T constantes,



Ocurre a 1 atm y $500 \text{ }^\circ\text{K}$ con una alimentación equimolar de componentes A y B . Si las constantes de velocidad para las reacciones directa e inversa son:

$$k_1 = 1,5 \times 10^9 e^{-\frac{15200}{RT}} \text{ cc/mol s}^{-1} \quad \text{y} \quad k_2 = 2,0 \times 10^{12} e^{-\frac{33600}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

Determine a) la conversión en el equilibrio b) La expresión que permite obtener la constante de velocidad k_1 en términos de X_{Ae} y t . c) el tiempo transcurrido para alcanzar una conversión de 75% del equilibrio.

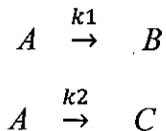
2.27. Los compuestos A y B son isómeros que pueden inter convertirse.

Comenzando con una muestra de A puro, se encontraron los siguientes valores de su concentración en función del tiempo:

$C_A \text{ (mol/dm}^3\text{)}$	0,1	0,08	0,065	0,05	0,037	0,029	0,018
$t \text{ (min)}$	0	1,5	3,0	5,0	8,0	11,0	∞

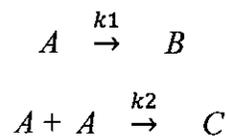
Deduzca las constantes de velocidad de ambos procesos de isomerización suponiendo que ambas reacciones son de primer orden o pseudo-primer orden.

2.28. Para las siguientes reacciones:



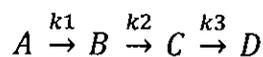
Calcule los moles de B y C producidos al alimentar 1 mol de A en un reactor batch, si la conversión que se alcanza es de 80%. Los valores de las constantes cinéticas son: $k_1 = 2,5 \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 0,75 \text{ min}^{-1}$.

2.29. Una posibilidad de reacción en paralelo es que el reactivo A puede reaccionar por un proceso unimolecular y por otro bimolecular tal como se muestra en el esquema:



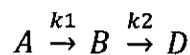
- Determine la expresión de la conversión X_A en función del tiempo.
- Si $k_1 = 0,35 \text{ h}^{-1}$ y $k_2 = 0,10 \text{ L/mol h}^{-1}$, calcule el tiempo necesario para alcanzar una conversión de 75%. La concentración inicial de A es 1 mol/L.

2.30. Para la siguiente reacción unimolecular:



Partiendo de 1 mol de componente A , determine las expresiones de las concentraciones de los componentes A , B , C y D .

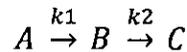
2.31. Para la siguiente reacción consecutiva:



Inicialmente solo se tiene C_{A0} , y $C_{B0} = C_{D0} = 0$. Demuestre que el rendimiento de D es:

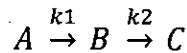
$$X_D = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[1 - \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1} \right] - \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \right)$$

2.32. Para la reacción en serie de dos etapas:



Calcule las constantes k_1 y k_2 y la conversión máxima de A si se parte de 1 mol de componente A puro, y luego de 5 minutos se alcanza una conversión máxima de B del 80%.

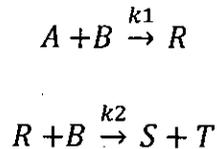
2.33. Para la siguiente reacción en serie:



Las constantes de velocidad son: $k_1 = 0,56 \text{ h}^{-1}$ y $k_2 = 0,20 \text{ h}^{-1}$. Para una concentración inicial $C_{A0} = 75 \text{ mol/L}$ y $C_{B0} = C_{C0} = 0$, calcule:

- La concentración máxima de B
- La conversión de A al cabo de 1,5 horas de iniciada la reacción.

2.34. Para la siguiente reacción:

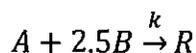


Determine:

- La concentración de R en términos de C_A .
- La concentración de R , si $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ y $C_{R0} = 0,20 \text{ mol/L}$, además

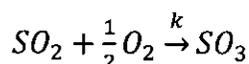
$$k_1 = 4 k_2$$

2.35. La siguiente reacción es de segundo orden y ocurre en fase gaseosa a la temperatura de 227 °C:



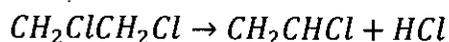
Para una alimentación de reactantes según la estequiometria se ha encontrado experimentalmente que en 20 minutos la conversión de A es de 50%. Para una conversión de 90% calcule el tiempo requerido en un reactor batch.

2.36. La siguiente reacción en fase gaseosa es de segundo orden,



Determine el tiempo requerido para que el volumen de la mezcla reaccionante disminuya en un 20%. Inicialmente la presión total es de 1,5 atm y la temperatura de 37 °C. La constante $k = 0,9 \text{ L/mol min}^{-1}$. La carga inicial de los reactivos es de acuerdo a la estequiometria de la reacción.

2.37. La siguiente reacción en fase gaseosa,



Se realizo en un experimento cinético a 780 K, comenzando con 1-2 dicloroetano puro, observándose que la presión total aumentaba como sigue:

t (s)	0	90	180	270	360	450	540
P (torr.)	150	176,8	198,8	216,8	231,7	243,9	253,9

Calcule el tiempo requerido para que el volumen de la mezcla reaccionante aumente en un 25% a presión constante de 150 torr, partiendo de 1 mol de 1-2 dicloroetano.

Capítulo III

DISEÑO DE REACTORES IDEALES HOMOGÉNEOS ISOTÉRMICOS

3.1 Introducción

Una de las tareas del ingeniero químico frente a una serie de operaciones que transforman ciertos insumos o materias primas mediante procesos físicos y químicos es el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En transformaciones químicas de la materia, el proceso se da en el reactor químico. Dimensionar o diseñar un reactor químico involucra: seleccionar el tipo de reactor adecuado para obtener el producto deseado, y determinar el tamaño o volumen del recipiente. Para lo cual se requiere conocer las condiciones de entrada al reactor, tales como la presión, temperatura y composición de los reactantes, así como el método de operación del reactor, es decir si opera en forma discontinua (lotes), continua, isotérmico, no isotérmico, adiabático, etc. Adicionalmente, las características del intercambio de energía con el entorno.

Una clasificación de los reactores químicos se puede dar:

Según las fases en: reactores homogéneos y heterogéneos

Según el intercambio de materia en: discontinuos, continuos y semi continuos.

Según las condiciones de operación en: isotérmicos, no isotérmicos, adiabáticos, no adiabáticos, catalíticos, y no catalíticos.

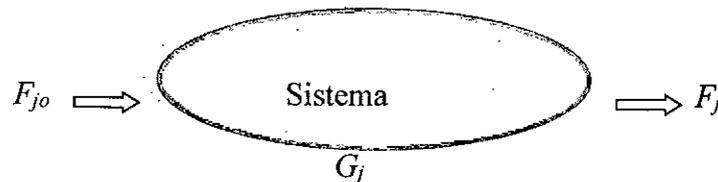
Según el tipo de reacción en: endotérmica y exotérmica

En este capítulo se tratará solo el diseño de reactores homogéneos isotérmicos.

3.2 Ecuación del balance de materia

La ecuación básica para el diseño de los reactores químicos es el balance de materia referido a cualquier reactante (o producto) y el balance de energía para procesos no isotérmicos. Para el diseño de reactores isotérmicos se requiere solo el balance de materia.

El balance de materia o moles de la especie j en un volumen del sistema, donde j representa la especie química de interés como agua, alcohol, $NaOH$, SO_2 , CO_2 y otros, resulta.



En cualquier instante t , el balance de moles de la especie j será:

$$\left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{flujo de } j \\ \text{hacia el sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{generación de } j \\ \text{por reacción química} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{flujo de } j \\ \text{desde el sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación de } j \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right]$$

Moles de entrada + Moles generados – Moles de salida = Moles acumulados

$$F_{j0} + G_j - F_j = \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (3.1)$$

Donde: n_j representa el número de moles de componentes j en el sistema en el instante t , F_{j0} y F_j son los flujos molares de componentes j que ingresan y salen del sistema respectivamente, y G_j la velocidad molar de generación de componentes j debido a las reacciones químicas.

Si todas las variables del sistema (temperatura, concentración, actividad catalítica) son uniformes dentro del volumen del sistema, entonces la velocidad de generación de la especie j será:

$$G_j = \int_V r_j dV \quad (3.2)$$

Donde r_j es la velocidad de reacción de componentes j . La expresión indica r_j independiente de la posición, luego la ecuación (3.1) de diseño resulta,

$$F_{j0} + \int_V r_j dV - F_j = \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (3.3)$$

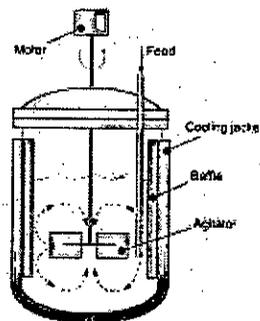
La solución de esta ecuación permite determinar **el tiempo** (reactor batch) o el **volumen** del reactor (flujo continuo) requerido para transformar una cantidad dada de reactivos en productos.

3.3 Reactor discontinuo (Batch)

Cuando se dice reactores discontinuos, se trata de reactores tipo batch o por lotes. Estos reactores, se caracteriza por no tener flujo de entrada de reactivos, ni de salida de productos mientras se lleva a cabo la reacción. Todos los reactivos son cargados inicialmente en el reactor y la reacción continua hasta completarse. La ventaja es su bajo costo de instrumentación, además de ser flexible en su uso (se le puede detener de modo fácil y rápido). La desventaja es su elevado costo de funcionamiento y de mano de obra por la gran cantidad de tiempo que se encuentra inactivo debido a la carga, descarga y limpieza. Este reactor suele usarse en pequeñas producciones o pruebas piloto (ideal para estudios de cinética experimental).

FIGURA N° 3.1

ESQUEMA DE UN REACTOR DISCONTINUO (BATCH)



Fuente: Chemical Reaction Engineering Lab Instrument

El balance de materia o moles de la especie j en un volumen del sistema resulta,

Moles de entrada + Moles generados - Moles de salida = Moles acumulados

$$\int_V r_j dV = \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (3.4)$$

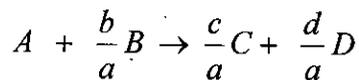
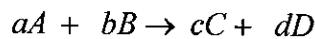
La solución de esta ecuación permite determinar el tiempo requerido para transformar una cantidad dada de reactivos en productos.

En fase líquida, las reacciones químicas generalmente ocurren a volumen constante (densidad constante), en cambio en fase gaseosa debido al cambio del número de moles de la estequiometría, el reactor puede operar a presión constante (volumen variable) o a volumen constante.

3.3.1 Procesos a volumen constante

Sea la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Suponiendo que A sea el reactivo limitante y que inicialmente el reactor podría contener componentes C y D . Entonces el balance estequiométrico se realiza en términos de concentración, así:



$$t=0 \quad C_{A0} \quad C_{B0} \quad C_{C0} \quad C_{D0}$$

$$t>0 \quad C_{A0}X_A \quad \frac{b}{a}C_{A0}X_A \quad \frac{c}{a}C_{A0}X_A \quad \frac{d}{a}C_{A0}X_A$$

$$t=t \quad C_A \quad C_B \quad C_C \quad C_D$$

De donde:

$$C_A = C_{A0} - C_{A0}X_A = C_{A0}(1-X_A) \quad (3.5)$$

Reemplazando en la ecuación (3.4) resulta,

$$dt = \frac{dn_A}{r_A V} = \frac{-dC_A}{-r_A} \quad (3.6)$$

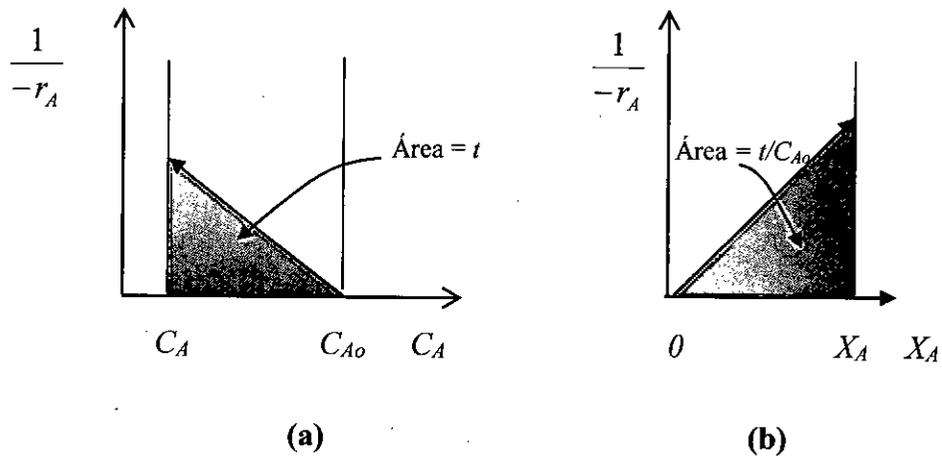
Integrando la expresión (3.6) se obtiene la ecuación de diseño que permite determinar el tiempo de reacción,

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{\partial C_A}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{-r_A} \quad (3.7)$$

La representación gráfica de esta ecuación es como sigue,

FIGURA N° 3.2

DIAGRAMA DE DISEÑO DE UN REACTOR BATCH A VOLUMEN CONSTANTE: (a) EN TÉRMINOS DE CONCENTRACIÓN Y (b) EN TÉRMINOS DE CONVERSIÓN.



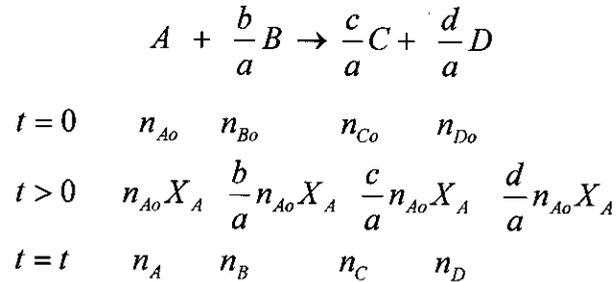
Fuente: Elaboración propia

3.3.2 Procesos a Presión constante (volumen variable)

Generalmente, para sistemas en fase gaseosa con volumen variable (el número de moles varía según la estequiometría) se recomienda realizar el balance de moles.

Sea la reacción: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Suponiendo que A sea el reactivo limitante y que inicialmente el reactor podría contener componentes C y D . Entonces el balance estequiométrico se realiza en término de moles, así:



De donde:

$$n_A = n_{A0} - n_{A0}X_A - n_{A0}(1 - X_A) \quad (3.8)$$

Reemplazando en la ecuación (3.4) resulta,

$$dt = \frac{dn_A}{r_A V} = \frac{n_{A0} \partial X_A}{-r_A V} \quad (3.9)$$

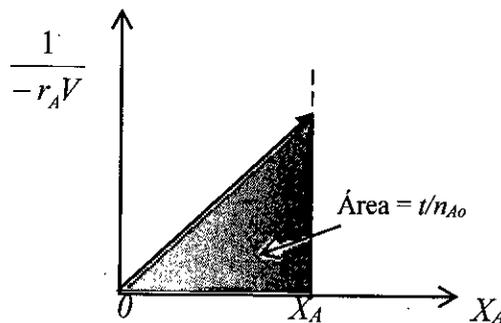
Luego integrando,

$$t = n_{A0} \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{(-r_A) V} \quad (3.10)$$

La expresión puede representarse gráficamente como sigue,

FIGURA N° 3.3

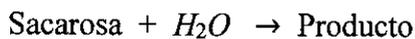
DIAGRAMA DE DISEÑO DE UN REACTOR BATCH A PRESION
CONSTANTE



Fuente: Elaboración propia

Ejemplo 3.1

La sacarosa se hidroliza a 25°C, mediante la acción catalítica de la *Sacarasa* en un reactor batch de volumen constante. La reacción es de primer orden y la constante cinética $k = 6,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



Sacarosa: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ($M = 342$)

Para una concentración inicial de 0,5 mol/L. Calcule el tiempo requerido para obtener una conversión de 40%. Asimismo, determine el tamaño del reactor para una producción de 200 kg/día de producto, operando 12 h/día. El tiempo inactivo (carga, descarga y limpieza) es aproximadamente de 40 minutos.

Solución:

Reactor batch, volumen y temperatura constantes

$$C_{A0} = 0,5 \text{ mol/L}; \quad X_A = 0,4, \quad MP = 342 + 18 = 360 \text{ g/mol}$$

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_P = C_{A0}X_A$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A; \quad C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = kC_{A0}(1 - X_A)$$

Integrando se obtiene:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = kt$$

Para $X_A = 0,4$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{1}{0,6}\right)}{6,10 \times 10^{-5}} = 8374,2 \text{ s} = 139,6 \text{ min.}$$

Calculo del tamaño del reactor

Tiempo de operación = tiempo de reacción + tiempo inactivo

Tiempo de operación = 139,6 + 40 \cong 180 *min.* = 3 horas

$$\text{numero de ciclos de operacion/dia} = \frac{12 \text{ h/dia}}{3 \text{ h/ciclo}} = 4 \text{ ciclos/dia}$$

Moles de producto/ ciclo de operación = 200 00 g/4(360) g/mol = 138,89 mol

Del balance moles $n_P = n_{A0}X_A$ luego,

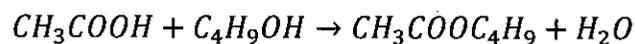
$$n_{A0} = \frac{n_P}{X_A} = \frac{138,89}{0,4} = 347,22 \text{ mol}$$

Como, $C_{A0} = \frac{n_{A0}}{V}$

$$V = \frac{n_{A0}}{C_{A0}} = \frac{138,89}{0,5} = 694,5 \text{ L.}$$

Ejemplo 3.2

La formación del acetato de butilo fue estudiada por Leyes y Othmer en un reactor batch a 100 °C usando ácido sulfúrico como catalizador. La alimentación original contenía 5 moles de butanol/mol de ácido acético. La reacción es:



La cinética de reacción es de segundo orden con una constante $k = 17,5 \times 10^{-3}$ L/mol min⁻¹. La densidad de la mezcla es constante e igual a 0,86 g/cc.

Calcule:

- El tiempo requerido para alcanzar una conversión de 90%
- El tamaño del reactor y las masas originales de los reactantes para producir éster a una velocidad de 300 kg/día, operando 12 h/día. Se usará un solo

reactor y el tiempo inactivo (carga, descarga y limpieza) es estima aproximadamente de 45 minutos entre lotes.

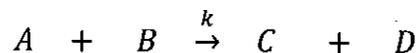
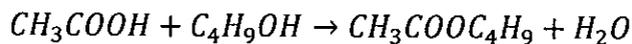
Solución:

Reactor batch, volumen y temperatura constantes

$\rho = 0,86 \text{ g/cc}; X_A = 0,9; M_{acido} = 60; M_{ester} = 116 \text{ y } M_{butanol} = 74 \text{ g/mol},$

$$\theta_B = 5$$

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0}[\theta_B - X_A]$$

$$C_C = C_D = C_{A0}X_A$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A C_B ; \quad C_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = kC_{A0}(1 - X_A)C_{A0}(\theta_B - X_A)$$

Integrando,

$$\int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{(1-X_A)(\theta_B-X_A)} = \int_0^t kC_{A0} \partial t ; \quad \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{X^2-6X+5} = \int_0^t kC_{A0} \partial t$$

$$\frac{1}{4} \ln \left(\frac{2X-10}{2X-2} \right) = \frac{1}{4} \ln \left(\frac{X-5}{X-1} \right) = kC_{A0}t$$

$$\ln \left[\frac{1}{5} \left(\frac{5-X}{1-X} \right) \right] = 4kC_{A0}t \quad (1)$$

Calculo de C_{A0}

Se sabe que $\rho = \frac{w_{A0} + w_{B0}}{V}$ y $\frac{n_B}{n_A} = \frac{w_B M_A}{M_B w_A}$

Relacionando

$$\rho V = \frac{w_{A0}}{M_A} (M_A + 5M_B) = n_{A0} (M_A + 5M_B)$$

$$C_{A0} = \frac{\rho}{M_A + 5M_B} = \frac{0,86}{60 + 5(74)} = 0,0020 \frac{\text{mol}}{\text{cc}} = 2 \text{ mol/L}$$

Reemplazando en la ecuación (1) para $X_A = 0,9$

$$t = \frac{\ln\left[\frac{1}{5} \left(\frac{5-0,9}{1-0,9}\right)\right]}{4 \times 17,5 \times 10^{-3} \times 2} = 15,03 \text{ min.}$$

Calculo del volumen del reactor

Tiempo de operación = 15 + 45 \cong 60 min. = 1 hora

numero de ciclos de operacion/dia = 12 ciclos/dia

Moles de producto/ciclo de operación = 300 000 g/12(1.16) g/mol = 215,52

Del balance moles $n_{ester} = n_{A0} X_A$ luego,

$$n_{A0} = \frac{n_{ester}}{X_A} = \frac{215,52}{0,9} = 239,46 \text{ mol}$$

$$w_A = 239,46 (60) = 14367,8 \text{ g}$$

$$w_B = 239,46 (5 \times 74) = 88601,5 \text{ g}$$

Carga total = 102, 97 kg

Como, $\rho = \frac{w_{total}}{V}$

$$V = \frac{w_{total}}{\rho} = \frac{102970}{0,86} = 119731 \text{ cc} = 119,73 \text{ L.}$$

Ejemplo 3.3

La siguiente reacción en fase gaseosa: $2A \xrightarrow{k} 2R + S$ ocurre en un reactor batch, a 227 °C donde la constante cinética $k = 2,5 \text{ L/mol min}^{-1}$. La Alimentación es una mezcla que contiene 50% de reactante A y 50% de inertes que ingresan a 227 °C y 1 atm de presión, ocupando un volumen inicial de 100 litros. Para una conversión de 60% de A, determine:

a) La cantidad de producto S por hora que se obtendría, considerando que el tiempo inactivo es igual al tiempo de reacción.

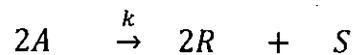
b) El % de incremento del volumen

Solución:

Reactor batch, fase gaseosa, volumen variable y temperatura constante

$$P = 1 \text{ atm}, T = 273 + 227 = 500 \text{ K}, y_{A0} = 0,5$$

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$t = 0 \quad n_{A0}$$

$$t > 0 \quad n_{A0}X_A \quad n_{A0}X_A \quad 0,5n_{A0}X_A$$

$$t = t \quad C_A \quad C_R \quad C_S$$

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A); \quad n_R = n_{A0}X_A; \quad n_S = 0,5n_{A0}X_A$$

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

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{\partial n_A}{\partial t} = kC_A^2 = k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = k \frac{n_A^2}{V}$$

$$n_{A0} \frac{\partial X_A}{\partial t} = k \frac{n_{A0}^2 (1-X)^2}{V_0(1+\varepsilon_A X)}; \quad \frac{\partial X_A}{\partial t} = kC_{A0} \frac{(1-X)^2}{(1+\varepsilon_A X)}$$

Integrando,

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X) \partial X}{(1-X)^2} = \int_0^t kC_{A0} \partial t; \quad \int_0^{X_A} \frac{\partial X}{(1-X)^2} + \varepsilon_A \int_0^{X_A} \frac{X \partial X}{(1-X)^2} = \int_0^t kC_{A0} \partial t$$

$$\text{Identidad: } \int_0^{X_A} \frac{X \partial X}{(aX+b)^2} = \frac{1}{aX+b} + \frac{b}{a^2} \ln(aX+b)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{\partial X}{(1-X)^2} = \frac{1}{1-X}$$

$$\varepsilon_A \int_0^{X_A} \frac{X \partial X_A}{(1-X)^2} = \varepsilon_A \left[\frac{1}{1-X} + \ln(1-X) \right]$$

Factorizando y evaluando desde 0 hasta X_A

$$\left[\frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} + \varepsilon_A \ln(1-X_A) \right] = kC_{A0}t \quad (1)$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,5(1)}{0,082(500)} = 0,0122 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\delta_A = \frac{3-2}{2} = 0,5; \quad \varepsilon_A = 0,5(0,5) = 0,25$$

Reemplazando en la ecuación (1) para $X_A = 0,6$

$$\left[\frac{(1,25)0,6}{0,4} + 0,25 \ln(0,4) \right] = 2,5(0,0122)t$$

$$t = 53,965 \text{ min.}$$

Calculo del incremento de volumen del reactor

Tiempo de operación = 2 tiempo de reacción = 107,93 min :

$$n_{A0} = C_{A0}V_0 = 0,0122(100) = 1,22 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de } S = 1,22(0,6)/2 = 0,366 \text{ mol}$$

$$\text{Moles de } S/h = 0,366 \text{ mol}/107,93 \text{ min} \times 60 \text{ min/h} = 0,2034 \text{ mol/h}$$

$$V = 100(1 + 0,25(0,6)) = 115 \text{ Litros}$$

$$\% \text{ de incremento} = (115-100) 100/100 = 15\%$$

3.4 Reactores Continuos

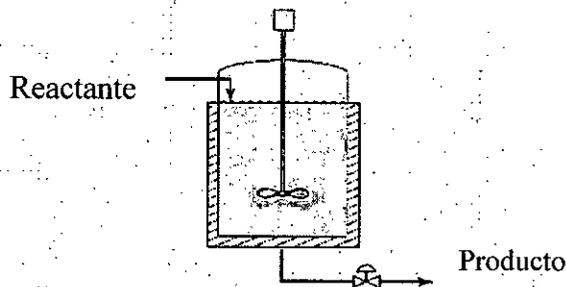
3.4.1 Reactor continuo tanque agitado (CSTR)

Consta de un tanque con un agitador que opera en estado estacionario, es decir, que sus propiedades no varían con el tiempo. La principal característica de este tipo de reactor es que el mezclado es completo o perfecto, por lo que las propiedades de la

mezcla reaccionante son uniformes en todo el volumen del recipiente y son al mismo tiempo iguales a la corriente de salida^{5,18}. La condición de agitación completa no es tan difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiada viscosa. Este modelo ideal supone que la reacción alcanza la máxima conversión en el instante en que la alimentación entra al tanque.

FIGURA N° 3.4

ESQUEMA DE UN REACTOR CONTINUO TANQUE AGITADO
(CSTR)



Fuente: Elaboración propia

El balance de materia o moles de la especie j en un volumen del sistema resulta,

Moles de entrada + Moles generados - Moles de salida = 0

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = 0 \quad (3.11)$$

Para el mezclado perfecto,

$$\int_V r_j dV = r_j \int_V dV = r_j V \quad (3.12)$$

Entonces, para $j = A$

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} \quad (3.13)$$

Dónde: $F_{A0} = C_{A0} v_0$ y $F_A = C_A v$

v_0 es el caudal de alimentación

v es el caudal de salida

Tiempo espacial, tiempo medio de residencia y velocidad espacial

a) Tiempo espacial (τ) se define como el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medidos en condiciones determinadas (presión, temperatura y estado). Así, un tiempo espacial de 3 minutos, significa que cada 3 minutos se trata en el reactor un volumen de alimentación igual al volumen del reactor.

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{\text{Volumen del reactor}}{\text{caudal}} = \text{tiempo} \quad (3.14)$$

b) Velocidad espacial (s) se define como el número de volumen de alimentación en condiciones determinadas (presión, temperatura y estado) que pueden tratarse en unidad de tiempo medidos en volumen del reactor. Así, una velocidad espacial de 5 h^{-1} , significa que el volumen de alimentación que se trata en el reactor cada hora, es 5 veces el volumen del reactor.

$$s = \frac{1}{\tau} = \text{tiempo}^{-1} \quad (3.15)$$

c) Tiempo medio de residencia (\bar{t}) es el tiempo de permanencia de la alimentación dentro del reactor. Para un reactor de mezcla perfecta se determina según:

$$\bar{t} = \frac{V}{v} = \frac{\text{Volumen de reactor}}{\text{caudal de salida}} = \frac{V}{v_0(1+\epsilon_A X)} \quad (3.16)$$

Para un reactor tubular:

$$\bar{t} = \int_0^V \frac{\partial V}{v} \quad (3.17)$$

Ecuación de diseño en términos de concentración

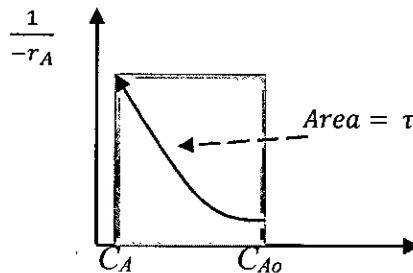
(para sistemas de densidad o volumen constante o fase líquida),

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad (3.18)$$

La ecuación puede representarse gráficamente como sigue,

FIGURA N°3.5

INVERSA DE LA VELOCIDAD EN FUNCIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN PARA UN REACTOR CSTR



Fuente: Elaboración propia

Ecuación de diseño en términos de conversión

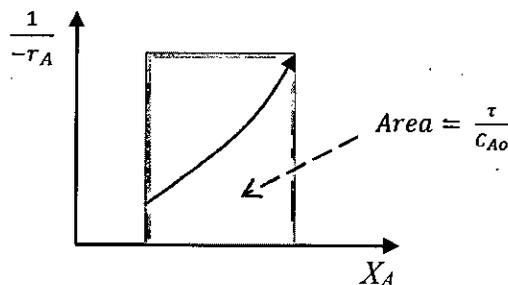
(para sistemas en fase líquida o fase gaseosa)

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} \quad (3.19)$$

La ecuación (3.19) se representa gráficamente,

FIGURA N° 3.6

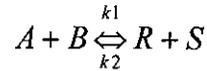
INVERSA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN EN FUNCIÓN DE LA
CONVERSIÓN PARA UN REACTOR CSTR



Fuente: elaboración propia

Ejemplo 3.4

En un reactor de mezcla completa se realiza la operación en condiciones estacionarias la siguiente reacción en fase líquida.

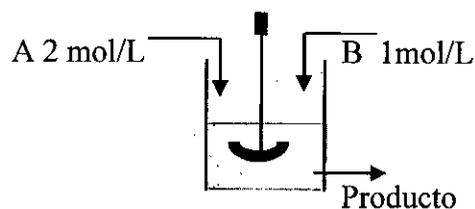


Donde: $k_1 = 5,1 \text{ L/mol min}^{-1}$ y $k_2 = 0,5 \text{ L/mol min}^{-1}$

Al reactor ingresan 2 corrientes de alimentación con caudales iguales. Una de ellas contiene 2 moles de A por litro y la otra, 1 mol de B por litro. Se desea alcanzar una conversión del reactivo limitante del 80% del equilibrio. Determine el caudal de alimentación de cada corriente para un volumen de reactor de 100 litros, suponiendo que la densidad de la solución se mantiene constante.

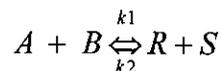
Solución:

Reactor CSTR, volumen y temperatura constantes



El reactivo limitante es B

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$C_B = C_{B0}(1 - X)$$

$$C_A = C_{B0}(\theta_A - X)$$

$$C_R = C_S = C_{B0}X$$

$$C_{A0} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\theta_A = \frac{2}{1} = 2$$

$$C_{B0} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_B = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S ;$$

En el equilibrio $-r_B = 0$; luego

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} = \frac{X_e^2}{(1-X_e)(\theta_A - X_e)}$$

Reemplazando datos

$$\frac{5,1}{0,5} = \frac{X_e^2}{(1-X_e)(2-X_e)} = 10,2$$

Resolviendo la expresión anterior se obtiene la conversión en el equilibrio,

$$X_e = 0,9226$$

Luego, para la conversión de 80% del equilibrio

$$X = 0,9226(0,8) = 0,7381$$

$$C_B = 0,5(1 - 0,7381) = 0,13095$$

$$C_A = 0,5(2 - 0,7381) = 0,63095$$

$$C_R = C_S = 0,5(0,7381) = 0,36905$$

Reemplazando en la ecuación cinética, $-r_B = 0,35327 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{min}^{-1}$;

3.- Ecuación de Diseño

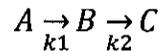
$$F_{B0} - F_B + r_B V = 0$$

$$\text{Luego, } v_o = \frac{-r_B V}{C_{B0} - C_B} = \frac{0,35327(100)}{0,5 - 0,13095} = 95,724 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

Es decir, el caudal de alimentación de cada corriente será de 95,724 L/min.

Ejemplo 3.5

Una corriente de alimentación ingresa con un caudal v_0 a un reactor CSTR de volumen constante. La sustancia A reacciona consecutivamente mediante una reacción de primer orden según,

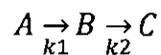


Determine la concentración del componente C en condiciones estacionarias para una concentración máxima de B en el producto. Se dispone de los siguientes datos: $k_1 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$.

Solución:

Reactor CSTR, volumen y temperatura constantes

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

2.- Ecuación cinética

$$\text{Para } A: \quad -r_A = k_1 C_A \quad (1)$$

$$\text{Para } B: \quad r_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2)$$

3.- Ecuaciones de Diseño

$$\text{Para } A: \quad F_{A0} - F_A + r_A V = 0$$

$$C_{A0} - C_A = -r_A \tau = k_1 C_A \tau$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k_1 \tau} \quad (3)$$

$$\text{Para } B: \quad 0 - F_B + r_B V = 0$$

$$-C_B + (k_1 C_A - k_2 C_B) \tau = 0$$



$$C_B = \frac{k_1 C_A \tau}{1+k_2 \tau} = \frac{k_1 C_{A0} \tau}{(1+k_1 \tau)(1+k_2 \tau)} \quad (4)$$

La concentración de B será máxima cuando $\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = 0$

Derivando (4) e igualando a cero se puede demostrar que, $k_1 k_2 \tau^2 = 1$

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{k_1 k_2}}$$

Usando los datos se obtiene $\tau = 41,523$ min.

Reemplazando en (4) y (3)

$$C_A = \frac{10}{1+5,8 \times 10^{-2}(41,523)} = 2,934 \text{ mol/L.}$$

$$C_{Bmax} = \frac{5,8 \times 10^{-2}(41,523)10}{[1+5,8 \times 10^{-2}(41,523)][1+1,0 \times 10^{-2}(41,523)]} = 4,994 \text{ mol/L.}$$

Luego,

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B = 2,0727 \text{ mol/L.}$$

Ejemplo 3.6

La conversión de $A \rightarrow R$ se efectuó en fase gaseosa. Las mediciones de laboratorio muestran la velocidad de reacción en función de la concentración del reactante. La temperatura fue de 406,5 K y la presión total de 10 atm. La carga inicial fue de una mezcla equimolar de componentes A e inertes con un caudal volumétrico de 5 L/s. A partir de los datos de concentración y velocidad de reacción dadas en la tabla N° 3.1, calcule para un reactor CSTR:

- El volumen necesario del reactor para lograr conversiones de 60 y 80%
- Grafique el área que daría el volumen para lograr las conversiones indicadas en (a)

TABLA N° 3.1

**DATOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACIÓN DEL
REACTANTE Y VELOCIDAD DE REACCIÓN**

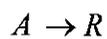
C_A (mol/L)	$-r_A$ (mol/L s ⁻¹)
0,150	0,0053
0,135	0,0052
0,120	0,0050
0,105	0,0045
0,090	0,0040
0,075	0,0033
0,060	0,0025
0,045	0,0018
0,030	0,0012
0,022	0,0010

Fuente : Elaboración propia

Solución:

Reactor CSTR, fase gaseosa y temperatura constante

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$t = 0 \quad n_{A0}$$

$$t > 0 \quad n_{A0}X$$

$$t = t \quad n_A$$

$$n_A = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X) \quad ; \quad \varepsilon_A = \delta_A y_{A0} \quad ; \quad \delta_A = \frac{1-1}{1} = 0 \quad ; \quad V = \text{constante}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (1)$$

2.- Ecuación de Diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{-r_A}$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P}{RT} = \frac{0,5(10)}{0,082(406,5)} = 0,150 \text{ mol/L.}$$

Usando los datos experimentales y la ecuación (1) se elabora la siguiente tabla.

TABLA N° 3.2
CONVERSION Y LA INVERSA DE VELOCIDAD

C_A (mol/L)	X_A	$1/-r_A$ (L/mol s)	
0,150	0	188,7	f_0
0,135	0,10	192,3	
0,120	0,20	200,0	f_1
0,105	0,30	222,2	
0,090	0,40	250,0	f_2
0,075	0,50	303,0	
0,060	0,60	400,0	f_3
0,045	0,70	555,5	
0,030	0,80	800,0	f_4
0,022	0,85	1000,0	

Fuente: Elaboración propia

Para la conversión de 80%, corresponde $1/-r_A = 800$. Luego,

$$V = 0,15(5)0,8(800) = 480 \text{ litros}$$



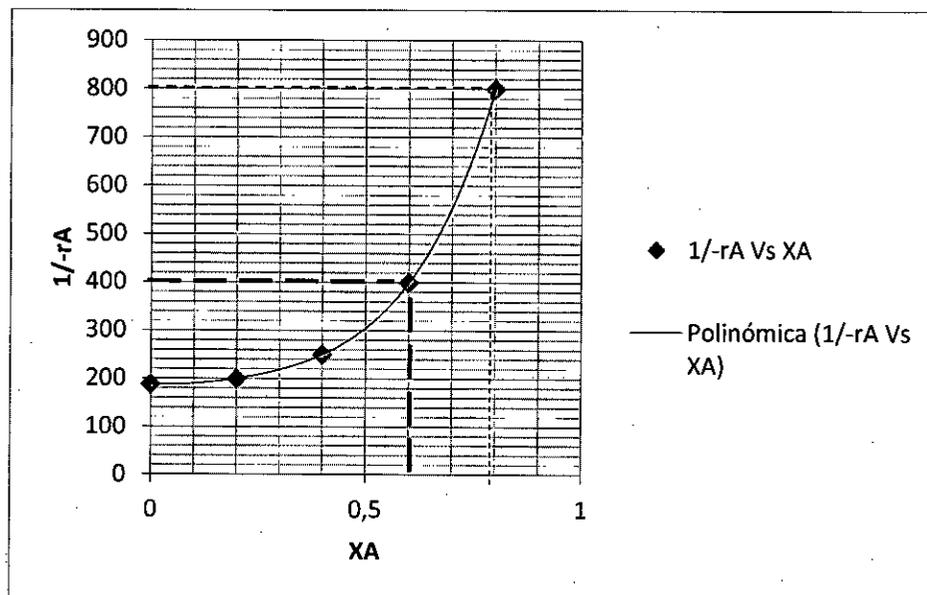
Para la conversión de 60%, $1/r_A = 400$. Entonces,

$$V = 0,15(5)0,6(400) = 180 \text{ litros}$$

b) Se grafica $1/r_A$ vs. X_A

FIGURA N° 3.7

GRAFICA DE LA INVERSA DE LA VELOCIDAD EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN PARA UN REACTOR CSTR



Fuente: Elaboración propia

En la Figura N° 3.7 se observa que para $X_A = 0,8$ el área del rectángulo es $0,8(800) = 640$. Luego el volumen será:

$$V = F_{A0} \times \text{Área} = 0,15(5)800 = 480 \text{ litros}$$

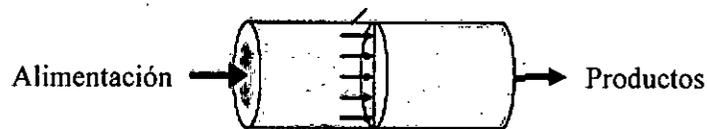
Similarmente para $X_A = 0,6$ el área del rectángulo resulta $0,6(400) = 240$, luego el volumen del reactor será $V = F_{A0} \times \text{Área} = 0,15(5)240 = 180 \text{ litros}$

3.4.2 Reactor tubular (PFR)

Consiste de un tubo cilíndrico que opera en estado estacionario, flujo altamente turbulento y el campo de flujo se puede modelar como el de flujo tapón o pistón.

FIGURA N° 3.8

ESQUEMA DE UN REACTOR TUBULAR (PFR)



Fuente: Elaboración propia

El modelo de flujo tapón supone que no existe mezclado ni difusión en la dirección del flujo, e ignora los efectos de entrada y salida del reactor. No existe un perfil radial de la velocidad lineal, esto es la velocidad es idéntica en todo el elemento de volumen que forma el disco o pistón. En este reactor, la composición del fluido y la temperatura varían en la coordenada de posición en la dirección del flujo.

Para obtener la ecuación de diseño del reactor, se dividirá en varios sub volúmenes ΔV , donde la velocidad de reacción se puede considerar espacialmente uniforme.

En el estado estacionario y en el sub volumen ΔV se cumple,

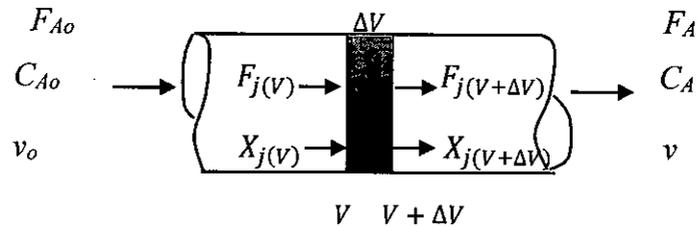
$$\frac{dn_j}{dt} = 0 \quad y \quad \int_V r_j \partial V = r_j \Delta V \quad (3.20)$$

Luego el balance de materia en el sub volumen ΔV es,

$$F_{j(v)} - F_{j(v+\Delta v)} + r_j \Delta V = 0 \quad (3.21)$$

FIGURA N° 3.9

ESQUEMA DEL BALANCE DE MATERIA EN UN DIFERENCIAL DE VOLUMEN ΔV DEL REACTOR TUBULAR.



Fuente: Elaboración propia

Luego el balance de materia en el sub volumen ΔV es,

$$F_{j(V)} - F_{j(V+\Delta V)} + r_j \Delta V = 0 \quad (3.22)$$

Para el componente A, es decir $j = A$ resulta

$$r_A = \frac{F_{A(V+\Delta V)} - F_{A(V)}}{\Delta V} \quad (3.23)$$

En el límite cuando $\Delta V \rightarrow 0$,

$$r_A = \frac{dF_A}{dV} \quad (3.24)$$

Ecuación de diseño en términos de concentración (para sistemas de densidad o volumen constante o fase líquida),

Como: $F_A = C_A v_o$ entonces, $\partial F_A = v_o \partial C_A$

Reemplazando en la ecuación (3.24)

$$-\int_0^V dV = \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{v_o \partial C_A}{r_A}$$

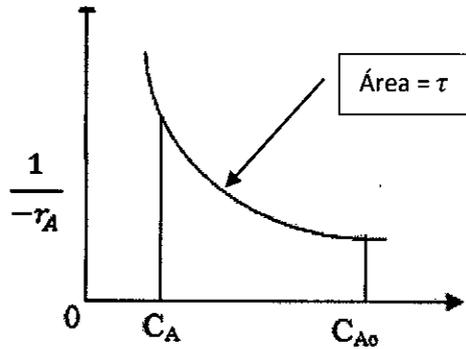
Reordenando se obtiene la ecuación de diseño,

$$\tau = \frac{V}{v_o} = - \int_{C_{Ao}}^{C_A} \frac{\partial C_A}{r_A} \quad (3.25)$$

La ecuación se representa gráficamente como sigue,

FIGURA N° 3.10

INVERSA DE LA VELOCIDAD EN FUNCIÓN DE LA
CONCENTRACIÓN PARA UN REACTOR TUBULAR



Fuente: Elaboración propia

El área bajo la curva representa el tiempo espacial

Ecuación de diseño en términos de conversión

(para sistemas en fase líquida o fase gaseosa)

$$\text{Como: } C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

entonces,

$$\partial C_A = -C_{A0} \partial X_A$$

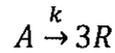
Reemplazando la expresión anterior en (3.25) la ecuación de diseño resulta,

$$\frac{V}{C_{A0}v_0} = \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{-r_A} \quad (3.26)$$

La ecuación de diseño permite calcular el tamaño del reactor conociendo el caudal de alimentación y la conversión requerida.

Ejemplo 3.8

Para la reacción en fase gaseosa homogénea a 227 °C:



La ecuación cinética es: $-r_A = 0,012C_A^{1/2}$ mol/L s⁻¹

Calcule el tiempo espacial para lograr una conversión del 80% a partir de una alimentación equimolar de reactantes A e inertes en un reactor de flujo pistón que opera a 10 atm.

Solución:

- Reactor PFR, fase gaseosa, isotérmico y volumen variable

1.- El balance estequiométrico de moles



$$n_A = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X) \quad ; \quad \delta_A = \frac{3-1}{1} = 2 \quad ; \quad y_{A0} = 0,5$$

$$\varepsilon_A = \delta_A y_{A0} = 2(0,5) = 1$$

$$C_A = \frac{n_A}{V} = C_{A0} \frac{(1-X)}{(1+X)} \quad (1)$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_{A0}^{1/2} \left(\frac{1-X}{1+X} \right)^{1/2}$$

3.- Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{kC_{A0}^{1/2} \left(\frac{1-X}{1+X} \right)^{1/2}}$$

$$\tau = \frac{C_{A0}^{1/2}}{k} \int_0^{X_A} \left(\frac{1+X}{1-X} \right)^{1/2} dX \quad (2)$$

Método gráfico: consiste en elaborar la siguiente tabla y graficar,

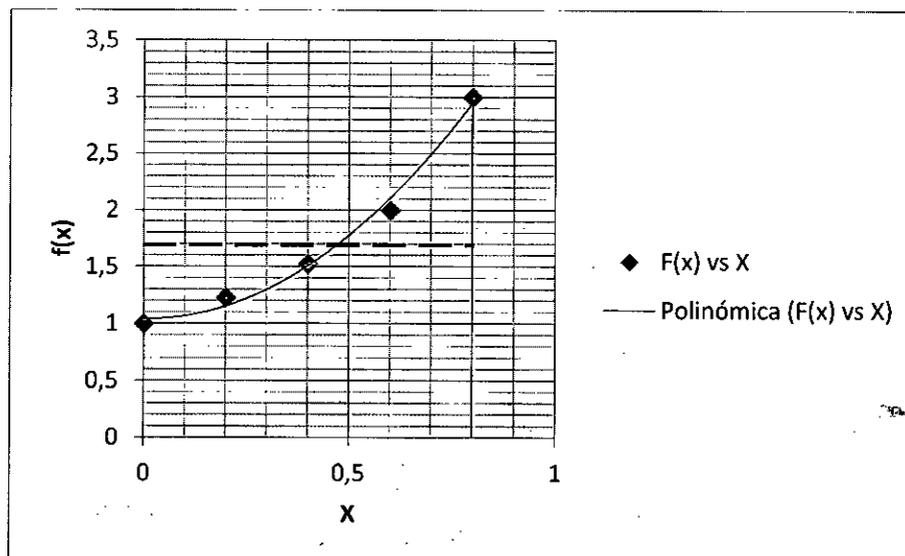
TABLA N° 3.3
DATOS DE F(X)

X	$\left(\frac{1+X}{1-X}\right)$	$\left(\frac{1+X}{1-X}\right)^{1/2}$
0	1,0	1,000
0,2	1,5	1,227
0,4	2,3	1,528
0,6	4,0	2,000
0,8	9,0	3,000

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 3.11

GRAFICA DE F(X) EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN PARA UN REACTOR TUBULAR



Fuente: Elaboración propia

Por compensación de áreas iguales $f(x) = 1,7$ aproximadamente. Luego el área del rectángulo se puede aproximar como el área de integración.

$$\text{Area} = \int_0^{X_A} \left(\frac{1+X}{1-X}\right)^{1/2} dX = 0,8(1,7) = 1,36$$

b) Método numérico: se recurre a la integración numérica usando las Reglas de Simpson que son generalmente de 3, 4 o 5 puntos.

Para 3 puntos: $\int_{X_0}^{X_2} f(x) dX = \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + f_2)$ donde $h = \frac{X_2 - X_0}{2}$

De 4 puntos: $\int_{X_0}^{X_3} f(x) dX = \frac{3h}{8} (f_0 + 3f_1 + 3f_2 + f_3)$ donde $h = \frac{X_3 - X_0}{3}$

De 5 puntos: $\int_{X_0}^{X_4} f(x) dX = \frac{h}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4)$ donde $h = \frac{X_4 - X_0}{4}$

Para el caso particular del problema se usará el de 5 puntos. Así:

$$\int_0^{0,8} f(x) dX = \frac{0,2}{3} (1 + 4(1,227) + 2(1,528) + 4(2) + 3) = 1,331$$

c) Método analítico: se integra la expresión usando algunas reglas de integración, por ejemplo, haciendo algunos arreglos matemáticos se obtiene:

$$\int_0^{0,8} \left(\frac{1+X}{1-X}\right)^{1/2} dX = \int_0^{0,8} \left(\frac{1+X+X}{1-X+X}\right)^{1/2} dX = \int_0^{0,8} \frac{1+X}{\sqrt{1-X^2}} dX$$

$$\int_0^{0,8} \frac{dX}{\sqrt{1-X^2}} + \int_0^{0,8} \frac{X dX}{\sqrt{1-X^2}} = \text{arc sen} X - \sqrt{1-X^2}$$

Expandiendo la función $\text{arc sen} X$ en series de potencia

$$\text{arcsen} X = X + \frac{X^3}{2(3)} + \frac{3X^5}{2(4)5} + \dots - \sqrt{1-X^2}$$

Evaluando desde 0 hasta 0,8

$$\int_0^{0,8} \frac{dX}{\sqrt{1-X^2}} + \int_0^{0,8} \frac{X dX}{\sqrt{1-X^2}} = 0,8 + \frac{0,8^3}{6} + \frac{3(0,8^5)}{40} + 1 - \sqrt{1-0,8^2} = 1,31$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P}{RT} = \frac{0,5(10)}{0,082(500)} = 0,122 \text{ mol/L}$$

Entonces, el tiempo espacial será,

$$\tau = \frac{0,122^{1/2}}{0,012} (1,31) = 38,13 \text{ s}$$

Ejemplo 3.9

La conversión de $A \rightarrow R$ se efectuó en fase gaseosa. Para los mismos datos experimentales de C_A y $-r_A$ dadas en el ejemplo 3.6 (tabla 3.1) y las mismas condiciones de operación, calcule para un reactor PFR:

- El volumen necesario para lograr conversiones de 60 y 80%
- Grafique el área que daría el volumen del reactor para lograr las conversiones indicadas en (a)

..Solución:

1.- Ecuación del balance estequiométrico



$$n_A = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X) \quad ; \quad \varepsilon_A = \delta_A \gamma_{A0} \quad ; \quad \delta_A = \frac{1-1}{1} = 0 \quad ; \quad V = \text{constante}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (1)$$

2.- Ecuación de Diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{0,8} \frac{\partial X_A}{-r_A}$$

Para resolver la integración se recurre a las reglas de Simpson con los datos de la tabla N° 3.1 del problema ejemplo 3.6.

Para la conversión de 80% se usa la regla de Simpson de 5 puntos

$$\int_0^{0,8} f(x) dX = \frac{0,2}{3} (188 + 4(200) + 2(250) + 4(400) + 800) = 259,245$$

$$V = F_{A0} (259,245) = 0,75(259,245) = 194,43 \text{ L.}$$

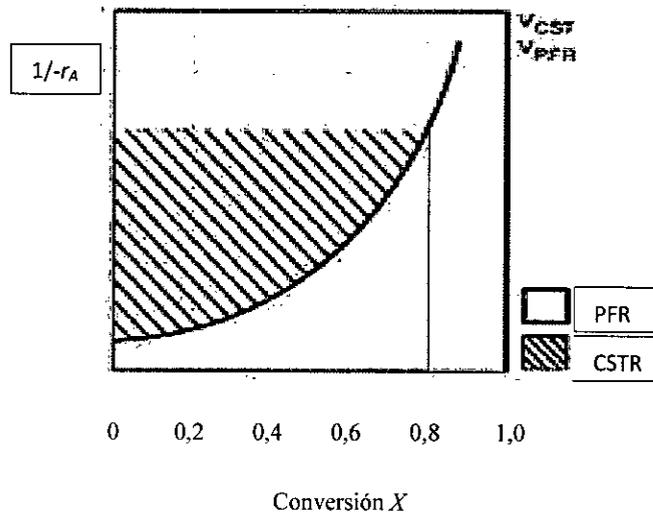
Para la conversión de 60% se usará la regla de Simpson de 4 puntos

$$\int_0^{0,6} f(x) dX = \frac{3(0,2)}{8} (188 + 3(200) + 3(250) + 400) = 145,4$$

$$V = F_{A0}(145,4) = 0,75(145,4) = 109,05 \text{ Ls.}$$

FIGURA N° 3.12

COMPARACIÓN DEL TAMAÑO DE UN REACTOR CSTR Y PFR
PARA LA CONVERSIÓN DE 80%



Fuente: Elaboración propia

Ejemplo 3.10

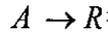
En un reactor PFR ingresa el reactante A en fase gaseosa con un caudal de alimentación de 1,5 L/s. Si la reacción de descomposición es de segundo orden con una constante de velocidad $k = 0,2 \text{ L/mol s}^{-1}$. La concentración inicial es 0,75mol/L. Para una sección transversal del tubo de 0,1 m² determine la longitud del reactor para lograr una conversión de 80% en los siguientes casos.

- a) $A \rightarrow R$
- b) $A \rightarrow R + S$
- c) $A \rightarrow 2R + S$

Solución:

Reactor PFR, fase gaseosa, isotérmico y volumen variable

1.- El balance estequiométrico es:



$$n_A = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X) \quad ; \quad \varepsilon_A = \delta_{AY_{A0}}$$

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X} \right)$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A^2 = kC_{A0}^2 \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X} \right)^2$$

3.- Ecuación de Diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{kC_{A0}^2 \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X} \right)^2} = \frac{1}{kC_{A0}^2} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X)^2}{(1-X)^2} \partial X_A$$

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{1+2\varepsilon_A X + \varepsilon_A^2 X^2}{(1-X)^2} \partial X_A$$

$$L = \frac{v_0}{kAC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1+2\varepsilon_A X + \varepsilon_A^2 X^2)}{(1-X)^2} \partial X_A$$

Usando las siguientes identidades se integra:

$$\int \frac{\partial X}{(aX+b)^2} = \frac{-1}{a} \left(\frac{1}{aX+b} \right)$$

$$\int \frac{X \partial X}{(aX+b)^2} = \frac{b}{a^2} \left(\frac{1}{aX+b} \right) + \frac{1}{a^2} \ln(aX+b)$$

$$\int \frac{X^2 \partial X}{(aX+b)^2} = \frac{aX+b}{a^3} - \frac{b^2}{a^3(aX+b)} - \frac{2b}{a^3} \ln(aX+b)$$

Para $a = -1$; $b = 1$ se obtiene

$$\int \frac{\partial X}{(1-X)^2} = \left(\frac{1}{1-X} \right)$$

$$2\varepsilon_A \int \frac{X \partial X}{(1-X)^2} = 2\varepsilon_A \left[\left(\frac{1}{1-X} \right) + \ln(1-X) \right]$$

$$\varepsilon_A^2 \int \frac{X^2 \partial X}{(aX+b)^2} = \varepsilon_A^2 \left[-(1-X) + \frac{1}{(1-X)} + 2\ln(1-X) \right]$$

Sumando y factorizando términos iguales

$$\varepsilon_A^2 \int \frac{X^2 \partial X}{(aX+b)^2} = \varepsilon_A^2 \left[-(1-X) + \frac{1}{(1-X)} + 2\ln(1-X) \right]$$

$$L = \frac{v_0}{kAC_{A0}} \left[\frac{(1+\varepsilon_A)^2}{1-X} + 2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)\ln(1-X) - \varepsilon_A^2(1-X) \right]$$

Evaluable entre 0 y X_A resulta,

$$L = \frac{v_0}{kAC_{A0}} \left[\frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A} + 2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)\ln(1-X) + \varepsilon_A^2 X_A \right]$$

$$\frac{v_0}{kAC_{A0}} = \frac{1,5}{0,2(0,1)0,75} \times \frac{1000}{100^2} = 10 \text{ cm.}$$

Luego,

$$L = 10 \left[\frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A} + 2\varepsilon_A(1+\varepsilon_A)\ln(1-X) + \varepsilon_A^2 X_A \right] \text{ cm}$$

CASO I: $A \rightarrow R$

$$\delta_A = \frac{1-1}{1} = 0; \varepsilon_A = 0$$

$$L = 10 \left[\frac{0,8}{0,2} \right] = 40 \text{ cm}$$

CASO II: $A \rightarrow R + S$

$$\delta_A = \frac{2-1}{1} = 1; \varepsilon_A = 1$$

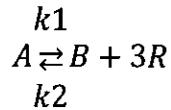
$$L = 10 \left[\frac{4(0,8)}{0,2} + 4\ln(0,2) + 0,8 \right] = 103,62 \text{ cm}$$

CASO III: $A \rightarrow 2R + S$

$$L = 198,87 \text{ cm}$$

Ejemplo 3.11

En un reactor tubular se realiza la siguiente reacción homogénea isotérmica a 250 °C en fase gaseosa.



La cinética de reacción a la temperatura de operación es:

$$-r_A = k \left(P_A - \frac{P_B P_R^3}{K} \right)$$

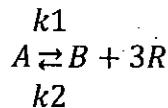
Donde: $k = 1,747 \times 10^{-3} \text{ mol/L atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $K = 3,561 \text{ atm}^3$. El flujo de alimentación es de 12 L/s a la presión de 1 atm. Calcule el volumen del reactor para lograr una conversión del 90% de la fracción de conversión de equilibrio para una alimentación con:

- a) $y_{Ao} = 1$
- b) $y_{Ao} = 0,5$ y inertes $y_{Io} = 0,5$

Solución:

Reactor PFR, fase gaseosa, isotérmico y volumen variable

1.- El balance estequiométrico es:



$$n_A = n_{Ao}(1 - X)$$

$$n_A = n_{Ao}X$$

$$n_R = 3n_{Ao}X$$

$$V = V_o(1 + \varepsilon_A X) \quad ; \quad \varepsilon_A = \delta_A y_{Ao}$$

$$C_A = C_{Ao} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X} \right) ; C_B = C_{Ao} \left(\frac{X}{1+\varepsilon_A X} \right) ; C_R = C_{Ao} \left(\frac{3X}{1+\varepsilon_A X} \right)$$



2.- Ecuación cinética

$$-r_A = k \left(P_A - \frac{P_B P_R^3}{K} \right)$$

Como, $P_A = C_A RT$

$$-r_A = kRT \left(C_A - \frac{C_B C_R^3}{K/(RT)^3} \right)$$

$$-r_A = k' \left(C_A - \frac{C_B C_R^3}{K_c} \right)$$

Donde: $k' = kRT$ y $K_c = K/(RT)^3$

$$k' = 1,743 \times 10^{-3} (0,082) 523 = 0,075 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{y } K_c = \frac{K}{(RT)^3} = \frac{3,561}{(0,082(523))^3} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}^3$$

En términos de conversión

$$-r_A = k' C_{A0} \left[\left(\frac{1-X}{1+\varepsilon_A X} \right) - \frac{C_{A0}^3}{K_c} \left(\frac{3X}{1+\varepsilon_A X} \right)^3 \left(\frac{X}{1+\varepsilon_A X} \right) \right]$$

a) Para $y_{A0} = 1$, $\delta_A = 3$, $\varepsilon_A = 3$

En el equilibrio: $-r_A = 0$

$$1 - X = \frac{27 C_{A0}^3 X^4}{K_c} \left(\frac{1}{1+3X} \right)^3$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P}{RT} = \frac{1}{0,082(523)} = 0,0233 \text{ mol/L}$$

Resolviendo

$$X_e = 0,9015$$

Para $X_A = 0,9(0,9015) = 0,811$

3.- Ecuación de Diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{k' C_{A0} \left[\left(\frac{1-X}{1+3X} \right) - \frac{27 C_{A0}^3}{K_c} \left(\frac{X}{1+3X} \right)^3 \left(\frac{X}{1+3X} \right) \right]}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{0,811} \frac{(1+3X)dX}{k C_{A0} \left[(1-X) - \frac{27 C_{A0}^3 X^4}{K_c} \left(\frac{1}{1+3X} \right)^3 \right]}$$

Resolviendo la integración numericamente usando la regla de Simpson de 5 puntos se obtiene:

XA	f(x)
0	1
0,20275	2,025
0,4055	38,502
0,60825	817,098
0,811	318,073

$$\int_0^{0,811} f(x) dx = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4] = 5,494$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{5,494}{k}$$

$$V = \frac{5,494(12)}{0,075} = 0,88 \text{ m}^3$$

b) Para $y_{A0} = 0,5$, $\delta_A = 3$, $\varepsilon_A = 1,5$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P}{RT} = \frac{0,5}{0,082(523)} = 0,01166 \text{ mol/L}$$

$$X_e = 0,9463$$

$$X_A = 0,9(0,9463) = 0,8517$$

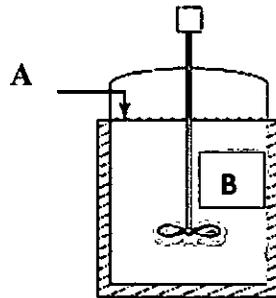
Usando la regla de Simpson de 4 puntos se obtiene:

$$V = 0,66 \text{ m}^3$$

3.5 Reactor semi continuo

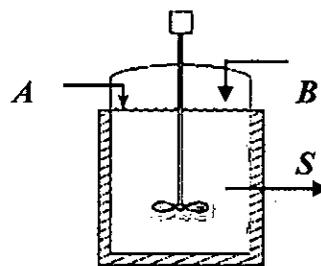
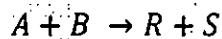
Existen básicamente dos tipos de operaciones semi continuas.

CASO I: Se alimenta el reactante A lentamente a un reactor que contiene componente B. La reacción es:



Algunas veces el reactante A es un gas y se burbujea continuamente en el reactivo B. Por ejemplo: la cloración, brumación, la hidrólisis, la hidrogenación de aceites, etc.

CASO II: Se cargan en el reactor reactantes A y B. Uno de los productos se vaporiza y se extrae continuamente. La reacción es:



Por ejemplo: La esterificación del acetato de etilo, donde se vaporiza la cantidad de agua que se forma.

Para el caso I, el balance de materia es,

$$F_{A0} - 0 + r_A V(t) = \frac{\partial n_A}{\partial t} \quad (3.27)$$

El volumen varia con el tiempo y se puede obtener del balance de materia de los demás componentes. El balance de materia puede expresarse en términos

de concentración, conversión o moles. Si la densidad es constante es más frecuente en términos de concentración. Así:

$$\text{Como el caudal es, } v_o = \frac{\partial V}{\partial t}$$

$$\text{Integrando, } V = V_o + v_o t$$

$$\text{Dividiendo entre el caudal, resulta, } \tau = \tau_o + t$$

Entonces la ecuación (1) en términos de concentración resulta,

$$C_{Ao} v_o + r_A V = \frac{\partial(C_A V)}{\partial t} = V \frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A v_o$$

$$v_o (C_{Ao} - C_A) + r_A V = V \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3.28)$$

$$\text{Pero, } \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}$$

Entonces para el componente A,

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = r_A + \frac{v_o}{V} (C_{Ao} - C_A) \quad (3.29)$$

Para el componente B: Como no ingresa ni sale del reactor entonces,

$$r_B V = \frac{\partial(C_B V)}{\partial t} = V \frac{\partial C_B}{\partial t} + C_B v_o \quad (3.30)$$

Luego,

$$\frac{\partial C_B}{\partial \tau} = r_B - \frac{v_o}{V} C_B \quad (3.31)$$

Si la reacción no es de orden cero, ni de primer orden se tendrá que usar técnicas iterativas para la solución de las ecuaciones (3.29) y (3.31):

Para reacciones de primer orden cuando B está en exceso.

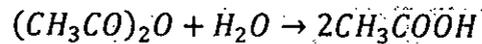
$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -k C_A + \frac{1}{\tau} (C_{Ao} - C_A) = -C_A \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) + \frac{C_{Ao}}{\tau} \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + C_A \left(\frac{1+k\tau}{\tau} \right) = \frac{C_{Ao}}{\tau} \quad (3.33)$$

La ecuación (3.33) resulta una ecuación diferencial ordinaria de primer orden cuya solución es conocida.

Ejemplo 3.12

Se hidroliza anhídrido acético a 40 °C en un sistema semicontinuo. Se carga inicialmente el tanque con agitación, 12.5 litros de una solución acuosa que contiene $0,6 \times 10^{-3}$ mol/cc. El recipiente es calentado a 40 °C y en ese instante se añade agitando una solución que contiene $2,5 \times 10^{-3}$ mol/cc de anhídrido acético a una velocidad de 2,5 L/min. El producto se elimina a la misma velocidad. La densidad de la solución se puede considerar constante. La reacción es de primer orden con una constante cinética $k = 0,5 \text{ min}^{-1}$.



Determine la concentración de la solución que sale del reactor en función del tiempo.

Solución:

1.- Balance estequiométrico es:



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A$$

3.- Ecuación de Diseño

$$F_{A0} - F_A + r_A V(t) = \frac{\partial n_A}{\partial t}$$

$$C_{A0}v_0 - C_A v_0 - kC_A V = V \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + C_A \left(\frac{1 + k\tau}{\tau} \right) = \frac{C_{A0}}{\tau}$$

Es una ecuación diferencial ordinaria de primer orden, del tipo:

$$y' + P(x)y = Q(x)$$

cuya solución es:

$$y e^{\int P(x) dx} = \int Q(x) e^{\int P(x) dx} dx + C$$

$$C_A e^{\left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)t} = \int \frac{C_{A0}}{\tau} \left(\frac{\tau}{1+k\tau}\right) e^{\left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)t} dt + C$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} + C e^{-\left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)t}$$

Condiciones iniciales: para $t = 0$, $C_A = C_{Aso}$ (Concentración de A en la salida en el tiempo cero)

$$C = C_{Aso} - \frac{C_{A0}}{1+k\tau}$$

Reemplazando en la ecuación anterior, resulta,

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} + \left(C_{Aso} - \frac{C_{A0}}{1+k\tau}\right) e^{-\left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)t}$$

Finalmente, reordenando se tiene:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} - \left(\frac{C_{A0}}{1+k\tau} - C_{Aso}\right) e^{-\left(\frac{1+k\tau}{\tau}\right)t}$$

Datos: $V = 12,5$ L; $C_{A0} = 2,5 \times 10^{-3}$ mol/L; $C_{Aso} = 0,6 \times 10^{-3}$ mol/L;

$$k = 0,5 \text{ min}^{-1},$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{12,5}{2,5} = 5 \text{ min}$$

$$C_A = 7,1428 \times 10^{-4} - 1,1428 \times 10^{-4} e^{-0,7t}$$

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7
---------	---	---	---	---	---	---	---	---

$C_A \times 10^4$	6,000	6,575	6,861	7,000	7,070	7,108	7,125	7,134
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Se observa que, a partir de 6 minutos, el reactor opera casi en estado estacionario.

Se observa que, a partir de 6 minutos, el reactor opera casi en estado estacionario.

Problemas propuestos

3.1. En presencia de agua y ácido clorhídrico (como catalizador) la velocidad de esterificación del ácido acético y alcohol etílico a 100°C, está dada por la ecuación cinética:

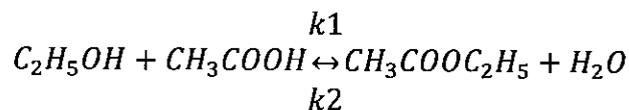
$$-r_A = k_1[CH_3COOH][C_2H_5OH] - k_2[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

Donde: $k_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ L/mol min}^{-1}$ y $k_2 = 1 \times 10^{-4} \text{ L/mol min}^{-1}$

En un reactor batch se cargan 500 litros de solución acuosa que contienen 120 kg de ácido acético y 230 kg de etanol.

- a) ¿Cuál será conversión de ácido acético a éster después de 100 minutos de reacción? La densidad de la mezcla reaccionante puede suponerse constante e igual a 1,024 g/cc. Desprecie el agua vaporizada en el reactor.
- b) Determine la conversión en el equilibrio

3.2. Se quiere producir 540 kg/día de acetato de etilo en un reactor batch según la reacción:



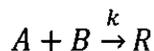
La cinética de reacción es: $-r_A = k_1(C_A C_B - C_C C_D/k)$

Donde: $k_1 = 7,93 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kmol s}^{-1}$ y $k = 293$

La alimentación consiste de 25% de A y 75% de B en peso. La conversión será de 40%, y la densidad puede suponerse constante e igual 1020 kg/m³.

La planta deberá operar día y noche, con un tiempo inactivo de aproximadamente 1 hora. Calcule el volumen del reactor.

3.3. Una fábrica X desea producir el compuesto R de acuerdo a la reacción en fase gaseosa,



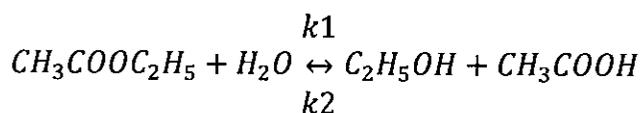
Se cuenta con un recipiente de 500 litros que actúa como reactor batch. La alimentación es una mezcla que contiene 50% molar de A y 50% molar de B a la presión de 1 atm y a 227 °C. Se desea lograr una conversión del 60%. La constante cinética $k = 1,5 \text{ L/mol min}^{-1}$. Suponiendo una operación a volumen constante, determine la cantidad de producto por minuto, considerando que el tiempo inactivo es similar al de la reacción.

- 3.4. En un reactor batch se ha encontrado experimentalmente que la velocidad de reacción en fase líquida a 70 °C es: $A \rightarrow 2R$

$$-r_A = kC_A^{1/4}$$

Si en 20 minutos de reacción se convierte en producto el 50% del líquido, calcule la conversión al cabo de 30 minutos.

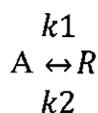
- 3.5. El acetato de etilo debe ser hidrolizado en un reactor batch a temperatura constante.



La cinética de reacción es: $-r_A = k_1(C_A C_B - C_C C_D/k)$

Donde la constante de velocidad directa $k_1 = 0,00152 \text{ L/mol min}^{-1}$ y la constante de equilibrio $k = 0,225$. La concentración inicial del éster es 1,15 mol/L y del agua 46 mol/. Determine la conversión máxima en el equilibrio

- 3.6. En un reactor batch se realiza la reacción reversible.



La Concentración inicial de A es de 1 mol/L y la velocidad de reacción está dada por:

$$-r_A = 0,04C_A - 0,01C_R \text{ mol/L min}^{-1}$$

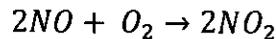
Determine el tiempo necesario para obtener una conversión de a) 76% y b) 60%.

3.7. La siguiente reacción elemental ocurre en fase líquida en un reactor batch:



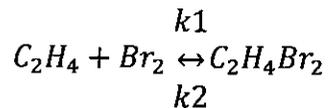
Las Concentraciones iniciales de A y B son de 1 mol/L respectivamente a la temperatura de 77 °C. La constante de velocidad a 300 es 0,07 L/mol min⁻¹ y la energía de activación $E_a = 20$ kcal/mol. Si el volumen del reactor es de 200 litros, determine el tiempo requerido para que la conversión sea de 90%.

3.8. La siguiente reacción en fase gaseosa es elemental:



Expresa la conversión X_A en función del tiempo y de C_{A0} . Suponga una alimentación inicial equimolar.

3.10. A 600 K la reacción en fase gaseosa ocurre en un reactor CSTR de volumen constante.



Los coeficientes cinéticos son: $k_1 = 500$ L/mol h⁻¹ y $k_2 = 0,5$ h⁻¹ respectivamente. Si se alimenta gas a 100 m³/h con una composición que contiene 60% molar de Br₂, 30% molar de C₂H₄ y 10% molar de inertes.

Calcule para una presión de 1, 5 atm:

a) La conversión fraccional máxima posible de etileno en C₂H₄Br₂

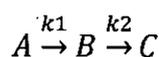


- b) El volumen del reactor para obtener una conversión del 80% de la conversión máxima.

3.11. Un reactante líquido se convierte al 50% en un reactor continuo de mezcla perfecta. Se decide cambiar al reactor por otro también de mezcla perfecta con un volumen 4 veces mayor que el original. Si se mantienen constantes la composición de alimentación, el caudal de alimentación y la temperatura, determine la nueva conversión cuando la reacción es:



3.12. La siguiente reacción es de primer orden y ocurre en fase líquida en un reactor CSTR de 10 litros y caudal de 2,5 L/s.



Con las siguientes constantes cinéticas: $k_1 = 0,5 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$ y $k_3 = 0,2 \text{ min}^{-1}$. Para una concentración inicial de A de 10 mol/L, determine:

- a) La concentración de A, B y C
b) La concentración máxima de B

3.13. Una reacción en fase líquida, $A + 2B \rightarrow 2R$ se lleva a cabo a 20°C y la ecuación cinética es:

$$-r_A = kC_A C_B$$

La constante cinética $k = 0,10 \text{ L/mol min}^{-1}$ y las concentraciones iniciales de los reactivos son: $C_{A0} = 5$ y $C_{B0} = 14 \text{ mol/L}$. Determine los tiempos espaciales para una conversión de 80% usando:

- a) Un reactor CSTR
b) Un reactor PFR



3.14. Se ha encontrado que la velocidad de reacción $2A \rightarrow 4R$ es de segundo orden:

$$-r_A = 0,10C_A^2 \text{ mol/L s}^{-1}$$

Para una alimentación de A puro de concentración inicial $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ calcule para lograr la conversión de 80%.

- El tiempo espacial en un reactor CSTR de volumen constante
- El tiempo espacial en un reactor PFR de volumen variable

3.15. La siguiente reacción ocurre en fase líquida: $A \rightarrow B + C$

La ecuación cinética es:

$$-r_A = \frac{k_1 C_A^{1/2}}{1 + k_2 C_A} \text{ mol/L s}^{-1}$$

Donde $k_1 = 2$ y $k_2 = 3$.

Para una alimentación de A cuya concentración inicial es $C_{A0} = 0,25 \text{ mol/L}$ y $F_{A0} = 20 \text{ mol/s}$, calcule:

- El volumen del reactor CSTR para una conversión final de 50%
- El volumen del reactor PFR para una conversión de 50%
- El volumen de un reactor PFR para lograr una conversión del 80%

3.16. Para la reacción consecutiva $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ las constantes k_1 y k_2 son $0,28$ y $0,10 \text{ h}^{-1}$ respectivamente. La concentración del componente A en la alimentación es $C_{A0} = 37,5 \text{ mol/L}$. Calcule usted La concentración del componente C en el tiempo cuando la C_B sea máxima operando en:

- Un reactor batch
- Un reactor CSTR y
- Calcule la concentración del componente A al cabo de 1,5 horas de iniciada la reacción, tanto en el reactor batch como también en el CSTR.

Capítulo IV

DISEÑO DE REACTORES IDEALES HOMOGÉNEOS NO ISOTÉRMICOS

4.1 Introducción

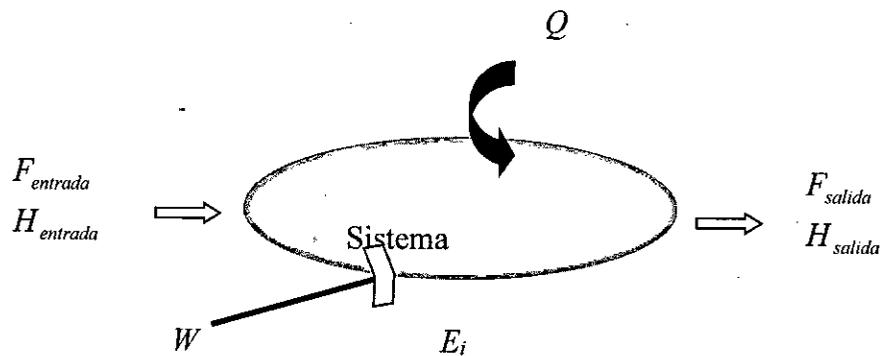
En operaciones no isotérmicas es muy común encontrar temperaturas no uniformes en el reactor. Esta puede variar deliberadamente para lograr velocidades de reacción óptimas, o bien los calores de reacción altos y las transferencias limitadas llegan a provocar condiciones no isotérmicas fortuitas. El diseño de reactores suele ser sensible a los pequeños cambios de temperatura (ecuación de Arrhenius). Si la reacción es endotérmica, la temperatura disminuye a medida que la conversión aumenta, a menos que se adicione al sistema energía en exceso de la que absorbe la reacción. La disminución de la concentración de los reactantes debido al aumento de la conversión, así como la reducción de la temperatura hacen que la velocidad de reacción disminuya. Por consiguiente, la conversión que se logra en un reactor no isotérmico por lo general es más baja que la de uno isotérmico. Por otra parte, en una reacción exotérmica la temperatura se eleva a medida que la conversión aumenta. A conversiones bajas, la elevación de temperatura aumenta la velocidad de reacción en mayor grado que la reducción provocada por la disminución de la concentración de los reactantes. Generalmente, la conversión que se obtiene es mayor al de una operación isotérmica. No obstante, las reacciones secundarias indeseables y otros factores pueden limitar las temperaturas permisibles.



En los reactores no isotérmicos, las leyes de velocidad y las relaciones estequiométricas utilizadas para el diseño de reactores isotérmicos son válidas. Sin embargo, el perfil o historia de las temperaturas en un reactor no isotérmico se establece mediante el balance de energía.

4.2 Balance de energía para reacciones simples

En el diseño de reactores no isotermicos es necesario resolver simultaneamente las ecuaciones de balances de masa y energía³. El balance de energía, se requiere debido a que la velocidad de reaccion quimica puede ser una funcion fuerte de la temperatura (ecuacion de Arrhenius). El proposito es describir la temperatura en cada uno de los puntos de un reactor (o en cada intervalo de tiempo para un reactor por lotes), de modo tal que a cada punto del reactor se la puede asignar la velocidad apropiada. Realizando el balance de energía, similar al balance de materia se tiene,



En cualquier instante t , el balance de energía de la especie i será:

Energía de Entrada + Energía transferida – Energía de salida = Energía acumulada

$$\left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{flujocalorico} \\ \text{hacia el sistema} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{energía transferida} \\ \text{desde los alrededores} \\ \text{hacia el sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{flujocalorico} \\ \text{desde el sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulaci3n de calor} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right]$$

Los términos que se refieren a la energía de un fluido deben incluir todas las formas de energía: potencial, interna y cinética. Sin embargo, en las reacciones químicas solamente es importante la energía interna y algunas veces las formas de trabajo mecánico. La diferencia entre el primero y tercer término refleja las diferencias de temperatura y las diferencias de energía

debidas a las diferencias de composición de las corrientes de entrada y salida (es el calor de reacción). El segundo término representa los posibles intercambios de energía con el exterior, que se originan en la transferencia térmica a través de las paredes del reactor. La solución de la ecuación del balance de energía da la temperatura en forma de la posición y/o del tiempo en el reactor.

Las ecuaciones del balance de masa y energía dependen del tipo de reactor. En muchos casos no existe uno o más de los términos. La posibilidad de resolver las ecuaciones depende de las suposiciones que se hagan sobre las condiciones de mezclado o difusión en el reactor. Esto explica la importancia de la clasificación de reactores en el tanque con agitación y de flujo tubular.

La primera ley de la termodinámica para sistemas abiertos resulta⁸,

$$\sum_{i=1}^n F_{io} E_{io} + \dot{Q} - \dot{W} - \sum_{i=1}^n F_i E_i = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{\text{sistema}} \quad (4.1)$$

Donde: E_{io} y E_i son las energías de componentes i que ingresan y salen del sistema respectivamente.

La energía E_i es la suma de las energías interna, cinética y potencial y cualesquier otras energías, como eléctricas, magnéticas o luminosas,

$$E_i = u_i + \frac{V_i^2}{2} + gz_i + \text{otras} \quad (4.2)$$

Generalmente, en reactores químicos se supone que la energía cinética, potencial y otras energías son insignificantes en comparación con los cambios térmicos de entalpia, transferencia de calor y trabajo, por lo que se consideran despreciables, así:

$$E_i = u_i. \quad (4.3)$$

El término trabajo comprende un trabajo de flujo y el trabajo mecánico o de flecha (podría ser el de un agitador en un reactor *CSTR* o una turbina en un *PFR*) así:

$$\dot{W} = \sum_i F_{i0} P v_{i0} - \sum_i F_i P v_i + \dot{W}_s \quad (4.4)$$

La entalpia que entra en el sistema (o sale) se puede expresar como la suma de la energía interna neta introducida en el sistema (o sacada de él) por los flujos de masa más el trabajo de flujo.

$$F_i H_i = F_i (u_i + P v_i) \quad (4.5)$$

Combinando las ecuaciones (4.2), (4.3), (4.4) y (4.5) en (4.1) se obtiene,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (4.6)$$

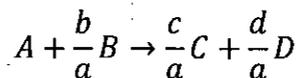
En situaciones prácticas se acostumbra despreciar el término trabajo de eje en comparación a la magnitud de los términos restantes del balance de energía.

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \dot{Q} + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i \quad (4.7)$$

Flujos molares

Supongamos que en el reactor ocurre la siguiente reacción:



Los términos que denotan la energía adicionada y retirada del sistema debido al flujo de los reactivos y productos están dados por,

- **Energías de entrada**

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} = F_{A0} H_{A0} + F_{B0} H_{B0} + F_{C0} H_{C0} + F_{D0} H_{D0} \quad (4.8)$$

Para cualquier especie reactiva i es válida la siguiente expresión,

$$F_{i0} = F_{i0} \left(\frac{F_{A0}}{F_{A0}} \right) = \left(\frac{F_{i0}}{F_{A0}} \right) F_{A0} = \theta_i F_{A0} \quad (4.9)$$

Entonces la ecuación (4.8) se puede escribir como,

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} = F_{A0} H_{A0} + F_{A0} \theta_B H_{B0} + F_{A0} \theta_C H_{C0} + F_{A0} \theta_D H_{D0} \quad (4.10)$$

• **Energías de salida:**

$$\sum_{i=1}^n F_i H_i = F_A H_A + F_B H_B + F_C H_C + F_D H_D \quad (4.11)$$

Del balance estequiométrico para sistemas de flujo se tiene,

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A)$$

$$F_B = F_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right)$$

$$F_C = F_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A \right)$$

$$F_D = F_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A \right)$$

Sustituyendo estas relaciones en la ecuación (4.11) resulta,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} H_A + F_{A0} \theta_B H_B + F_{A0} \theta_C H_C + F_{A0} \theta_D H_D - F_{A0} X_A H_A - \frac{b}{a} F_{A0} X_A H_B \\ + \frac{c}{a} F_{A0} X_A H_C + \frac{d}{a} F_{A0} X_A H_D \end{aligned} \quad (4.12)$$

Haciendo (4.10)- (4.12),

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} (H_{A0} - H_A) + F_{A0} \theta_B (H_{B0} - H_B) + F_{A0} \theta_C (H_{C0} - H_C) \\ + F_{A0} \theta_D (H_{D0} - H_D) - \left(\frac{d}{a} H_D + \frac{c}{a} H_C - \frac{b}{a} H_B - H_A \right) F_{A0} X_A \end{aligned} \quad (4.13)$$

En esta ecuación se puede identificar el calor de reacción $\frac{\Delta H_R}{a}$

$$\frac{\Delta H_R}{a} = \frac{d}{a} H_D + \frac{c}{a} H_C - \frac{b}{a} H_B - H_A \quad (4.14)$$

Por consiguiente,

$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_{i0} - H_i) - \frac{\Delta H_R}{a} F_{A0} X_A \quad (4.15)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (4.7) resulta,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \dot{Q} - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i (H_i - H_{i0}) - \frac{\Delta H_R}{a} F_{A0} X_A \quad (4.16)$$

La ecuación (4.16) es el **balance de energía para reacciones simples**, que resulta útil si se conocen las entalpias.

Entalpias

La entalpia de una especie i a una temperatura y presión es:

$$H_i = \overset{\circ}{H}_i(T_R) + \int_{T_R}^T C_{p_i} dT \quad (4.17)$$

Donde $\overset{\circ}{H}_i(T_R)$ es la entalpia de formación del componente i a la temperatura de referencia T_R , que suele ser 25 °C, y C_{p_i} es la capacidad calorífica de la especie i . Para usar esta expresión, no debe ocurrir cambio de fase al ir desde la temperatura T_R a la temperatura T .

La diferencia entre las entalpias de la corriente de alimentación, y las entalpias de la corriente de los productos es,

$$H_i - H_{i_0} = \left[\overset{\circ}{H}_i(T_R) + \int_{T_R}^T C_{p_i} dT \right] - \left[\overset{\circ}{H}_i(T_R) + \int_{T_R}^{T_0} C_{p_i} dT \right] = \int_{T_0}^T C_{p_i} dT \quad (4.18)$$

Sustituyendo esta ecuación en (4.16) resulta,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \dot{Q} - F_{A_0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_0}^T C_{p_i} dT - \frac{\Delta H_R}{a} F_{A_0} X_A \quad (4.19)$$

Calor de reacción

El calor de reacción a una temperatura T estará dada por,

$$\Delta H_R = \Delta \overset{\circ}{H}_R(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \quad (4.20)$$

Reemplazando en la ecuación (4.19) se obtiene,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \dot{Q} - F_{A_0} \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_0}^T C_{p_i} dT - \frac{\left(\Delta \overset{\circ}{H}_R(T_R) + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT \right)}{a} F_{A_0} X_A \quad (4.21)$$

Para la evaluación de las capacidades caloríficas se puede considerar dos situaciones: a) Capacidad calorífica constante (sólidos y líquidos), y b) capacidad calorífica variable (gases).

Capacidad calorífica constante

Si denotamos por \hat{C}_{p_i} al valor promedio de la capacidad calorífica del componente i entonces,

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_o}^T C_{p_i} dT = \sum_{i=1}^n \theta_i \hat{C}_{p_i} (T - T_o) \quad (4.22)$$

$$\int_{T_R}^T \Delta C_p dT = \sum_{i=1}^n \nu_i \hat{C}_{p_i} (T - T_R) \quad (4.23)$$

Donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i . Luego, el balance de energía se puede expresar también como,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = Q - F_{A_o} \sum_{i=1}^n \theta_i \hat{C}_{p_i} (T - T_o) - \frac{\left(\Delta H_R(T_R) + \int_{T_R}^T \nu_i C_{p_i} dT \right)}{a} F_{A_o} X_A \quad (4.24)$$

Capacidad calorífica variable

La capacidad calorífica a la temperatura T , a menudo se expresa como función polinómica de la temperatura, es decir,

$$C_{p_i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \dots \quad (4.25)$$

Entonces,

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_o}^T C_{p_i} dT = \sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_o}^T (\alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2) dT \quad (4.26)$$

Integrando,

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \int_{T_o}^T C_{p_i} dT = \sum_{i=1}^n \left[\theta_i \alpha_i (T - T_o) + \frac{\theta_i \beta_i}{2} (T^2 - T_o^2) + \frac{\theta_i \gamma_i}{3} (T^3 - T_o^3) \right] \quad (4.27)$$

Asimismo,

$$\int_{T_R}^T \Delta C_p dT = \int_{T_R}^T [\Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2] dT$$

Luego,

$$\int_{T_R}^T \Delta C_p dT = \Delta \alpha (T - T_R) + \frac{\Delta \beta}{2} (T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta \gamma}{3} (T^3 - T_R^3)$$

Reemplazando en el balance de energía se obtiene,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = Q - F_{A_0} \sum_{i=1}^n \left[\theta_i \alpha_i (T - T_o) + \frac{\theta_i \beta_i}{2} (T^2 - T_o^2) + \frac{\theta_i \gamma_i}{3} (T^3 - T_o^3) \right] - \left[\Delta \overset{\circ}{H}_R(T_R) + \Delta \alpha (T - T_R) + \frac{\Delta \beta}{2} (T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta \gamma}{3} (T^3 - T_R^3) \right] \frac{F_{A_0} X_A}{a} \quad (4.28)$$

Además:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \frac{\partial \left(\sum_i H_i n_i \right)}{\partial t} = \sum_i H_i \frac{\partial n_i}{\partial t} + \sum_i n_i \frac{\partial H_i}{\partial t} \quad (4.29)$$

Como, $\partial H_i = C_{p_i} \partial T$ y $r_i = \frac{1}{V} \frac{\partial n_i}{\partial t}$

Reemplazando en (4.29)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \sum_i H_i r_i V + \sum_i n_i C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.30)$$

En una reacción química cualesquiera: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Se cumple: $-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$

Como, $r_i = \frac{v_i}{a} r_A$ y $n_i = n_{i_0} + \frac{v_i}{a} n_{A_0} X_A$

Reemplazando los términos indicados en la ecuación (4.30) resulta:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \sum_i H_i \frac{v_i}{a} (-r_A) V + \sum_i \left(n_{i_0} + \frac{v_i}{a} n_{A_0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.31)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{sistema}} = \sum_i \frac{(-r_A) V}{a} \Delta H_R(T) + \sum_i \left(n_{i_0} + \frac{v_i}{a} n_{A_0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Asimismo, $(-r_A) V = n_{A_0} \frac{\partial X_A}{\partial t}$

Incorporando los dos últimos términos en la ecuación (4.24) se obtiene la **ecuación general del balance de energía para reactores ideales** ¹⁶.

(4.32)

$$\frac{n_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i0} + \frac{v_i}{a} n_{A0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q} + \sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} C_{p_i} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T)$$

CASO I: Para reactores continuos, estado estacionario, no isotérmico y no adiabático:

$$0 = \dot{Q} + \sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} C_{p_i} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) \quad (4.33)$$

CASO II: Para reactores discontinuos, no isotérmico y no adiabático:

$$\frac{n_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i0} + \frac{v_i}{a} n_{A0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q} \quad (4.34)$$

Calor transferido

En muchos casos se requiere proporcionar externamente una cierta cantidad de energía al sistema de reacción con el objeto de iniciar las reacciones, o mantener la reacción. Por ejemplo, en reacciones altamente exotérmicas será necesario retirar calor para controlar la temperatura del reactor. En cualquier caso, el término del balance de energía cuantifica este efecto. El valor de \dot{Q} se expresa de diversas formas dependiendo del tipo de reactor, y si la temperatura del medio de calentamiento o enfriamiento permanece o no constante.

Reactor tanque agitado

Si la temperatura del medio de calentamiento/enfriamiento permanece prácticamente constante en el interior del intercambiador de calor,

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (4.35)$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área disponible para la transferencia de calor, T es la temperatura del reactor, y T_a

es la temperatura del medio de calentamiento o enfriamiento la cual se supone constante.

Si la temperatura del fluido usado como medio de calentamiento o enfriamiento varía desde una temperatura T_{a1} a la entrada del cambiador, hasta una temperatura T_{a2} a la salida del cambiador, y la temperatura del contenido del tanque agitado es homogénea, se puede emplear un promedio (promedio medio logarítmico) de las temperaturas,

Reactor Tubular

En este reactor la temperatura cambia a lo largo del tubo, esto hace que la ecuación (4.35) no puede emplearse directamente para cuantificar la cantidad de calor transferido hacia o desde el reactor. La dificultad aparece en que, si bien la temperatura del medio de calentamiento T_a es constante a lo largo del reactor, la temperatura en el interior del reactor T cambia con la posición a lo largo del tubo. Para utilizar la ecuación (4.35) se divide el reactor tubular en m tramos pequeños. En cada uno de los tramos se supone que la temperatura T_m permanece constante tal que se pueda evaluar Q en dicho tramo.

$$Q_m = UA(T_a - T_i) \quad (4.36)$$

Si se define,

$$A = \frac{A}{\Delta V} \Delta V$$
$$Q = \sum_{i=1}^m Q_i = \int Ua(T_a - T) dV \quad (4.37)$$

Donde,

$$a = \frac{A}{\Delta V} = \frac{4}{D} \quad (4.38)$$

De este modo a representa el área de transferencia de calor por unidad de volumen del reactor, y D es el diámetro.

4.3 Reactor discontinuo no isotérmico

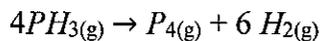
Implica utilizar las ecuaciones de balance de materia y energía: Así, para sistemas a volumen constante se usará la ecuación (3.7) y para sistemas de volumen variable la ecuación (3.10) y (3.11). En este texto, solo se aplicará para el caso de C_p promedios o constantes en el rango de temperaturas de operación.

El balance de energía para estos reactores está dado por la ecuación (3.34):

$$\frac{n_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i0} + \frac{v_i}{a} n_{A0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}$$

Ejemplo 4.1

Se desea obtener fósforo a partir de la fosfina en fase gaseosa, según:



Para el efecto se desea utilizar un reactor batch de 100 litros. La fosfina se alimentará a 950 K y 760 mm de Hg a razón de 5 m³/h. La constante cinética es:

$$k = 1.052 \times 10^{19} e^{-\frac{90820}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol K}$$

El calor de reacción es: $\Delta H_{R(298 K)} = 5000 \text{ kcal/kmol}$

Los \bar{C}_p son constantes en el rango de temperaturas utilizadas, así:

Componente: $PH_{3(g)}$ $P_{4(g)}$ $H_{2(g)}$

\bar{C}_p cal/mol K: 14 12 7

Para un tiempo inactivo de 40 segundos ¿cuál será la conversión que se logra si el reactor opera?

- a) Isotérmicamente
- b) Adiabáticamente

Solución:

Reactor batch, fase gaseosa, volumen constante



1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = 100 \text{ L}, P = 1 \text{ atm y } T = 950 \text{ K}$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{1(1)}{0,082(950)} = 0,012837 \text{ moles/L}$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 = 0,012837(5)1000/3600 = 0,01783 \text{ moles/s}$$

$$\text{Tiempo de operación} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{0,012837(100)}{0,01783} = 72 \text{ s}$$

Tiempo de operación = tiempo de reacción + tiempo inactivo

tiempo de reacción = 36 segundos

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A$$

Usando la ecuación (3.7)

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{\partial X}{-r_A} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{\partial X}{kC_{A0}(1-X)} = \int_0^{x_A} \frac{\partial X}{k(1-X)}$$

a) Operación isotérmica

$$k = 1,052 \times 10^{19} e^{-\frac{90820}{1,987(950)}} = 1,339 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Integrando:

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = kt = 1,339 \times 10^{-2}(32) = 0,42861$$

De donde se obtiene, $X_A = 0,3486$

b) Operación adiabática

Incorporando la constante cinética en el término integral,

$$t = \int_0^{x_A} \frac{\partial X}{1.052 \times 10^{19} e^{-\frac{90820}{RT}} (1-X)}$$

$$\int_0^{x_A} \frac{e^{\frac{90820}{RT}} \partial X}{(1-X)} = 1.052 \times 10^{19} t = 3,366 \times 10^{20} \quad (1)$$

Se requiere otra ecuación que relacione la temperatura con la conversión, es decir el balance de energía.

3.- Ecuación del balance de energía:

$$\frac{n_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i0} + \frac{v_i}{a} n_{A0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = Q$$

Para operación adiabática $Q = 0$, luego

$$\frac{n_{A0} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i0} + \frac{v_i}{a} n_{A0} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Analizando el segundo término, dividiendo sobre n_{A0}

$$\sum_i \left(\frac{n_{i0}}{n_{A0}} + \frac{v_i}{a} X_A \right) C_{p_i} = (1 - X_A) C_{pA} + 0 + \frac{1}{4} X_A C_{pB} + 0 + \frac{6}{4} X_A C_{pC}$$

Reemplazando datos

$$(1 - X_A)14 + \frac{1}{4} X_A(12) + \frac{6}{4} X_A(7) = 14 - 0,5 X_A \quad (a)$$

Analizando el primer término. Es decir, el calor de reacción,

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298K) + \int_{298}^T \Delta C_p \partial T$$

$$\Delta C_p = \sum v_i C_{p_i} = (1)12 + 6(7) - 4(14) = -2$$

$$\Delta H_R(T) = 5000 + \int_{298}^T -2 \partial T = 5596 - 2T$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{a} = \frac{5596 - 2T}{4} = 1399 - 0,5T \quad (b)$$

Reemplazando (a) y (b) en el balance de energía se tiene:

$$(1399 - 0,5T)\partial X_A = -(14 - 0,5X_A)\partial T$$

Luego,

$$\int_0^{X_A} \frac{\partial X_A}{(14-0,5X_A)} = - \int_{950}^T \frac{\partial T}{(1399-0,5T)}$$

Integrando se obtiene,

$$\frac{14}{14-0,5X_A} = \frac{1399-0,5T}{924}$$

Reordenando,

$$T = 2798 - \frac{25872}{14-0,5X_A} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1) resulta,

$$\int_0^{X_A} e^{\frac{90820}{1-0,5X_A} - \frac{1,987(2798 - \frac{25872}{14-0,5X_A})}{1-0,5X_A}} \partial X = 3,787 \times 10^{20} \quad (3)$$

Para resolver la integral numéricamente se dan valores de la conversión X y se usa la regla de Simpson de 5 puntos, hasta que satisfaga la ecuación (3). En la tabla siguiente se muestra la solución.

TABLA N° 4.1
CONVERSION Y LA FUNCIÓN F(X)

X	T (K)	Exponencial	$f(x)$
0	950,00000	7,8540E+20	7.8540E+20
0,064	945.76632	9.7416E+20	1.0407E+21
0.128	941.51320	1.21183E+21	1.3897E+21
0.192	937.24050	1.51202E+21	1.8713E+21
0.256	932.94809	1.89236E+21	2.5434E+21

Fuente: Elaboración propia

$$\int_0^{0,256} f(x) dX = \frac{0,064}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4] = 3,7877 \times 10^{20}$$

La conversión final es $X_A = 0,256$ y la temperatura $T = 932,95$ K

Ejemplo 4.2

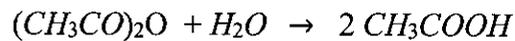
Un reactor batch se carga con 250 kg de disolución de anhídrido acético en agua. La concentración inicial es 0,215 mol de anhídrido por litro de solución. La densidad es 1,05 kg/L a 15 °C. La capacidad calorífica puede considerarse constante e igual a 0,90 kcal/kg°C y el calor de reacción es -50 kcal/mol¹⁹. Calcule el tiempo de reacción para alcanzar una conversión de 80% en las siguientes condiciones:

- Operación isotérmica a 15 °C
- Operación adiabática con $T_0 = 15$ °C
- Operación no isotérmica con calefacción a base de agua a 50 °C en un serpentín de 0,5 m² de superficie. El coeficiente global de transferencia de calor $U = 250$ kcal/hm²°C, con temperatura inicial de 15 °C.

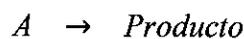
La cinética de reacción es de primer orden con $k = 5,882 \times 10^7 e^{-\frac{5888}{T}}$ min⁻¹

Solución:

Reactor batch, fase líquida, volumen constante



1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_{A0} = 0,215 \text{ mol/L}; \rho = 1,05 \text{ kg/L}; y T = 15 \text{ °C} = 288 \text{ K}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = -\frac{\partial C_A}{\partial t} = kC_A$$

$$\frac{\partial X}{k(1-X)} = \partial t \quad (1)$$



a) Operación isotérmica a 288 K

$$k = 5,882 \times 10^7 e^{-\frac{5888}{288}} = 0,0778 \text{ min}^{-1}$$

Integrando la ecuación (1) y para $X_A = 0,8$ se obtiene:

$$t = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) = 20,68 \text{ min.}$$

b) Operación adiabática con $T_o = 288 \text{ K}$

De la ecuación (1),

$$\frac{\partial t}{\partial X} = \frac{1}{k(1-X)} = \frac{e^{\frac{5888}{T}}}{5,882 \times 10^7 (1-X)} \quad (2)$$

Se requiere el balance de energía.

3.- Balance de energía:

$$\frac{n_{A_o} \Delta H_R(T)}{a} \frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i \left(n_{i_o} + \frac{v_i}{a} n_{A_o} X_A \right) C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Hay un solo reactante y un producto en fase líquida, para $a = 1$

$$\sum_i \left(n_{i_o} + \frac{v_i}{a} n_{A_o} X_A \right) C_{p_i} = (n_{A_o} - n_{A_o} X_A) C_{p_A} + n_{A_o} X_A C_{p_P} = n_{A_o} C_{p_A}$$

C_p es constante e igual para el reactivo como el producto, además es por unidad de masa, entonces: $n_{A_o} C_{p_A} = w_{A_o} C_{s_A}$

Como el calor de reacción es constante entonces el balance de energía resulta,

$$w_{A_o} C_{s_A} \partial T = n_{A_o} (-\Delta H_R) \partial X$$

Reemplazando datos e integrando desde el estado inicial,

$$250(0,90)(T - T_o) = 50 n_{A_o} (X - 0)$$

Calculo de n_{A_o}

$$C_{A_o} = \frac{n_{A_o}}{V} \text{ y } \rho = \frac{w_{A_o}}{V}$$



$$n_{A0} = C_{A0} \frac{w_{A0}}{\rho} = 0,215 \left(\frac{250}{1.05} \right) = 51,2 \text{ moles}$$

Reemplazando en el balance de energía y reordenando,

$$T = 288 + \frac{50(51,2)X_A}{225} = 288 + 11,38 X_A \quad (3)$$

Incorporando la expresión anterior en la ecuación (2)

$$\frac{\partial t}{\partial X} = \frac{1}{k(1-X)} = \frac{e^{\frac{5888}{288+11,38X_A}}}{5,882 \times 10^7 (1-X_A)} \quad (4)$$

La ecuación (4) puede resolverse recurriendo a varias técnicas: Runge-Kutta de 4to orden, Reglas de Simpson, polymath, etc.

Usando Runge-Kutta de 4to orden

$$t_{i+1} = t_i + \frac{h}{6} (k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3)$$

$$k_0 = f(x_i; y_i)$$

$$k_1 = f\left(x_i + \frac{h}{2}; y_i + \frac{hk_0}{2}\right)$$

$$k_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}; y_i + \frac{hk_1}{2}\right)$$

$$k_3 = f(x_i + h; y_i + hk_2)$$

Ira iteración: $i = 0$; $h = 0,1$; $X_A = 0$; $T_0 = 288$

$$k_0 = f(x_0; y_0) = f(0, 288) = 12,8642$$

$$k_1 = f(0,05; 288,64) = 12,9382$$

$$k_2 = f(0,05; 288,647) = 12,93485$$

$$k_3 = f(0,1; 289,2934) = 13,0449$$



$$t_1 = 0 + \frac{0,1}{6} (12,8642 + 2(12,9382) + 2(12,93485) + 13,0449) = 1,2942$$

Así sucesivas iteraciones generan la siguiente tabla:

TABLA N° 4.2
TEMPERATURA Y TIEMPO PARA CADA CONVERSIÓN

X_A	T (K)	t (min)
0	288,000	0
0,1	289,138	1,294
0.2	290,276	2,6278
0.3	291,410	4,0210
0.4	292,552	5,5034
0.5	293,690	7,1170
0.6	294,828	8,9323
0.7	295,966	11,0749
0.8	297,104	13,8170

Fuente: Elaboración propia

Para lograr una conversión de 80%, se requiere 13,817 minutos

Otra alternativa es resolver numéricamente usando la regla de Simpson. Para el efecto se elabora la tabla siguiente.

X	T	$f(x)$
0	288,000	12.86424752
0.2	290.276	13.69861081
0.4	292.552	15.59842031
0.6	294.828	20.03066528
0.8	297.104	34.37816479



$$t = \int_0^{0,8} f(x) dX = \frac{0,2}{3} [f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4] = 14,223 \text{ min.}$$

Usando polymath se resuelve obteniendo los siguientes resultados:

TABLA N° 4.3

TIEMPO PARA CADA CONVERSIÓN USANDO POLYMATH

X_A	$t(\text{min})$
0	0
0,096	1,249
0.205	2,710
0.300	4,061
0.403	5,599
0.601	9,077
0.704	11,359
0.755	12,736
0.800	14,148

Fuente: Elaboración propia

El tiempo requerido es de 14,148 min.

Se observa que el método de Runge-Kutta de 4to orden da mejores resultados

c) Operación no isotérmica

$$U = 250 \text{ Kcal/h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} ; A = 0,50 \text{ m}^2, T_o = 288 \text{ K}$$

Balance de energía

$$n_{A0} \Delta H_R \frac{\partial X}{\partial t} + w_{A0} C_s \frac{\partial T}{\partial t} = Q$$

Despejando

$$\partial T = \frac{Q \partial t - n_{A0} \Delta H_R \partial X}{w_{A0} C_s} = \frac{UA(T_a - T_o) \partial t - n_{A0} \Delta H_R \partial X}{w_{A0} C_s}$$

Reemplazando datos

$$\partial T = \frac{\frac{250(0,5)(50-15)}{60} \partial t - 51,2(-50) \partial X}{250(0,9)} = 0,324 \partial t + 11,38 \partial X$$

Integrando desde el estado inicial: $t = 0, X = 0, T = 288 \text{ K}$

$$T = 288 + 0,324t + 11,38X \quad (5)$$

La ecuación del balance de materia (2) y la ecuación del balance de energía (5) se resuelven simultáneamente.

Usando el método de Runge-Kutta de 4to orden

1ra iteración: $i = 0 ; h = 0,1 ; X_A = 0 ; T_o = 288 ; t = 0$

$$k_0 = f(x_0, y_0) = f(0, 288) = 12,8642$$

$$k_1 = f(0,05; 288,64) = 12,9382$$

$$k_2 = f(0,05; 288,647) = 12,93485$$

$$k_3 = f(0,1; 289,2934) = 13,0449$$

$$t_1 = 0 + \frac{0,1}{6} (12,8642 + 2(12,9382) + 2(12,93485) + 13,0449) \\ = 1,2942$$

Así sucesivamente se obtienen los siguientes resultados:

TABLA N° 4.4

TIEMPO PARA CADA CONVERSIÓN USANDO POLYMATH

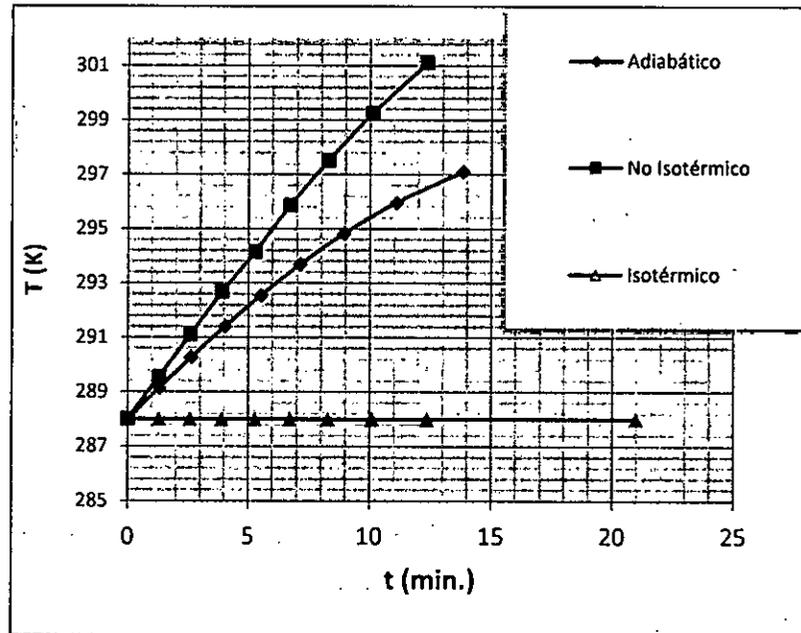
X_A	$T \text{ (K)}$	$t \text{ (min)}$
0	288,000	0
0,1	289,557	1,294
0,2	291,115	2,591
0,3	292,680	3,909
0,4	294,750	5,273
0,5	295,866	6,718
0,6	297,516	8,298
0,7	299,245	10,110
0,8	301,107	12,356

Es decir, se requiere 12,356 minutos para lograr una conversión de 80%



FIGURA N° 4.1

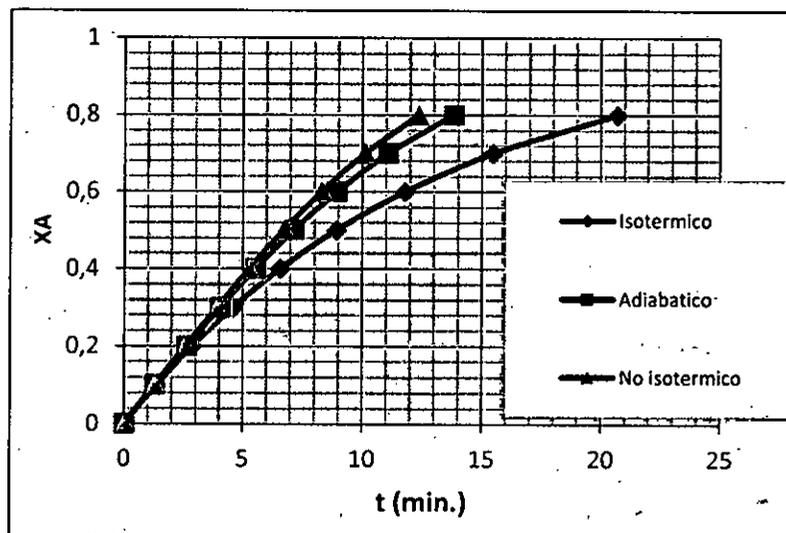
TEMPERATURA EN FUNCION DEL TIEMPO PARA PROCESOS:
ISOTERMICO, ADIABATICO YNO ISOTERMICO



Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 4.2

CONVERSION EN FUNCION DEL TIEMPO PARA PROCESOS:
ISOTERMICO, ADIABATICO YNO ISOTERMICO



Fuente: Elaboración propia

4.4 Reactor continuo tanque agitado no isotérmico

Para el diseño se pueden considerar dos casos: a) Que el reactor opere sin intercambio térmico dando lugar a un reactor adiabático, b) Que exista intercambio térmico entre el reactor y el entorno, es decir una operación no isotérmica. El balance de materia para estos reactores está dado por la ecuación (3.26) y para sistemas de volumen variable emplear la ecuación (3.11) y (3.12). Generalmente un reactor CSTR opera a volumen constante. En todos los problemas solo se usarán C_p promedios o constantes en el rango de temperaturas de operación.

El balance de energía para reactor continuo es la ecuación (4.33)

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} C_{pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} = 0$$

En el caso del reactor adiabático $\dot{Q} = 0$, luego:

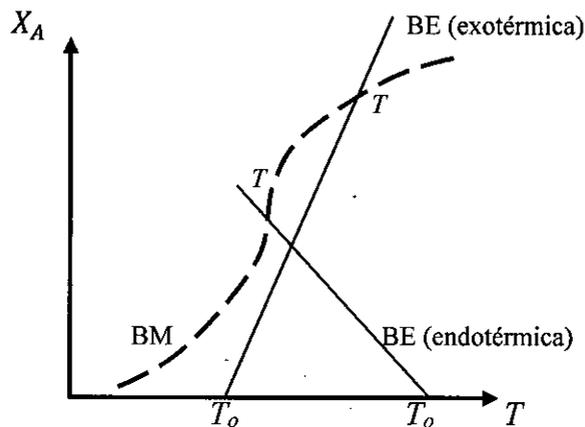
$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} C_{pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) = 0 \quad (4.39)$$

El desarrollo de la ecuación (4.39) establece una relación lineal entre la temperatura y la conversión. Esta relación lineal da los infinitos puntos de trabajo posibles del reactor tanque. Por otro lado, el balance de materia dada por la ecuación (3.26) genera una relación no lineal sigmoideal entre la temperatura y la conversión tal como se muestra en la figura adjunta. Siendo el punto real de operación la solución simultánea de la ecuación del balance de energía y el balance de materia. En la figura N° 4.3, se observa que la recta del balance de energía muestra una pendiente positiva para la reacción exotérmica y una pendiente negativa para la reacción endotérmica. La intersección de la curva del balance de materia (BM) y la recta correspondiente al balance de energía (BE) es el punto de operación del reactor.



FIGURA N° 4.3

**BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA PARA UN REACTOR CSTR
ADIABATICO**



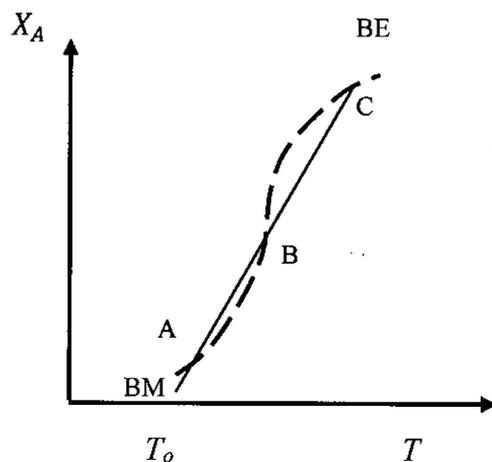
Fuente: Castro Alberto y colaboradores UNL- Argentina (2011)

Para una reacción exotérmica irreversible de primer orden, el BM y BE podrían generar un sistema con tres soluciones posible, tal como se indica en la figura N° 4.4. Las tres soluciones vienen dadas por las intersecciones A, B y C. Las intersecciones superior e inferior son de operación estable. El punto B tiene características muy distintas, aunque la generación y eliminación de calor sean iguales, el sistema no puede operar en forma estable. Un ligero aumento de la temperatura, el calor generado se hace mayor al consumido y la temperatura seguirá aumentando hasta alcanzar el estado C. De manera similar, cualquier disminución de la temperatura produce una caída en las conversiones hasta llegar al punto A. Por consiguiente, aunque B es un punto estacionario del sistema, no es estable.

En el caso de las reacciones reversibles existe un cambio sustancial en la curva de generación de calor (BM). Por otro lado, la estabilidad de los reactores CSTR no queda circunscripto únicamente a los reactores adiabáticos, sino también con enfriamiento.

FIGURA N° 4.4

REACTOR CSTR ADIABATICO CON TRES SOLUCIONES POSIBLES



Fuente: Castro Alberto y colaboradores UNL- Argentina (2011)

Ejemplo 4.4

En un reactor de mezcla completa de 100 litros se llevará a cabo la siguiente reacción en fase líquida: $2A \rightarrow R + S$

El componente A se alimenta puro a 25 °C con $C_{A0} = 0,5 \text{ mol/L}$ y caudal $v_0 = 5 \text{ L/min}$.

La constante cinética es: $k = 4,68 \times 10^{18} e^{-\frac{30500}{RT}} \text{ L/mol min}^{-1}$

La ecuación cinética es: $-r_A = kC_A^2$

El calor de reacción a 25 °C es -2500 cal/mol. Las capacidades caloríficas independientes de la temperatura son:

Componente	C_p (cal/mol K)
A	14
R	10
S	5

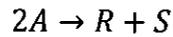
Calcule:

- a) La conversión para una operación isotérmica
- b) La conversión y temperatura para una operación adiabática

Solución

Reactor CSTR, fase líquida

1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A^2$$

3.- Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{-r_A} = \frac{X_A}{kC_{A0}^2(1 - X_A)^2}$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)^2} \quad (1)$$

a) Operación isotérmica a 25 °C

$$k = 4,68 \times 10^{18} e^{-\frac{30500}{1,987(298)}} = 2 \times 10^{-4}$$

Luego, reemplazando los datos en (1)

$$\frac{X}{kC_{A0}(1 - X)^2} = \frac{100}{5} (0,5) 2 \times 10^{-4} = 0,002$$

De donde se obtiene: $X_A = 0,002$

b) Operación adiabática

Se requiere el balance de energía para reactores continuos:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} dT - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} = 0$$

Proceso adiabático $\dot{Q} = 0$

Analizando el segundo término de la ecuación:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p dT$$

$$\Delta \bar{C}_P = \sum_i v_i \bar{C}_{Pi} = C_{PR} + C_{PS} - 2C_{PA} = 10 + 5 - 2(14) = -13$$

$$\Delta H_R(T) = -2500 - 13(T - 298) = 1374 - 13T$$

$$\frac{\Delta H_R(T)}{a} = \frac{1374 - 13T}{2} = 687 - 6,5T$$

Como el único reactivo que ingresa es A, entonces el segundo término resulta:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T = F_{A0} C_{PA} (T - 298)$$

Reemplazando cada termino en la ecuación del balance de energía,

$$F_{A0} 14(T - 298) = F_{A0} X_A (687 - 6,5T)$$

Luego,

$$X_A = \frac{4172 - 14T}{687 - 6,5T} \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$\frac{100 \left(4,68 \times 10^{18} e^{-\frac{30500}{1,987T}} \right) 0,5 \left(1 - \frac{4172 - 14T}{687 - 6,5T} \right)^2}{5} = \frac{4172 - 14T}{687 - 6,5T}$$

Resolviendo la expresión anterior se obtienen:

$$T = 338,63 \text{ K}$$

$$X_A = 0,3756$$

Ejemplo 4.5

Una reacción homogénea en fase líquida de primer orden se lleva a cabo en un reactor CSTR. La concentración inicial del reactante es de 3 mol/m³ y el caudal $v_0 = 60 \times 10^{-6}$ m³/s. La densidad y el calor específico de la mezcla reaccionante son constante e iguales a 10³ kg/m³ y 4,19 kJ/kg K⁻¹ respectivamente. La corriente de alimentación no contiene producto y el reactor opera adiabáticamente. El calor de reacción es $-2,09 \times 10^8$ J/mol y la ecuación cinética es:

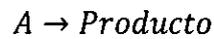
$$-r_A = 4,48 \times 10^6 e^{-\frac{62800}{RT}} C_A \text{ mol/m}^3 \text{ s}^{-1}$$

La energía de activación está en J/mol. Si la corriente de alimentación se encuentra a 298 K ¿Cuáles son las conversiones y temperaturas en estado estable en la corriente de producto?

Solución

Reactor CSTR, fase líquida

1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A$$

3.- Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{-r_A} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

$$k\tau = (1 + k\tau)X_A$$

$$X_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \tag{1}$$

$$\tau = \frac{18 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-6}} = 300 \text{ s}$$

Reemplazando en (1) se obtiene la ecuación del balance de materia

$$X_A = \frac{1,34 \times 10^9 e^{-\frac{62800}{RT}}}{1 + 1,34 \times 10^9 e^{-\frac{62800}{RT}}} \tag{2}$$

4.- Ecuación del balance de energía:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} = 0$$

Proceso adiabático $\dot{Q} = 0$

Analizando el primer término de la ecuación:

Como el único reactivo que ingresa es A, entonces el segundo término resulta:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T = F_{A0} C_{PA} (T - 298)$$

Reemplazando cada termino en la ecuación del balance de energía,

$$F_{A0} C_{PA} (T_0 - T) = F_{A0} X_A \Delta H_R$$

Como C_{PA} es el calor específico en kJ/kg K, entonces se tendrá que multiplicar por el flujo másico

$$X_A = \frac{F_{A0} C_{PA} (T_0 - T)}{F_{A0} \Delta H_R} = \frac{\rho v_0 C_{SA} (T_0 - T)}{C_{A0} v_0 \Delta H_R} \quad (3)$$

Reemplazando datos en (2)

$$X_A = \frac{10^3 (4,19) (T_0 - T) \times 1000}{3 (-2,09 \times 10^8)} = \frac{4,19 \times 10^6 (T_0 - T)}{-6,27 \times 10^8}$$

Resolviendo se obtienen:

$$X_A = \frac{T - T_0}{150} \quad (4)$$

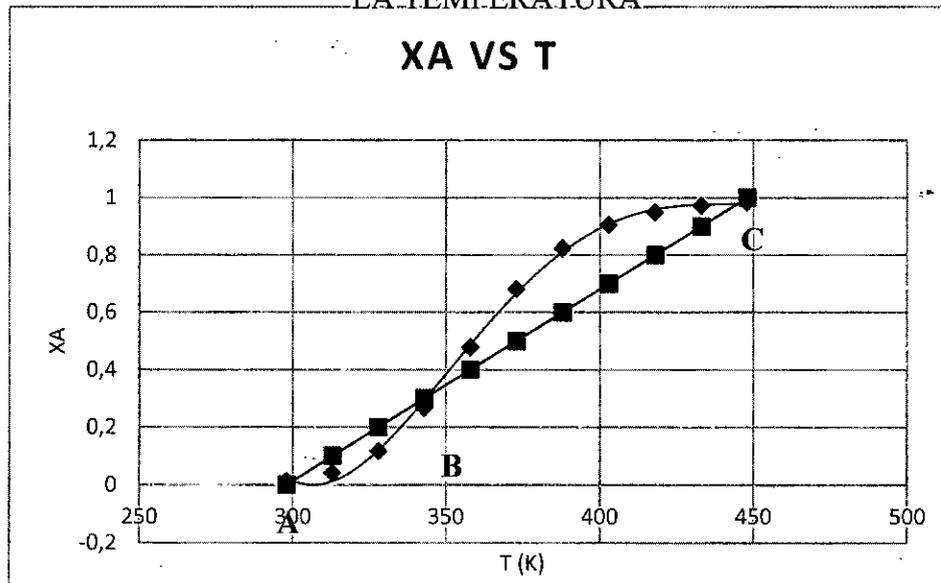
Para valores de T se obtienen conversiones X_A según las ecuaciones (2) y (4)

T	XA (BM)	XA(BE)
298	0.01297769	0
313	0.04242242	0.1
328	0.11783418	0.2
343	0.26776321	0.3
358	0.47918851	0.4
373	0.68248173	0.5
388	0.82463764	0.6
403	0.90659062	0.7
418	0.95004105	0.8
433	0.97264998	0.9
448	0.98456239	1

Graficando los datos se tiene.

FIGURA N° 4.5

GRAFICA DE LA CONVERSION (BM) Y (BE) EN FUNCION DE LA LA TEMPERATURA



Fuente: Elaboración propia

En la figura 4.5 la línea recta obedece al balance de energía (BE). se observa que los datos del balance de materia BM (ecuación 2) y de energía BE (ecuación 4) se interceptan en los puntos A, B y C. A y C son estables. A otras temperaturas no pueden existir la operación estable. Si se opera a temperaturas bajas aproximadamente 300 K, la conversión sería aproximadamente de 1,5%. En cambio, a temperaturas superiores a 345 K se obtendría mayor conversión, y a 445 K resulta una conversión alta de 98%.

Ejemplo 4.5

La siguiente reacción en fase líquida ocurre en un reactor CSTR:



El volumen del reactor es de 1 litro y la alimentación inicial consiste de $C_{A0} = 4,2$ y $C_{B0} = 21$ mol/L respectivamente a 20 °C. El caudal de alimentación es de 100 cc/min. Las capacidades caloríficas de las soluciones

independientes de la temperatura son: $C_{PA} = 42,5$ y $C_{PB} = 24$ cal/mol°C, respectivamente.

La constante cinética: $k = 2,9 \times 10^9 e^{-\frac{19500}{RT}}$ L/mol min⁻¹

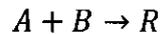
El calor de reacción es de -21 kcal/mol y se supone constante. El tanque se encuentra sumergido en un baño a 77 °C y el área de contacto de intercambio es de 250 cm². El coeficiente global de transmisión de calor U es de 0,1 cal/cm² min °C.

Determine la conversión y la temperatura en el reactor.

Solución

Reactor CSTR, fase líquida

1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - X)$$

$$\theta_B = \frac{21}{4,2} = 5$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A C_B$$

3.- Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X}{-r_A} = \frac{X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)C_{A0}(\theta_B - X_A)}$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 = \frac{4,2(100)}{1000} = 0,42 \text{ mol/min}$$

$$V = \frac{0,42X_A}{kC_{A0}(1 - X_A)C_{A0}(5 - X_A)}$$

Reemplazando los datos

$$V = \frac{0,42X_A}{51,156 \times 10^9 e^{-\frac{19500}{RT}} (1 - X_A)(5 - X_A)} \quad (1)$$

Operación no isotérmica

Se requiere el balance de energía para reactores continuos:

4.- Balance de energía

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) + \dot{Q} = 0$$

$$\dot{Q} = UA\Delta T$$

Analizando el primer término de la ecuación:

Ingresan componentes A y B, entonces:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T = F_{A0} (C_{PA} + \theta_B C_{PB}) (T_0 - T)$$

Reemplazando cada termino en la ecuación del balance de energía,

$$0,42(42,5 + 5 \cdot 24)(293 - T) + 0,42(21000)X_A + 0,1 \cdot 0,1(350 - T) = 0$$

Resolviendo,

$$-93,25T + 8820X_A + 28747,25 = 0$$

$$T = 308,281 + 94,585X_A \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$51,156 \times 10^9 e^{\frac{19500}{1,987(308,281 + 94,585X_A)}} (1 - X_A)(5 - X_A) = 0,42X_A$$

Resolviendo se obtienen:

$$X_A = 0,825$$

$$T = 386,31 \text{ K}$$

Si el proceso fuese isotérmico la conversión que se lograría sería muy pequeña, menor de 0,2%. Esta es una de las razones por las cuales generalmente se usan operaciones adiabáticas o no isotérmicas.

4.5 Reactor tubular no isotérmico

El reactor tubular se ajusta al modelo de flujo pistón, que implica que la mezcla reaccionante se desplaza de un extremo a otro sin que se produzca mezclado en la dirección del flujo ni radialmente. Para el diseño también se consideran dos casos: a) Que el reactor opere sin intercambio térmico dando lugar a un reactor adiabático, y b) Que exista intercambio térmico entre el reactor y el entorno, es decir una operación no isotérmica. Las ecuaciones de diseño son los balances de materia y energía. El balance de materia está dado por la ecuación (3.32) y para sistemas de volumen variable emplear la ecuación (3.11) y (3.12). En todos los problemas a desarrollarse solo se usará los C_p promedios o constantes en el rango de temperaturas de operación.

El balance de energía para reactor continuo es la ecuación (4.33). En el caso del reactor adiabático, usar la ecuación (4.40)

Ejemplo 4.6

La siguiente reacción en fase líquida se efectúa en un reactor tubular adiabático.



Como alimentación se dispone de una mezcla equimolar de los reactivos A y B a 450 °C y 1 atm de presión. Determine:

- El tiempo espacial para lograr una conversión de 10% de los reactivos en una operación isotérmica.
- El tiempo espacial y la temperatura si la operación es adiabática.

Se dispone de los siguientes datos:

$$\Delta H(298 K) = -30\,000 \text{ cal/mol}$$

Las capacidades caloríficas se consideran constantes en el rango de temperaturas utilizadas:

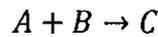
$\bar{C}_{pA} = 36,8 \text{ cal/mol K}$, $\bar{C}_{pB} = 20,2 \text{ cal/mol K}$, y $\bar{C}_{pC} = 59,5 \text{ cal/mol K}$.

$k = 10^{-7,5} e^{\frac{27500}{RT}} \text{ L/mol s}^{-1}$, $R = 1,987 \text{ cal/mol K}$.

Solución:

Reactor tubular, fase líquida, operación adiabática.

1.- El balance estequiométrico de moles



$$n_A = n_{A0}(1 - X) \quad *$$

$$n_B = n_{A0}(1 - X)$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X) \frac{T}{T_0}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = k C_A C_B = k \frac{C_{A0}^2 (1 - X)^2}{(1 + \varepsilon_A X)^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2$$

3.- Ecuación de diseño,

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{\partial X}{-r_A} = \int_0^{0,1} \frac{\partial X}{k \frac{C_{A0}^2 (1 - X)^2}{(1 + \varepsilon_A X)^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2} \quad (1)$$

a) Operación isotérmica a 450 °C

$$k = 10^{7,5} e^{\frac{27500}{1,987(723)}} = 0,153 \text{ L/mol s}^{-1}$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P}{RT} = 8,43 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Luego, reemplazando los datos en (1)

$$\tau = \frac{1}{0,153(8,43 \times 10^{-3})} \int_0^{0,1} \frac{(1 + \varepsilon_A X)^2 \partial X}{(1 - X)^2}$$

El término integral es similar al desarrollado en el ejemplo 3.10. Luego,

Reemplazando datos

$$\tau = 775,19 \left[\frac{(1 + \varepsilon_A)^2 X_A}{1 - X_A} + 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X) + \varepsilon_A^2 X_A \right]$$

Para $\varepsilon_A = \delta_A y_{A0} = 0,5(-1) = -0,5$

Para $X_A = 0,10$ se obtiene:

$$\tau = 81,76 \text{ segundos}$$

b) Operación adiabática

Del balance de energía para reactores continuos y operación adiabática:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) = 0$$

Evaluando el segundo término de la ecuación:

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_P dT$$

$$\Delta \bar{C}_P = \sum_i v_i \bar{C}_{Pi} = C_{PC} - C_{PA} - C_{PB} = 59,5 - 36,8 - 20,2 = 2,5$$

$$\Delta H_R(T) = -30000 + 2,5(T - 298) = -30745 + 2,5T$$

El primer término resulta:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T = F_{A0} (C_{PA} + C_{PB}) (723 - T) = 57 F_{A0} (723 - T)$$

Reemplazando cada termino en la ecuación del balance de energía,

$$57 F_{A0} (723 - T) = (-30745 + 2,5T) F_{A0} X_A$$

Luego,

$$T = \frac{41211 + 30745 X_A}{57 + 2,5 X_A} \quad (2)$$

La ecuación de diseño resulta

$$\tau = \frac{1}{C_{A0}} \int_0^{0,1} \frac{\partial X}{k \frac{(1 - X)^2}{(1 + \varepsilon_A X)^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^2} = \frac{1}{C_{A0} (10^{7,5}) 723^2} \int_0^{0,1} \frac{T^2 e^{\frac{27500}{1,987T}} \partial X}{\left(\frac{1 - X}{1 + \varepsilon_A X}\right)^2}$$

Reemplazando la ecuación (2) y resolviendo numéricamente la integral se obtiene:

X	T	Exp	f(x)
0	723	205798126	1.07577E+14
0.025	735.6779847	147970575	8.21516E+13
0.050	748.3282276	107661699	6.35049E+13
0.075	760.9508197	79218393.8	4.96658E+13
0.100	773.5458515	58913622.9	3.92781E+13

$$\int_0^{0,1} (fx) dX = \frac{0,025}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + f_4) = 6,6761 \times 10^{12}$$

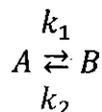
Reemplazando en la ecuación de diseño

$$\tau = \frac{1}{8,43 \times 10^{-3} (10^{7,5}) 723^2} (6,6761 \times 10^{12}) = 47,909 \text{ s}$$

$$T = 773.546 \text{ K}$$

Ejemplo 4.7

Para la reacción elemental en fase líquida, grafique la conversión en función de la temperatura y determine la temperatura adiabática de equilibrio y la conversión cuando se alimenta A puro a un reactor PFR a 300 K.



Se dispone de las entalpías estándar de formación de los componentes y las capacidades caloríficas constantes en el rango de temperaturas utilizadas:

$$\dot{H}_{f(A)}(298 \text{ K}) = -40\,000 \text{ cal/mol}$$

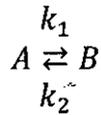
$$\dot{H}_{f(B)}(298 \text{ K}) = -60\,000 \text{ cal/mol}$$

$$\bar{C}_{PA} = 50 \text{ cal/mol K, y } \bar{C}_{PB} = 50 \text{ cal/mol K; } K_C(298 \text{ K}) = 100\,000$$

Solución:

Reactor tubular, fase líquida, operación adiabática.

1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_B = C_{A0}X$$

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 = 150(0,9) = 135 \text{ kmol/h}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 \left[C_A - \frac{C_B}{K_C} \right] = k_1 C_{A0} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{K_C} \right) X \right] \quad (1)$$

En el equilibrio, $-r_A = 0$

$$X_{Ae} = \frac{K_C}{1 + K_C} \quad (2)$$

La constante de equilibrio satisface la ecuación de Vant'Hoff

$$\Delta H_R(T) = \sum v_i \dot{H}_{f(i)} = -60 - (-40) = -20 \text{ kcal/mol}$$

Luego,

$$k_C(T) = 100\,000 e^{\frac{20000}{1,987} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right]} \quad (4)$$

Reemplazando en (2) resulta,

$$X_{A(BM)} = \frac{100\,000 e^{\frac{20000}{1,987} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right]}}{1 + 100\,000 e^{\frac{20000}{1,987} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right]}} \quad (5)$$

3.- Ecuación de del balance de energía para operación adiabática:

$$\sum_i F_{i0} \int_T^{T_0} \bar{C}_{Pi} \partial T - \frac{F_{A0} X_A}{a} \Delta H_R(T) = 0$$

Evaluando los términos resulta:

$$F_{A0} C_{PA}(T_0 - T) = F_{A0} X_A (-20\,000)$$

Luego,

$$X_{A(BE)} = \frac{50(T-300)}{20\,000} \quad (6)$$

Usando las ecuaciones (5) y (6) se elabora la siguiente tabla

TABLA N° 4.5

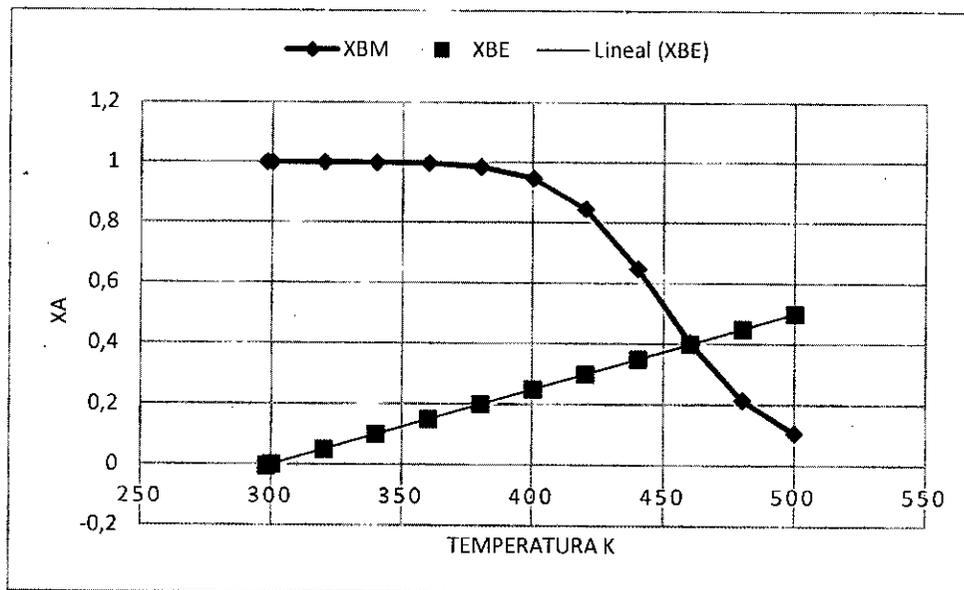
BALANCE DE MATERIA (BM) Y ENERGÍA (BE) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA PROCESO ADIABATICO

T	X(BE)	X(BM)
298	-0.005	0.99999
300	0,00	0.99998747
320	0.05	0.99989804
340	0.10	0.99935171
360	0.15	0.99665136
380	0.20	0.98557542
400	0.25	0.94784119
420	0.30	0.84574735
440	0.35	0.64846463
460	0.40	0.40556985
480	0.45	0.21517090
500	0.50	0.10594769

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 4.6

BALANCE DE MATERIA (BM) Y ENERGÍA (BE) EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA PROCESO ADIABATICO

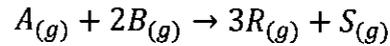


Fuente: Elaboración propia

Del gráfico se obtiene en el equilibrio: $X_A = 0,41$ y $T_e = 465$ K

Problemas Propuestos

4.1. En un reactor ideal adiabático se llevará a cabo la reacción irreversible en fase gaseosa:



Al reactor se alimenta una mezcla que contiene 10% molar de A, 30% molar de B y 60% molar de un gas Inerte a 227 °C y 10 atm de presión. Para una conversión de 80% y caudal de 1,5 L/min, calcule:

- El volumen y la temperatura de salida para un reactor *PFR*.
- El volumen y la temperatura de salida para un reactor *CSTR* de volumen constante
- El tiempo y la temperatura para un reactor *BATCH* de volumen constante

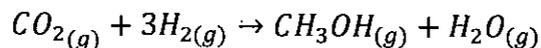
Se dispone de los siguientes datos:

$$k = 2,5 \times 10^6 x e^{-8000/T} \text{ L/mol min}^{-1}.$$

Las capacidades caloríficas se suponen constantes en el rango de temperaturas usadas. Los calores de formación a 298 K son:

Componentes	$A_{(g)}$	$B_{(g)}$	$R_{(g)}$	$S_{(g)}$	Inertes
C_p (cal/mol K)	6	8	5	9,5	10
H_f (298 K) cal/mol	-3000	-4500	-5000	-7000	

4.2. En un reactor ideal adiabático se desea llevar a cabo la reacción irreversible en fase gaseosa:



Al reactor se alimenta una mezcla que contiene 10% molar de CO_2 , 40% molar de H_2 y 50% molar de un gas Inerte a 227 °C y 10 atm de presión.

Para una conversión de 80% y caudal de 1,5 L/min, calcule:

- El volumen y la temperatura de salida para un reactor *PFR*.
- El volumen y la temperatura de salida para un reactor *CSTR* de volumen constante
- El tiempo y la temperatura para un reactor *BATCH* de volumen constante

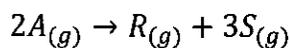
Se dispone de los siguientes datos:

$$k = 2,5 \times 10^4 x e^{-5500/T} \text{ L/mol min}^{-1}.$$

Las capacidades caloríficas de los gases se suponen constantes en el rango de temperaturas usadas y los calores de formación a 298 K son:

Componentes	CO_2	H_2	CH_3OH	H_2O	Inertes
C_p (cal/mol K)	11	6.5	4.5	7	10
H_f (298 K) cal/mol	-95000	0	-48000	-58000	

4.3. La descomposición térmica de un compuesto A en fase gaseosa es de segundo orden.



El reactor operara adiabáticamente con una alimentación que contiene una mezcla de 25% molar de componente A y 75% de inertes a 327 K y 10 atm de presión con un caudal de 0,10 L/s. Para lograr una conversión de 80% determine:

- El volumen y la temperatura de salida para un reactor CSTR de volumen constante.
- El volumen y la temperatura de salida para un reactor PFR.
- El tiempo de reacción y la temperatura para un reactor BATCH de volumen constante.

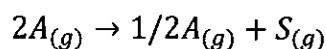
Se dispone de los siguientes datos:

$$k(327 \text{ K}) = 0,010 \text{ L/mol s}^{-1}, E_a = 10000 \text{ cal/mol}; \Delta H_R(298 \text{ K}) = -5000 \text{ cal/mol}$$

Las capacidades caloríficas de los gases se suponen constantes en el rango de temperaturas usadas:

Componentes	$A_{(g)}$	$I_{(g)}$	$R_{(g)}$	$S_{(g)}$
C_p (cal/mol K)	15	10	25	20

4.4. La descomposición térmica de un compuesto A en fase gaseosa es una reacción de segundo orden:



El reactor operara adiabáticamente con una alimentación que contiene una mezcla de 25% molar de componente A y 75% molar de inertes a 227 °C y 2 atm de presión, con un caudal de 0,5 L/min. Para lograr una conversión de 80%, determine:

- a) El volumen y temperatura de salida para un reactor *CSTR*.
- b) El volumen y temperatura de salida para un reactor *PFR*.

Se dispone de los siguientes datos:

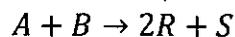
$$k = 2,5 \times 10^2 e^{-8500/RT} \text{ L/mol min}^{-1}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}, \Delta H_R(298K) = -17500 \text{ cal/mol}$$

Las capacidades caloríficas de los gases se suponen constantes para el rango de temperaturas utilizadas:

Componentes	A	I	R	S
C_p (cal/mol K)	5	3	6	3

4.5. La siguiente reacción ocurre en fase gaseosa:



La cinética de reacción es $-r_A = kC_A C_B \text{ mol/L min}^{-1}$

Como alimentación se dispone de una mezcla equimolar de los reactivos A y B a 327 °C y 1 atm de presión. Para la conversión de 60% determine:

- a) El tiempo espacial cuando se opera con un reactor *CSTR* adiabático.
- a) El tiempo espacial cuando se opera con un reactor *PFR* adiabático.

Datos: $k = 10^{7,5} e^{-27500/RT} \text{ L/mol s}^{-1}$; $R = 1,987 \text{ cal/mol}$, y

$$\Delta H_R(298K) = -30000 \text{ cal/mol}$$

Las capacidades caloríficas se suponen constantes:

Componentes	A	B	R	S
C_p (cal/mol K)	36,5	20,2	28,5	25

Capítulo V

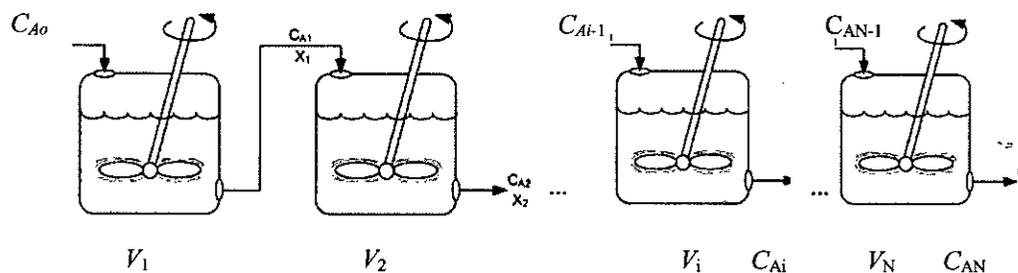
COMBINACIÓN DE REACTORES MÚLTIPLES Y DE RECIRCULACION

5.1 Reactores CSTR en serie

Debido a las características del reactor de flujo de mezcla completa, la velocidad de reacción es baja. Esto implica que se obtiene baja conversión de los reactantes o se necesita un gran volumen para alcanzar conversiones altas. Una posible solución para lograr conversiones altas es operar con una batería de reactores CSTR instalados en serie con un menor volumen de reactor cada uno de ellos^{18,19}.

FIGURA N° 5.1

ESQUEMA DE REACTORES CSTR INSTALADOS EN SERIE



Fuente: Elaboración propia

Realizando el balance de materia en el reactor i-esimo, tomando como base el caudal de alimentación del componente A del primer reactor.

$$\frac{V_i}{F_{A0}} = \frac{X_{Ai} - X_{Ai-1}}{-r_A} \quad (5.1)$$

Para el tanque enésimo,

$$\frac{V_N}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^N \frac{X_{Ai} - X_{Ai-1}}{-r_A} = \frac{X_{AN} - X_{AN-1}}{-r_A} \quad (5.2)$$

De donde,

$$X_{AN} = X_{AN-1} + \frac{V_N}{F_{A0}} (-r_A) \quad (5.3)$$

La expresión (5.3) indica que la conversión que sale del último tanque de la batería es igual a la conversión que ingresa más el incremento de conversión en el reactor. Para una batería de tanques, la conversión total alcanzada será igual a la conversión inicial más la suma de los incrementos de conversión obtenidos en los sucesivos tanques.

$$X_{AN} = X_{Ao} + \frac{1}{F_{Ao}} \sum_1^N V_N (-r_A) \quad (5.4)$$

Se demuestra que a medida $N \rightarrow \infty$ manteniendo el volumen total constante, la batería de reactores CSTR se comporta como un reactor de flujo pistón. Luego, de (5.3)

$$\frac{\Delta X_{AN}}{(-r_A)} = \frac{V_N}{F_{Ao}}$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{F_{Ao}} \sum_1^N V_N \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\sum_1^N \frac{\Delta X_{AN}}{(-r_A)} \right) = \int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{dX}{-r_A}$$

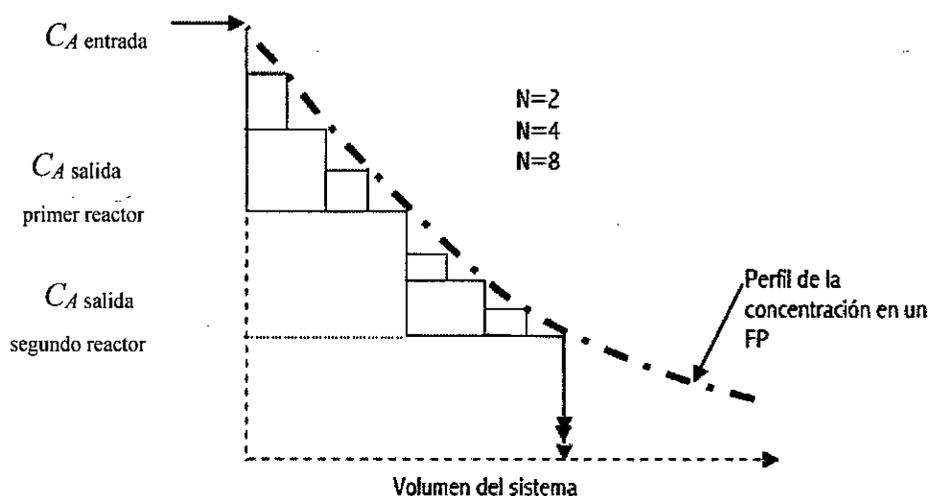
$$\frac{V_T}{F_{Ao}} = \int_{X_{Ao}}^{X_A} \frac{dX}{-r_A} \quad (5.5)$$

Donde V_T es el volumen total del sistema de reactores CSTR. La ecuación (5.5) corresponde a un reactor PFR. Por consiguiente, se concluye que el comportamiento de una batería de reactores CSTR es intermedio entre el comportamiento de un reactor CSTR de volumen V_T y el de flujo pistón. Esta es la razón por la que una batería de reactores CSTR montada en serie es usada a menudo en vez de un solo reactor CSTR el cual tendría un volumen excesivamente grande que resulta impráctica. En general, mediante una batería de reactores CSTR se simula el comportamiento de un reactor de flujo pistón. Asimismo, permite operar en condiciones distintas en cada tanque. Esto es incrementando la temperatura tanque a tanque. Sin embargo, una batería de reactores son sistemas de reacción muy costosas, tanto en la inversión como el mantenimiento.



FIGURA N° 5.2

PERFIL DE CONCENTRACIONES EN UNA BATERIA DE REACTORES CSTR



Fuente: Elaboración propia

5.2 Métodos de cálculo en reactores CSTR en serie.

El conjunto de expresiones que describen la conversión a la salida de una batería de tanques CSTR a menudo no puede resolverse analíticamente, por lo que se recurre a métodos gráficos o numéricos. Una excepción resulta reacciones de primer y segundo orden.

Método analítico

Reacciones de primer orden:



Ecuación cinética: $-r_A = kC_A$

Balance de materia: $F_{A0} - F_A + r_A V = 0$

$$C_{A0} - C_A - k\tau C_A = 0$$

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

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

(5.6)

Para el primer reactor:

$$C_{A1} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k\tau_1)}$$

Segundo reactor:

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{(1 + k\tau_2)} = \frac{C_{Ao}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

Generalizando para una batería de tanques CSTR:

$$C_{AN} = \frac{C_{AN-1}}{(1+k\tau_N)} = \frac{C_{Ao}}{(1+k\tau_1)(1+k\tau_2)\dots(1+k\tau_{N-1})\dots(1+k\tau_N)} \quad (5.7)$$

Si todos los tanques son del mismo tamaño, es decir: $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_N = \tau$

$$C_{AN} = \frac{C_{AN-1}}{(1+k\tau_N)} = \frac{C_{Ao}}{(1+k\tau)^N} \quad (5.8)$$

Para hallar el tamaño de cada tanque, conociendo el número de tanques y la conversión de salida,

$$\tau = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (5.9)$$

Tamaño total de la batería,

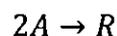
$$\tau_{total} = \tau N = \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] \quad (5.10)$$

En el límite cuando $N \rightarrow \infty$, se comporta como el de flujo pistón. Luego,

$$(\tau_{total})_{fp} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_{Ao}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{Ao}}{C_A} \right) \quad (5.11)$$

Se puede comparar el funcionamiento de N reactores CSTR en serie con un reactor de flujo pistón.

Reacciones de segundo orden



Ecuación cinética: $-r_A = kC_A^2$

Balance de materia: $F_{Ao} - F_A + r_A V = 0$

$$C_{Ao} - C_A - k\tau C_A^2 = 0$$

$$k\tau C_A^2 + C_A - C_{Ao} = 0 \quad (5.12)$$

Es una ecuación cuadrática cuya solución es,

$$C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{Ao}}}{2k\tau} \quad (5.13)$$

Para el primer reactor:

$$C_{A1} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_1 C_{A0}}}{2k\tau_1} \quad (5.14)$$

Segundo reactor:

$$C_{A2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_2 C_{A1}}}{2k\tau_2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_2 \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_1 C_{A0}}}{2k\tau_1} \right)}}{2k\tau_2} \quad (5.15)$$

Para reactores del mismo tamaño: es decir: $\tau_1 = \tau_2 = \tau$

$$C_{A2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau} \right)}}{2k\tau_2} = \frac{1}{4k\tau} \left[-2 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}} \right] \quad (5.16)$$

Se puede generalizar para una batería de tanques CSTR, pero es preferible usar la ecuación (5.15) para cada tanque sucesivamente.

En el límite cuando $N \rightarrow \infty$, la batería de reactores se comporta como el de flujo pistón. Donde,

$$(\tau_{total})_{fp} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{k} \left[\left(\frac{C_{A0}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) \quad (5.17)$$

Se puede comparar el funcionamiento de N reactores CSTR en serie con un reactor de flujo pistón.

$$\tau = - \int \frac{dC_A}{-r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{kC_A^2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right)$$

Luego,

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = 1 + k\tau_{fp} C_{A0} \quad (5.18)$$

Para otras ecuaciones cinéticas son preferibles los métodos gráficos o numéricos.

Método gráfico

Realizando el balance de materia para un reactor CSTR, la velocidad de reacción resulta,

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

$$C_{A0} - C_A + r_A \tau = 0$$

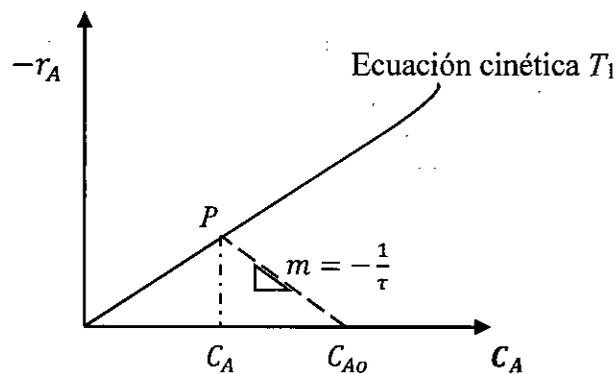
$$-r_A = \frac{1}{\tau} (C_{A0} - C_A) \quad (5.19)$$

$$y = mX$$

La ecuación tiene la forma de una recta. Representando gráficamente,

FIGURA N° 5.3

BALANCE DE MASA Y LA ECUACION CINETICA PARA UN REACTOR CSTR



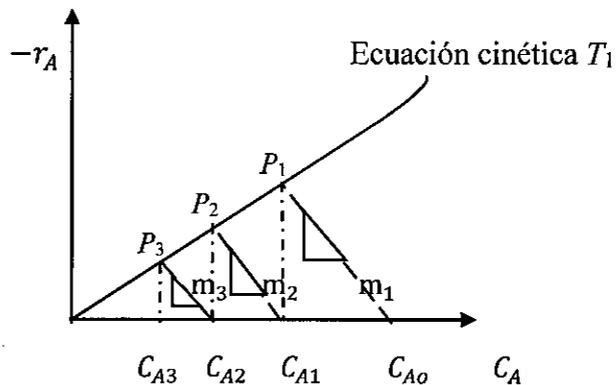
Fuente: Elaboración propia

En el punto P se cumple simultáneamente la ecuación cinética y el balance de materia. De este modo resulta sencillo encontrar la concentración a la salida del reactor C_A , conociendo la concentración de entrada C_{A0} y el tiempo espacial τ .

El método, es extensible para una batería de reactores CSTR conectados en serie. Simplemente trazando nuevas rectas de operación con pendientes τ_i a partir de la concentración de salida del reactor anterior, como se observa en la figura siguiente para una batería de 03 tanques.

FIGURA N° 5.4

BALANCE DE MASA Y LA ECUACION CINETICA PARA UNA BATERIA DE REACTORES CSTR DE DISTINTOS TAMAÑOS

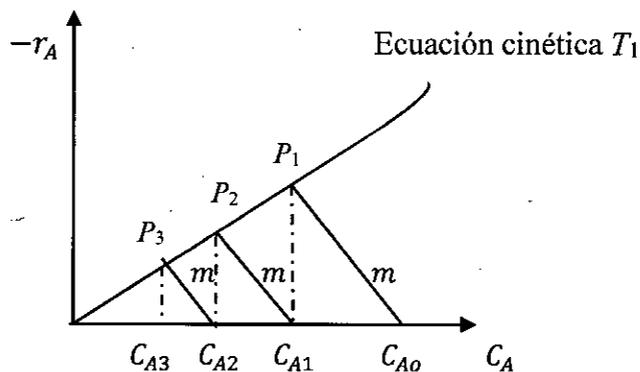


Fuente: Elaboración propia

Si todos los tanques son del mismo tamaño, entonces las rectas tienen la misma pendiente (ver figura N° 5.5). En estos sistemas, si se conoce la conversión a la salida y el número de tanques, el cálculo del tamaño de cada tanque se realiza mediante tanteos gráficos. Se trazan rectas paralelas tantas veces sea según el número de tanques, a partir de la concentración inicial hasta que coincida con la concentración final deseada.

FIGURA N° 5.5

BALANCE DE MASA Y LA ECUACION CINETICA PARA UNA BATERIA DE REACTORES CSTR DE TAMAÑOS IGUALES



Fuente: Elaboración propia

Si cada tanque opera a temperaturas distintas, entonces se debe graficar una curva cinética para cada temperatura.

Método de Eldridge y Piret ¹⁷

En 1950, Eldridge y Piret⁹ desarrollaron un método que permite calcular el número de tanques del mismo tamaño en una batería de reactores conectados en serie, cuando la cinética de reacción es compleja. El método se basa en el balance de materia.

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

Para la batería de tanques: $C_{AN-1} - C_{AN} = -r_A \tau$

Reordenando,

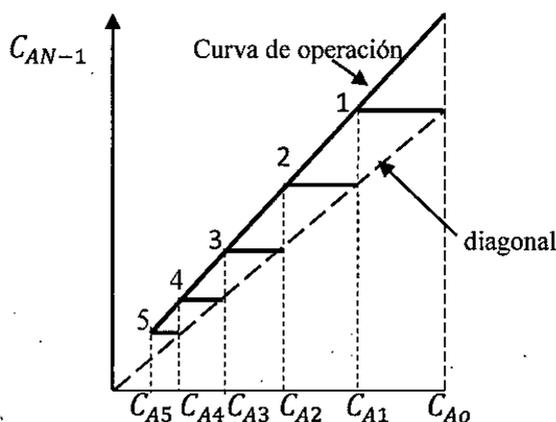
$$C_{AN-1} = C_{AN} + \tau(-r_A) \tag{5.20}$$

$$y = mX + a$$

La ecuación (5.20) es una recta que corresponde a la curva de operación que se obtiene evaluando C_{AN-1} en la entrada y la salida de la batería de reactores.

FIGURA N° 5.6

ESQUEMA DEL BALANCE DE MASA PARA UNA BATERIA DE REACTORES CSTR EN SERIE, MÉTODO DE ELDRIDGE Y PIRET



[Handwritten signature]

Fuente: Elaboración propia

En la gráfica se observa que de la intersección entre la diagonal (línea delgada) y la curva de operación se obtiene 05 reactores CSTR.

Ejemplo 5.1

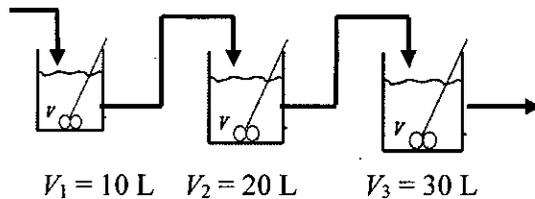
Una compañía desea instalar una batería de reactores CSTR conectados en serie para una reacción de descomposición según: $A \rightarrow R$

La cinética de reacción es de primer orden con una constante $k = 0,5 \text{ s}^{-1}$. La alimentación será de $0,3 \text{ mol/L}$ y el caudal de 5 L/s . Determine:

- la conversión de salida para una batería de 03 tanques de 10, 20 y 30 litros respectivamente.
- El tamaño de cada tanque para lograr la misma conversión calculada en (a) operando con 03 tanques del mismo tamaño.
- Si en vez de una batería de tanques se operara con un reactor *PFR* ¿Cuál será el volumen del reactor para lograr la misma conversión de salida calculada en (a)?

Solución

Fase líquida, isotérmica



- El balance de materia para una batería de reactores CSTR conectados en serie está dada por la ecuación (5.7) para reacciones de primer orden.

$$C_{AN} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2) \dots (1 + k\tau_{N-1}) \dots (1 + k\tau_N)}$$

Luego, para 03 tanques con $v_o = 5 \text{ L/s}$:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v_o} = \frac{10}{5} = 2$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{v_o} = \frac{20}{5} = 4$$

$$\tau_3 = \frac{V_3}{v_o} = \frac{30}{5} = 6$$

Reemplazando los datos en la ecuación se obtiene,

$$C_{A3} = \frac{0,3}{(1+0,5(2))(1+0,5(4))(1+0,5(6))} = \frac{0,3}{2(3)4} = 0,0125 \text{ mol/L}$$

La conversión de salida resulta,

$$X_A = 1 - \frac{C_{A3}}{C_{A0}} = 1 - \frac{0,0125}{0,30} = 0,9583$$

b) Si todos los reactores son del mismo tamaño, entonces de la ecuación (5,9)

$$\tau = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{C_{A0}}{C_{AN}} \right)^{1/N} - 1 \right] = \frac{1}{0,5} \left[\left(\frac{0,3}{0,0125} \right)^{1/3} - 1 \right] = 3,7629$$

Luego, el tamaño de cada reactor será:

$$V = 3,7629(5) = 18,814 \text{ litros}$$

c) Para un reactor PFR

Usando la ecuación (5,11)

$$(\tau_{total})_{PFR} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) = \frac{1}{0,5} \ln \left(\frac{0,3}{0,0125} \right) = 6,356$$

Luego, el volumen del reactor será:

$$V = 3,7629(5) = 31,78 \text{ litros}$$

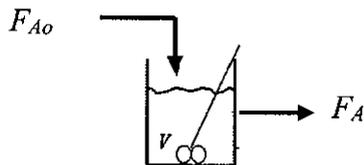
Ejemplo 5.2

En un reactor de mezcla completa se convierte en producto el 90% del reactante A mediante una reacción de segundo orden. Se pretende instalar un segundo reactor similar conectado a este en serie.

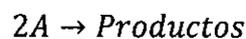
- Tratando la misma cantidad de sustancia que la considerada inicialmente ¿Cuál será la conversión de salida?
- Si se instala un tercer reactor similar a las anteriores ¿Cuál será la conversión de salida de la batería de tanques?

Solución

Fase líquida, isotérmica



1.- Ecuación estequiométrica:



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

2.- Ecuación cinética:

$$-r_A = kC_A^2$$

3.- Ecuación de diseño, usando la ecuación (5.12)

$$k\tau C_A^2 + C_A - C_{A0} = 0$$

Cuya solución es,

$$C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau}$$

Para un solo reactor

$$C_{A1} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau_1 C_{A0}}}{2k\tau_1}$$

$$C_{A0}(1 - X_{A1}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau}$$

Sea $y = k\tau C_{A0}$

Entonces,

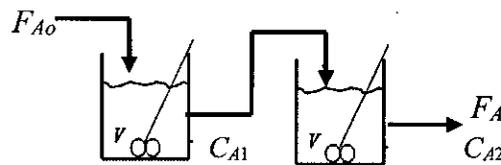
$$(1 - X_{A1})2y = -1 + \sqrt{1 + 4y}$$

Reemplazando datos,

$$0,2y + 1 = \sqrt{1 + 4y}$$

Resolviendo: $y = 90$

a) Al instalar un segundo reactor similar



Primer reactor:

$$C_{A1} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau}$$

Segundo reactor:

$$C_{A2} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A1}}}{2k\tau} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau} \right)}}{2k\tau}$$

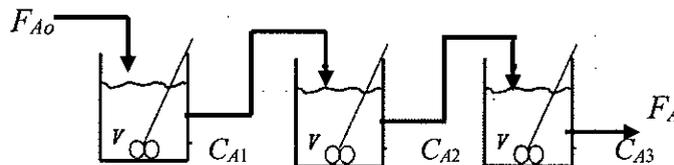
$$(1 - X_{A2})2k\tau C_{A0} = -1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}$$

Para $y = k\tau C_{A0} = 90$

$$(1 - X_{A2})180 = -1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4(90)}}$$

Resolviendo: $X_{A2} = 0,9718$

b) Al instalar un tercer reactor similar



Tercer reactor:

$$C_{A3} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A2}}}{2k\tau}$$

$$(1 - X_{A3}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A2}}}{2k\tau C_{A0}}$$

Como $C_{A2} = C_{A0}(1 - X_{A2}) = 0,0282C_{A0}$

$$(1 - X_{A3}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4(0,0282)90}}{180} = 0,013$$

Luego,

$$X_{A3} = 0,997$$

Ejemplo 5.3

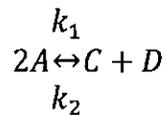
La reacción $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$ se realiza en una batería de reactores CSTR con un caudal de 5000 L/h. La concentración inicial es $C_{A0} = 25$ mol/L, y la constante de velocidad directa $k_1 = 0,5$ L/mol h⁻¹. La constante de equilibrio termodinámico $K_c = 16$, y se desea obtener una conversión de 80% del equilibrio.

- a) Que tamaño de tanque CSTR se requerirá si se usa un solo reactor
 b) Si se dispone de varios tanques cuya capacidad es la décima parte de la calculada en (a) ¿Cuántos de estos tanques han de montarse en serie?

Solución

Reacción en fase líquida, isotérmica

1.- Ecuación estequiométrica:



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_C = C_D = \frac{C_{A0}X}{2}$$

2.- Ecuación cinética:

$$-r_A = k_1 C_A^2 - k_2 C_C C_D$$

En el equilibrio: $-r_A = 0$

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C C_D}{C_A^2} = 16 = \frac{X^2}{4(1-X)^2}$$

Resolviendo: $X_e = 8/9$

$$X_A = 0,8 \left(\frac{8}{9}\right) = 0,711$$

$$C_A = 25(1 - 0,711) = 7,225 \text{ mol/L}$$

$$C_C = C_D = \frac{25(0,711)}{2} = 8,8875 \text{ mol/L}$$

La ecuación cinética se puede expresar como,

$$-r_A = k_1 \left[C_A^2 - \frac{C_C C_D}{K_c} \right] = k_1 \left[C_A^2 - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{4(16)} \right]$$

Para $X_A = 0$, $C_A = 25$, $C_C = C_D = 0$, $-r_A = 312,5$

Luego se elabora la siguiente tabla y se grafica

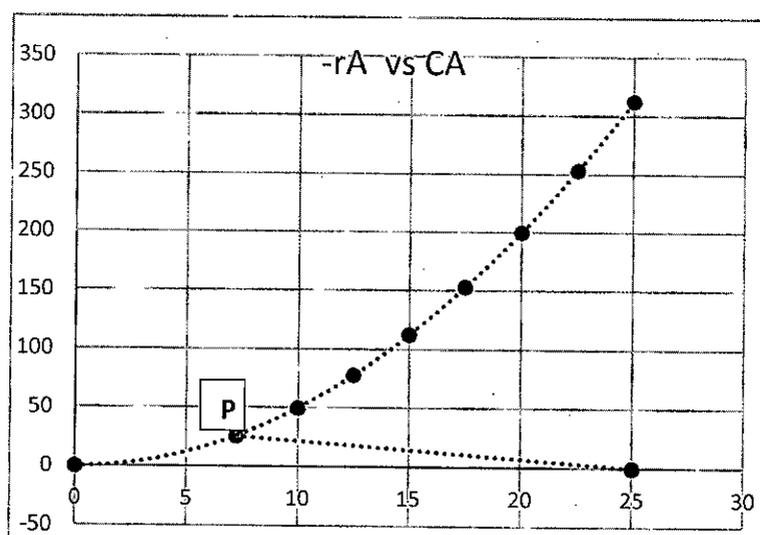
TABLA N° 5.1
CONVERSION Y VELOCIDAD DE REACCION

X_A	C_A	$C_C = C_D$	$-r_A$
0	25,00	0	312,50
0,10	22,50	1,25	253,10
0,20	20,00	2,50	200,00
0,30	17,50	3,75	153,06
0,40	15,00	5,00	112,42
0,50	12,50	6,25	78,05
0,60	10,00	7,50	49,9
0,71	7,22	8,89	25,96

Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 5.7

**ESQUEMA DEL BALANCE DE MASA Y ECUACION CINETICA
 PARA UN REACTOR CSTR**



Fuente: Elaboración propia

Se calcula la pendiente de la recta que une el punto P con la Concentración inicial (ver figura N° 5.7)

$$m = -\frac{1}{\tau} = \frac{25,961-0}{7,225-25} = -1,46$$

$$\text{Luego, } \tau = 0,68468 = \frac{V}{v_0}$$

$$V = 0,68468(5000) = 3423,4 \text{ Litros}$$

b) Para tanques cuya capacidad es la décima parte

$$V = 342,3 \text{ Litros ; } \tau = 0,068468$$

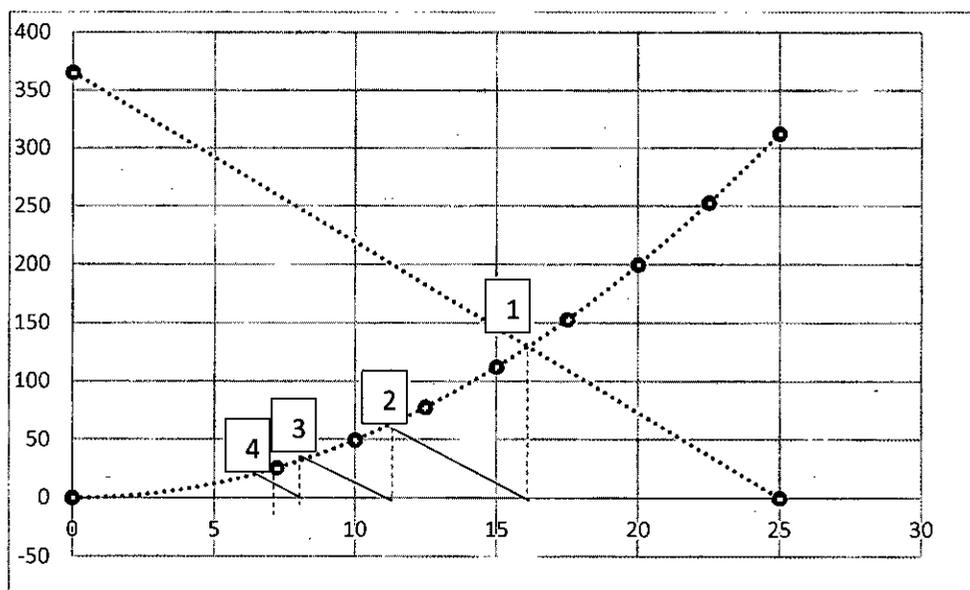
Como la pendiente es una recta, entonces para una batería de reactores de tamaños iguales, la primera recta une la C_{A0} con el punto que intercepta el eje de ordenadas.

$$y = a + mX; \quad y = a - \frac{X}{\tau}$$

$$\text{Para } X = 25, y = 0 \text{ se obtiene: } a = \frac{X}{\tau} = \frac{25}{0,068468} = 365,17$$

FIGURA N° 5.8

BALANCE DE MASA Y ECUACION CINETICA PARA UNA BATERIA DE REACTORES CSTR EN SERIE



Fuente: Elaboración propia

Se traza la recta que une el punto de intercepto 365,17 con la C_{A0} y se determina el punto P_1 (ver figura N° 5.8). Luego se proyectan para hallar la concentración de salida del primer tanque C_{A1} . Seguidamente se trazan paralelas hasta obtener una concentración de salida igual o menor a 7,225 mol/L. Para el caso del problema resultan 4 reactores.

Usando el método de Eldridge and Piret

Primero, se traza la diagonal en el diagrama C_{AN-1} vs C_{AN} para $C_{A0} = 25$ mol/L

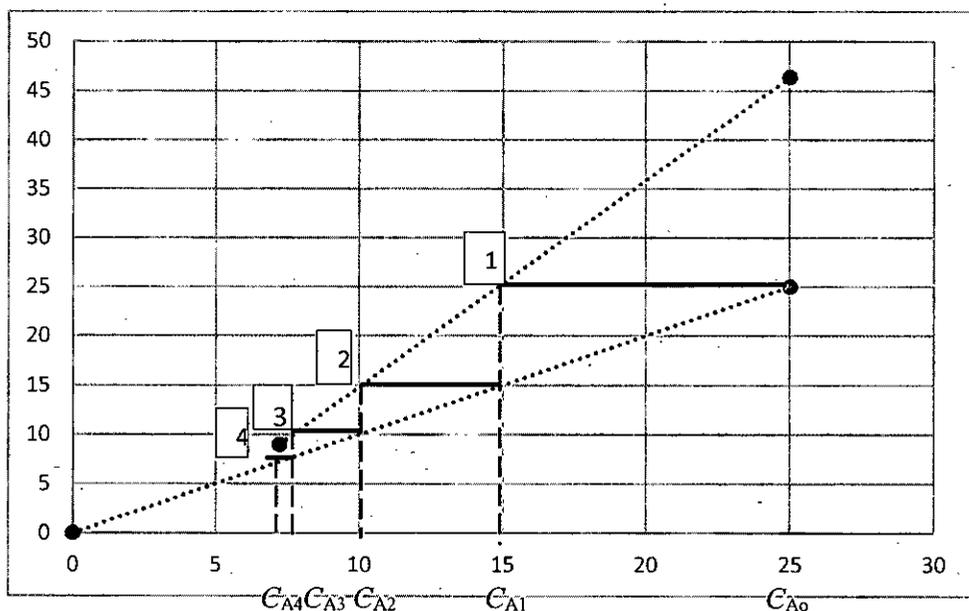
Seguidamente, se evalúa C_{AN-1} tanto en la entrada como en la salida. Con estos datos se traza la curva de operación.

$$\text{Entrada: } C_{AN-1} = 25 + 0,06846(312,5) = 46,4 \text{ mol/L}$$

$$\text{Salida: } C_{AN-1} = 7,225 + 0,06846(25,961) = 9 \text{ mol/L}$$

FIGURA N° 5.9

CURVA DE OPERACIÓN Y LA DIAGONAL PARA UNA BATERIA DE REACTORES CSTR EN SERIE



Fuente: Elaboración propia

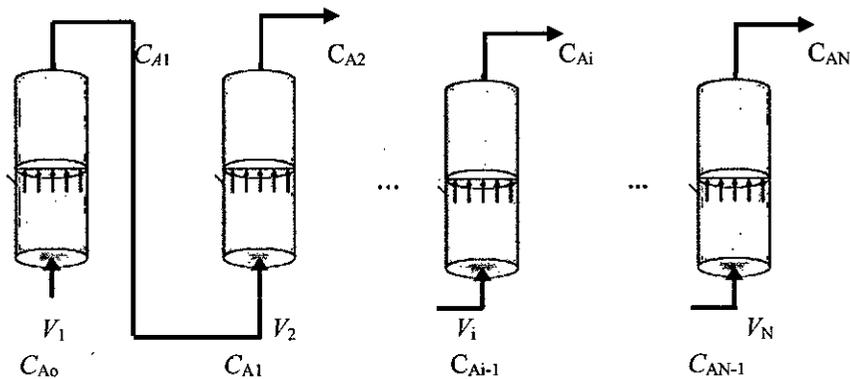
Luego, se trazan rectas horizontales hasta que intercepta a la curva de operación y se proyecta la concentración de salida. Se continúa el procedimiento hasta alcanzar la concentración de salida o inferior a esta, determinando de este modo el número de reactores montados en serie. Para el caso se requiere 04 tanques CSTR.

5.3 Reactores PFR en serie

Considerando N reactores tubulares montados en serie, tal como se observa en la figura siguiente.

FIGURA N° 5.10

ESQUEMA DE REACTORES PFR INSTALADOS EN SERIE



Fuente: Elaboración propia

Tomando como base el caudal de alimentación del componente A del primer reactor, el balance de materia en el reactor i-esimo resulta,

$$\frac{V_i}{F_{A0}} = \int_{X_{Ai-1}}^{X_{Ai}} \frac{dX_{Ai}}{-r_A} \quad (5.21)$$

Para la batería de reactores

$$\frac{V_t}{F_{A0}} = \sum_{i=1}^N \frac{V_i}{F_{A0}} = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_N}{F_{A0}} \quad (5.22)$$

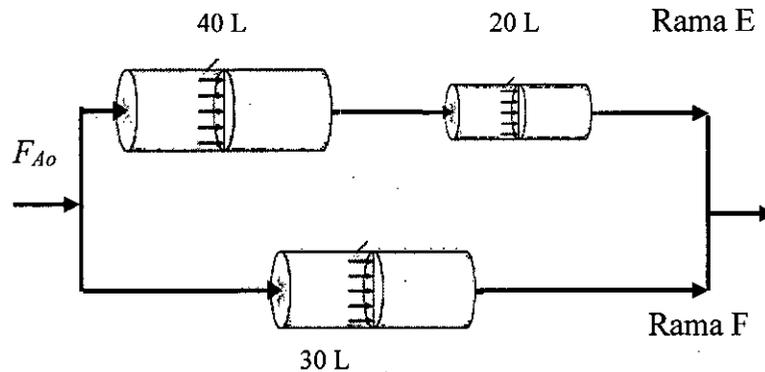
$$\frac{V_t}{F_{A0}} = \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A} + \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} + \dots + \int_{X_{AN-1}}^{X_{AN}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5.23)$$

Por consiguiente, los N reactores PFR conectados en serie dan la misma conversión que un solo reactor PFR de volumen V_t . Es decir:

$$\frac{V_t}{F_{Ao}} = \int_0^{0,2} \frac{dX_A}{-r_A} + \int_{0,2}^{0,4} \frac{dX_A}{-r_A} + \int_{0,4}^{0,6} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{0,6} \frac{dX_A}{-r_A}$$

Ejemplo 5.5

El siguiente sistema de reactores PFR consta de 02 ramales conectados en paralelo. En la rama E hay dos reactores montados en serie de volúmenes 40 y 20 litros respectivamente. En la rama F existen un solo reactor de 30 litros. ¿Qué fracción de alimentación debe pasar por la rama E?



Solución

La rama E contiene 02 reactores PFR montados en serie, luego, se puede considerar como un solo reactor de 60 litros de volumen.

Ahora bien, para reactores en paralelo el valor de V/F_{Ao} ha de ser idéntico en cada una de las ramas para que la conversión sea la misma. Por consiguiente, se cumple:

$$\left(\frac{V}{F_{Ao}}\right)_E = \left(\frac{V}{F_{Ao}}\right)_F$$

Luego,

$$\frac{(F_{Ao})_E}{(F_{Ao})_F} = \frac{V_E}{V_F} = \frac{60}{30} = 2$$

En consecuencia, por la rama E han de ingresar $2/3$ de la alimentación.

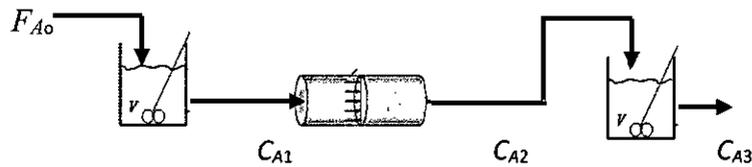
Generalizando, sea α la fracción de alimentación que ingresa por el ramal E, entonces:

$$\alpha = \frac{\text{volumen de ramal E}}{\text{Volumen total}} = \frac{40 + 20}{40 + 20 + 30} = \frac{60}{90} = 2/3$$

5.4 Reactores combinados en serie - paralelo

5.4.1 Reactores combinados en serie

Es común conectar reactores en serie de modo tal que el flujo de salida de un reactor sea la alimentación del otro. Por ejemplo: Sea el sistema que se muestra en la figura siguiente,



Se utilizan las ecuaciones de diseño según corresponda a cada reactor y se resuelve independientemente. Así:

Primer reactor: CSTR

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}$$

Segundo reactor: PFR

$$\frac{V_2}{F_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{\partial X_A}{-r_A}$$

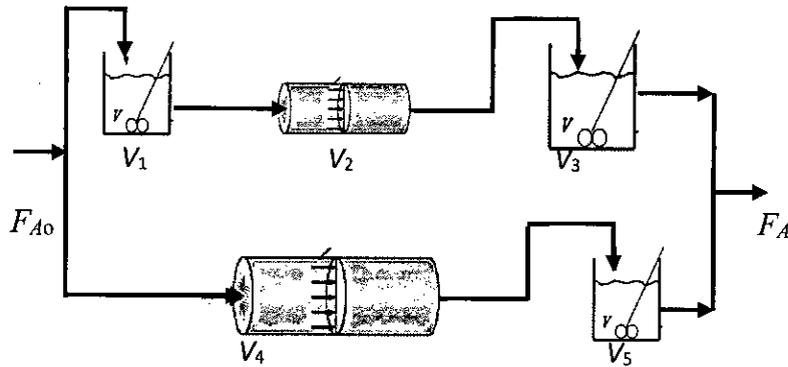
Tercer reactor: CSTR

$$\frac{V_3}{F_{A0}} = \frac{X_{A3} - X_{A2}}{-r_A}$$

5.4.2 Instalaciones en serie – paralelo

Es común encontrar instalaciones de reactores en serie y paralelo. Por ejemplo, la instalación siguiente que consta de tres reactores en serie en el primer ramal y dos en el segundo ramal. La fracción de alimentación que pasa por el ramal superior será α :

$$\alpha = \frac{\text{Volumen total del ramal}}{\text{Volumen total de la batería}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5}$$



Por el ramal inferior pasara $(1 - \alpha)$ de alimentacion. Asimismo, la conversión a la salida será máxima, cuando los τ por las ramas paralelas sean iguales.

Ejemplo 5.6

Se desea instalar reactores PFR y CSTR en serie para obtener conversiones de salida de 20% en el primer reactor, 50% en el segundo y 80% en el tercero. La alimentación $F_{A0} = 2 \text{ mol/s}$. A partir de los siguientes datos de conversión y velocidad de reacción dadas en la tabla N° 3.2, pagina 136, Determine el esquema que proporcionaría el menor volumen total.

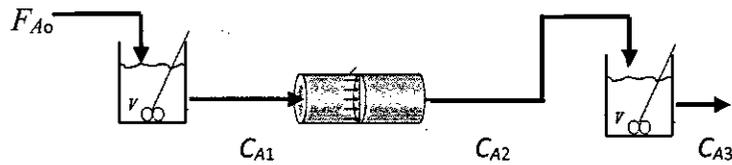
Datos de la tabla N° 3.2

C_A (mol/L)	X_A	$1/-r_A$ (L/mol s)
0,150	0,00	188,7
0,135	0,10	192,3
0,120	0,20	200,0
0,105	0,30	222,2
0,090	0,40	250,0
0,075	0,50	303,0
0,060	0,60	400,0
0,045	0,70	555,5
0,030	0,80	800,0

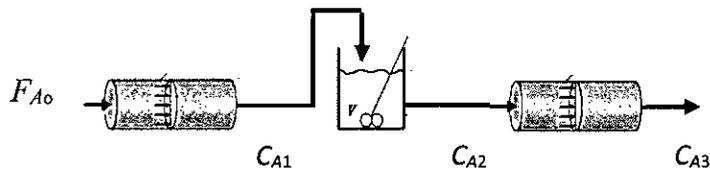
Solución

Se plantean diversos esquemas:

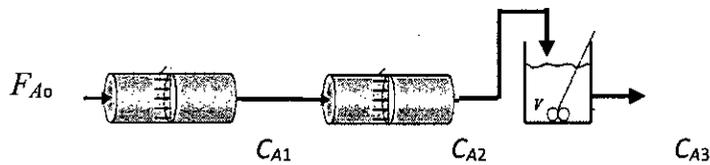
Esquema (a)



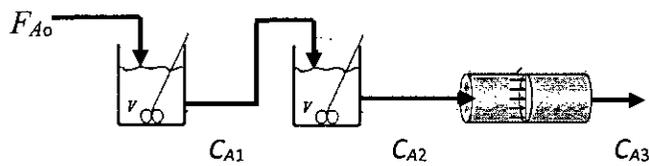
Esquema (b)



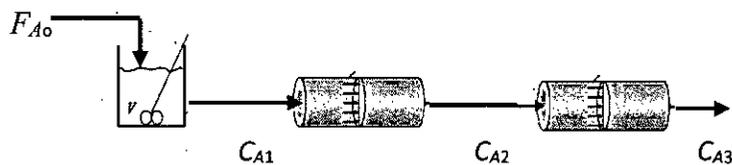
Esquema (c)



Esquema (d)



Esquema (e)



Esquema (a)

Primer reactor: CSTR

$$\frac{V_1}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = 0,2(200) = 40$$

Handwritten signature

$$V_1 = 2(40) = 80 \text{ litros}$$

Segundo reactor: PFR

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \int_{0,2}^{0,5} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \frac{3h}{8} [f_0 + 3f_1 + 3f_2 + f_3]$$

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{3(0,1)}{8} [200 + 3(222) + 3(250) + 303] = 71,9625$$

$$V_2 = 2(71,9625) = 143,925 \text{ litros}$$

Tercer reactor: CSTR

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \frac{X_{A3} - X_{A2}}{-r_A} = (0,8 - 0,5)800 = 240$$

$$V_3 = 2(240) = 480 \text{ litros}$$

$$V_{total} = 80 + 143,925 + 480 = 703,925 \text{ litros}$$

Esquema (b)

Primer reactor: PFR

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \int_0^{0,2} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_1 + f_2]$$

$$\frac{V_1}{F_{Ao}} = \frac{(0,1)}{3} [189 + 4(192) + 200] = 38,567$$

$$V_1 = 2(38,567) = 77,134 \text{ litros}$$

Segundo reactor: CSTR

$$\frac{V_2}{F_{Ao}} = \frac{X_{A2} - X_{A1}}{-r_A} = (0,5 - 0,2)303 = 90,9$$

$$V_2 = 2(90,9) = 181,8 \text{ litros}$$

Tercer reactor: PFR

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \int_{0,5}^{0,8} \frac{\partial X_A}{-r_A} = \frac{3h}{8} [f_0 + 3f_1 + 3f_2 + f_3]$$

$$\frac{V_3}{F_{Ao}} = \frac{3(0,1)}{8} [303 + 3(400) + 3(556) + 800] = 148,9125$$

$$V_3 = 2(148,9125) = 297,825 \text{ litros}$$

$$V_{total} = 556,76 \text{ litros}$$

Esquema (c)

Primer reactor: PFR; $V_1 = 77,134$ litros

Segundo reactor: PFR; $V_2 = 143,925$ litros

Tercer reactor: CSTR; $V_3 = 480$ litros

$$V_{total} = 701,059 \text{ litros}$$

Esquema (d)

Primer reactor: CSTR; $V_1 = 80$ litros

Segundo reactor: CSTR; $V_2 = 181,8$ litros

Tercer reactor: PFR; $V_3 = 297,8$ litros

$$V_{total} = 559,625 \text{ litros}$$

Esquema (e)

Primer reactor: CSTR; $V_1 = 80$ litros

Segundo reactor: PFR; $V_2 = 143,925$ litros

Tercer reactor: PFR; $V_3 = 297,8$ litros

$$V_{total} = 521,725 \text{ litros}$$

Para una reacción cuya curva $1/-r_A$ vs C_A crece de modo continuo, los reactores deberán instalarse en serie, siendo la disposición más adecuada. El mejor esquema será (e): CSTR seguido de reactores PFR

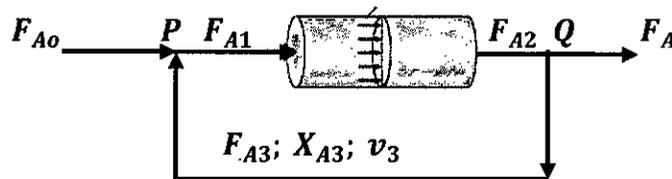


5.5 Reactor PFR con recirculación

Se usa en reacciones auto catalíticas o cuando es necesario mantener una operación casi isotérmica de reactor o promover cierta selectividad.

FIGURA N° 5.11

ESQUEMA DE UN REACTOR PFR CON RECIRCULACION



Fuente: Elaboración propia

relación de recirculación R

$$R = \frac{\text{caudal de fluido que retorna al reactor}}{\text{caudal que sale del sistema}}$$

$$R = \frac{v_3}{v_f} = \frac{F_{A3}}{F_{Af}} \quad (5.24)$$

En el punto de mezclado (P)

$$F_{A1} = F_{A0} + F_{A3} \quad (5.25)$$

$$v_1 = v_o + v_3 \quad (5.26)$$

$$F_{A1} = F_{A0} + RF_{Af} \quad (5.27)$$

En el punto de separación (Q)

$$v_2 = v_3 + v_f \quad (5.28)$$

La conversión a la salida es:

$$X_{A2} = X_{A3} = X_{Af} \quad (5.29)$$

En el reactor:

$$\frac{V}{F_{A1}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5.30)$$

F_{A1} y X_{A1} no se conocen directamente por lo que se tendrá que expresar en términos conocidos. En el punto de mezclado (P) y la ecuación (5.27) en el estado estacionario.

$$F_{A1} = (R + 1)F_{A0} \quad (5.31)$$

Calculo de X_{A1}

$$n_A = n_{A0}(1 - X_{A1})$$

$$C_{A1} = C_{A0} \frac{(1 - X_{A1})}{(1 + \varepsilon_A X_{A1})} \quad (5.32)$$

De donde,

$$X_{A1} = \frac{1 - \frac{C_{A1}}{C_{A0}}}{\left(1 + \varepsilon_A \frac{C_{A1}}{C_{A0}}\right)} \quad (5.33)$$

Calculo de C_{A1}

$$C_{A1} = \frac{F_{A1}}{v_1} = \frac{F_{A0} + F_{A3}}{v_0 + v_3} = \frac{F_{A0} + R F_{Af}}{v_0 + R v_f} \quad (5.34)$$

Pero

$$F_{Af} = C_{Af} v_f = C_{A0}(1 - X_{A2})v_f \quad (5.35)$$

Entonces, si existe expansión, $v_f = v_0(1 + \varepsilon_A X_{A2})$

$$C_{A1} = \frac{F_{A0} + R C_{A0}(1 - X_{A2})v_0}{v_0 + R v_0(1 + \varepsilon_A X_{A2})} \quad (5.36)$$

Luego,

$$\frac{C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{1 + R(1 - X_{A2})}{1 + R(1 + \varepsilon_A X_{A2})} \quad (5.37)$$

Reemplazando en (5.33) y para $\varepsilon_A = 0$, sin expansión

$$X_{A1} = \frac{RX_{A2}}{1+R} \quad (5.38)$$

Reemplazando en (5.30)

$$\frac{V}{F_{A1}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{V}{F_{A0}(1+R)} = \int_{\frac{RX_{A2}}{1+R}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5.39)$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = (1+R) \int_{\frac{RX_{A2}}{1+R}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5.40)$$

Para sistemas de densidad constante,

$$\tau = -(1+R) \int_{\frac{C_{A0}+RC_{A2}}{1+R}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{-r_A} \quad (5.41)$$

Casos extremos:

Para $R = 0$ (nula) el problema se convierte en reactor de flujo pistón, y para cuando $R \rightarrow \infty$ el reactor se convierte en el de mezcla completa.

$$\frac{V}{F_{A0}} = (1+R) \int_{\frac{RX_{A2}}{1+R}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$R = 0$

$R \rightarrow \infty$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}$$

PFR

CSTR

Para reacciones de primer orden

$$\tau = -(1+R) \int_{\frac{C_{A0}+RC_{Af}}{1+R}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{kC_A} \quad (5.42)$$

$$\frac{k\tau}{1+R} = \ln \frac{C_{A0}+RC_{Af}}{(1+R)C_{Af}} \quad (5.43)$$

Para reacciones de segundo orden

$$\tau = -(1 + R) \int_{\frac{C_{A0} + RC_{Af}}{1+R}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{kC_A^2} \quad (5.44)$$

$$\frac{k\tau C_{A0}}{1+R} = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0} + RC_{Af})} \quad (5.45)$$

Para sistemas con expansión las ecuaciones resultan más complejas.

Ejemplo 5.7

La siguiente reacción auto catalítica: $A + R \rightarrow R + R$

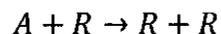
Obedece a una cinética de segundo orden, $-r_A = kC_A C_R$ donde $k = 0,0015 \text{ m}^3/\text{kmol s}^{-1}$ la temperatura de reacción. Si se desea alcanzar una conversión de 98% procesando una corriente de alimentación de caudal $v_o = 0,0025 \text{ m}^3/\text{s}$. $C_{A0} = 2$ y $C_{R0} = 0,05 \text{ kmol/m}^3$, respectivamente.

Compárese los volúmenes obtenidos con los siguientes reactores:

- Reactor flujo pistón
- Reactor de mezcla completa CSTR
- Reactor de flujo pistón con recirculación y $R = 1$.

Solución

1.- El balance estequiométrico de concentraciones



$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$C_R = C_{R0} + C_{A0}X = C_{A0}(m + X)$$

$$m = C_{R0}/C_{A0}$$

2.- Ecuación cinética

$$-r_A = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1 - X)(m + X)$$

Ecuación de diseño



$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{kC_{A0}^2(1-X)(m+X)}$$

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{dX_A}{k(1-X)(m+X)}$$

Integrando,

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}} \left(\frac{1}{1+m} \right) \ln \left[\frac{(1-X_{Ae})(m+X_{As})}{(1-X_{Ae})(m+X_{Ae})} \right] \quad (1)$$

$$C_o = C_{A0} + C_{R0} = 2 + 0,05 = 2,05 \text{ kmol/m}^3$$

$$C_{R0} = C_o X_{Ae}$$

$$X_{Ae} = \frac{C_{R0}}{C_o} = \frac{0,05}{2,05} = 0,0244$$

Luego,

$$m = \frac{C_{R0}}{C_{A0}} = \frac{0,05}{2} = 0,025$$

Reemplazando en (1)

$$V = \frac{0,0025}{0,0015(2,05)} \frac{40}{41} \ln \left[\frac{(1-0,0244)(0,025+0,98)}{(1-0,98)(0,025+0,0244)} \right] = 0,813(6,90) = 5,61 \text{ m}^3$$

b) Reactor CSTR

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{As} - X_{Ae}}{kC_{A0}^2(1-X)(m+X)}$$

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}} \left[\frac{0,98 - 0,0244}{(1 - 0,98)(0,025 + 0,98)} \right]$$

$$V = \frac{0,0025}{0,0015(2)} [47,54] = 39,62 \text{ m}^3$$

c) Reactor con recirculación, $R = 1$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{(1+R)}{kC_{A0}^2} \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(1-X)(m+X)} = \frac{(1+R)}{kC_{A0}^2} \ln \left[\frac{(1-X_{Ae})(m+X_{As})}{(1-X_{Ae})(m+X_{Ae})} \right]$$

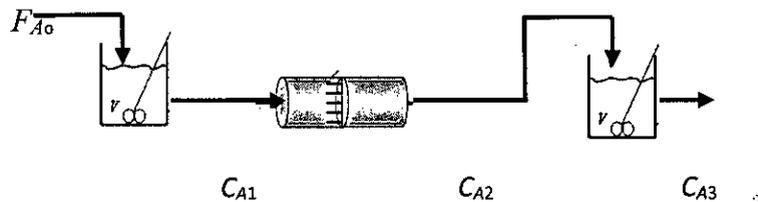
$$X_{A1} = \frac{R}{R+1} X_{Af} = \frac{0,98}{2} = 0,49$$

Luego,

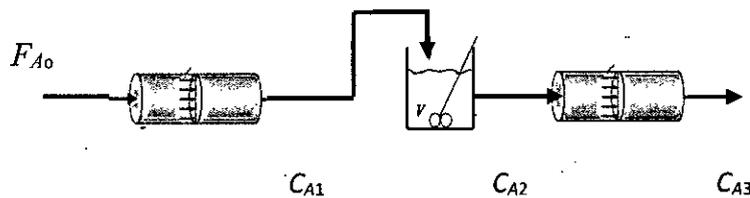
$$V = \frac{0,0025(2)}{0,0015(2)} \ln \left[\frac{(1-0,49)(0,025+0,98)}{(1-0,98)(0,025+0,49)} \right] = 6,353 \text{ m}^3$$

Problemas propuestos

5.1. Para el siguiente esquema de reactores en serie, determine la conversión de salida para la reacción irreversible, $A \rightarrow R$ cuya cinética es de segundo orden con una constante de velocidad $k = 0,25 \text{ L/mol s}^{-1}$. Todos los reactores son del mismo tamaño e igual a 10 litros. La concentración inicial $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ y la alimentación que ingresa al primer reactor $F_{A0} = 2 \text{ mol/s}$.



5.2. En el siguiente esquema de reactores en serie, la reacción es irreversible y de primer orden con una constante de velocidad $k = 0,25 \text{ s}^{-1}$. Determine la conversión de salida si todos los reactores son del mismo tamaño e igual a 10 litros. La concentración inicial $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ y la alimentación que ingresa al primer reactor $F_{A0} = 2 \text{ mol/s}$.



5.3. Se desea producir 6,15 mol/min de etilenglicol usando reactores CSTR que operan isotérmicamente con una alimentación de óxido de etileno y agua de igual volumen. La concentración de óxido de etileno es $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$. La reacción es irreversible y de primer orden con una constante de velocidad $k = 0,311 \text{ min}^{-1}$. La conversión final que se desea lograr es de 80%.

a) ¿Cuántos reactores de 80 litros se usarán si se acomoda en paralelo?

b) ¿Cuántos reactores de 80 litros se usarán si se acomoda en serie?

Reacción: $A + B \rightarrow R$

5.4. En un reactor de flujo pistón se alcanza el 90% de conversión en una reacción irreversible de segundo orden en fase líquida. La concentración inicial es $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ y la constante cinética $k = 0,5 \text{ L/mol s}^{-1}$.

a) ¿Qué ocasionaría a la corriente de salida si se opera con un CSTR del mismo tamaño y caudal?

b) Si se opera con dos reactores CSTR del mismo tamaño ¿Cuál sería el volumen de cada tanque para lograr la conversión final de 90% con un caudal de 1,5 L/s?

c) Si se conecta en serie un CSTR seguido de un PFR de volúmenes iguales ¿Cuál sería el volumen de cada reactor para lograr la conversión final de 90% con un caudal de 1,5 L/s?

5.5. La reacción en fase líquida $A + 2B \rightarrow R$ ocurre en una batería de reactores CSTR. La cinética de reacción es: $-r_A = kC_A C_B$

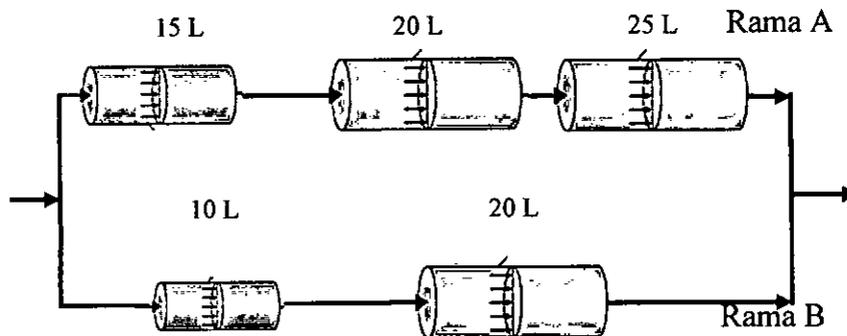
La constante cinética $k = 0,25 \text{ m}^3/\text{kmol h}^{-1}$ y las concentraciones iniciales son: $C_{A0} = 0,8$ y $C_{B0} = 3,2 \text{ kmol/m}^3$ respectivamente. El caudal a tratar es de $25 \text{ m}^3/\text{h}$. Calcule:

a) La conversión a la salida de una batería de 03 tanques CSTR de 30 m^3 cada uno.

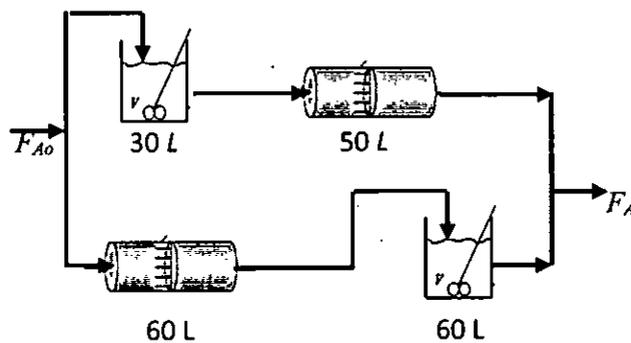
b) La conversión a la salida de una batería de 03 tanques CSTR de 50 m^3 cada uno.

5.6. El siguiente sistema de reactores PFR consta de 02 ramales conectados en paralelo. En la rama A hay tres reactores montados en serie de volúmenes 15, 20 y 25 litros respectivamente. En la rama B existen dos reactores de 10 y 30 litros respectivamente ¿Qué fracción de alimentación debe pasar por la rama A?





5.7. La reacción en fase líquida, $A + 2B \rightarrow R$ es de segundo orden y ocurre en el siguiente sistema de batería de reactores.



La ecuación cinética es: $-r_A = kC_A C_B$ donde $k = 0,5 \text{ L/mol min}^{-1}$ y $F_{A0} = 100 \text{ mol/min}$. Las concentraciones iniciales son: $C_{A0} = 1,0$ y $C_{B0} = 3 \text{ mol/L}$ respectivamente. Calcule la conversión máxima de salida del componente A en la batería.

5.8. La siguiente reacción irreversible $A + B \rightarrow R$ ocurre en fase líquida en un reactor PFR, la reacción es de segundo orden y para una alimentación de $C_{A0} = 0,25$ y $C_{B0} = 0,5 \text{ mol/L}$ respectivamente, se logra una conversión de 80%.

a) ¿Cuál será la conversión de salida si se opera con un reactor CSTR del mismo tamaño y para el mismo caudal?

b) Si se conecta en serie un reactor CSTR y un PFR de volúmenes iguales, determine el volumen de cada reactor si se desea lograr una conversión de salida del 80%?

V. REFERENCIAS

1. Avery H.E., (2002). *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción*. España: Editorial Reverte S.A. pp. 83-84
2. Bender and Brubacher, (1976). *Catálisis y Acción Enzimática*, España: Editorial Reverte S.A.
3. Borzacconi Liliana, (2003). *Ingeniería de las Reacciones Químicas: Reactores No Isotérmicos*. Argentina: Universidad de la Republica, Curso. Pp.3-11
4. Castro A., De Miguel S., Garetto T., & Sad M., (2011). *Reactores Químicos: Curso introductorio*. Argentina UNL. Pp.38-49.
5. De la Peña, M.R.,(1981). *Introducción al Análisis Ingenieril de los Reactores Químicos*. México, Editorial Limusa, 1ra.
6. Denbing K. G., Turner J. C., (2010). *Introducción a la teoría de los Reactores Químicos*. España: Editorial LIMUSA, 1ra edición.
7. Díaz Bravo P., (2014). *Cinética de las Reacciones Químicas*. FIQ-UNAC. Trabajo de investigación.
8. Díaz Bravo P., (2012). *Diseño de Reactores Químicos Homogéneos No Isotérmicos*. FIQ-UNAC. Trabajo de investigación.
9. Eldridge JW, Piret EL, *Continuous-flow stirred-tank reactor system I, Design equations for homogeneous liquid phase reactions*, Experimental data, *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 290. 1950, june 6.
10. Gonzales Ureña A., (2001). *Cinética Química*. Madrid España: Editorial Síntesis. Pp.44-45.
11. Izquierdo J.F y Otros, (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. España: Editorial Edicions E. Pp.24-25, 62-67.

- 12 Kovac Kralj, Anita., "Checking the Kinetics of Acetic Acid Production by Measuring the Conductivity", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007, 13, 631-636.
13. Levenspiel Octave, (1974). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona España: Editorial Reverte.p.1, pp. 21-23
14. Logan S. R., (2000). *Fundamentos de Cinética Química*. Madrid España: Editorial Addison Wesley. p.2, 39. pp. 15-17, 23-36,105-140.
- 15 Pérez Rosso, E. (2015). *Hidrolisis no catalítica del anhídrido acético*. Recuperado de <https://prezi.com/8mpnmeji9a50/hidrolisis-no-catalitica-del-anhidrido-acetico/>.
16. Ramírez López R., & Hernández Pérez I., (2014). *Diseño de Reactores Homogéneos*. México: editorial CENGAGE Learning. Pp.285-289.
17. Santa María J.,Herguido J. & Menéndez M., (1999). *Ingeniería de Reactores*. Madrid, España: Ed. Síntesis. Pp.57
18. Scout Fogler H., (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México: Edición Prentice Hall 3ra. Pp.77-81, 137-140, 231-235.
19. Smith J.M., (1995). *Ingeniería de la Cinética Química*. México: Editorial CECSA, 9na. p.41, pp. 59-60, pp. 271-272
20. Smith, Van Ness, & Abbott, (2003). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*, México: Editorial Mc Graw Hill. Sexta edición. pp.509-521, p. 430, Apéndice C.
21. Slater J., (1904). Chem. Soc., 85. P. 286
22. Cinetica quimica. (2018). Recuperado de http://fresno.pntic.mec.es/~fgutie6/quimica2/ArchivosPDF/Ej_03_sol.pdf

23. R.K Scientific & Engineering Works. (2018). Chemical Reaction Engineering Lab Instrument. Recuperado de https://www.google.com/search?biw=1600&tbm=isch&=1&ei=Qdg9XMbGBOic_QbA3bWwDg&q=chemical+reaction+engineering+Lab+Instrument&oq=chemical+reaction+engineering+Lab+Instrument&gs_l=img.3...38043.62340..63246...0.0..0.296.7223.0j48j1.....0....1..gws-wiz-img.RHeghENt8zg#imgrc=exPQImenokhv3M:



VI APENDICES

A handwritten signature or mark, possibly a stylized 'P' or 'Q', located in the bottom left corner of the page.

Apéndice A: Respuestas de problemas propuestos

Capítulo I

1.2	T	$-\Delta H(T)$	%error
	1000	103343.955	12.7815
	900	102928.878	12.4298
	800	102127.825	11.7430
	600	99132.082	9.0758

1.3 $-J/R = -9047,70$ y $I = 21,82$

1.4 $y_{C_4H_{10}} = 0,032$; $y_{C_4H_6} = 0,10$; $y_{H_2} = 0,20$; Agua = 5,045 mol

1.5 $y_{C_4H_6} = 0,05274$; $y_{C_4H_8} = 0,023$; $y_{H_2} = 0,05274$; $y_{H_2O} = 0,8715$

1.7 $\varepsilon = 0,2372$

1.8 a) $y_{NO_2} = 30\%$, b) $y_{NO_2} = 12,65\%$, c) $T = 420\text{ K}$

Capítulo II

2.1 a) $E_a = 89965,4\text{ J/mol}$. b) $k_o = 1,05 \times 10^{12}\text{ (mol/L)}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

2.2 a) $E_a = 262,4\text{ kJ/mol}$. b) $k_o = 6,6 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$.

2.3 a) $E_a = 116\text{ kJ/mol}$. b) $k_o = 4 \times 10^9\text{ s}^{-1}$.

2.4 $r_{H_2O} = \frac{k_1 k_3}{k_4} [H_2]^2$

2.8 $k = 0,03\text{ min}^{-1}$

2.9 $k = 0,308\text{ L/mol h}^{-1}$.

2.10 $n = 1$ y $k = 0,0386\text{ min}^{-1}$

2.11 $n = 2$ y $k = 0,49\text{ L/mol s}^{-1}$.

2.12 $k = 15\text{ L/mol min}^{-1}$

2.13 $k = 102,529\text{ L/mol min}^{-1}$.

2.14 $-r_A = k C_A^p C_B^q$ donde $p = 2$ y $q = 1$, $k_{820^\circ\text{C}} = 1 \times 10^{-7}\text{ mmHg}^{-2}\text{ s}^{-1}$

$E_a = 331025\text{ J/mol}$

2.15 a) $27t = 8 \left[\frac{1}{(1-X)^2} - 1 \right] + 16 \frac{X}{1-X} - 4 \ln(1-X)$, b) $t = 1,585$ minutos

2.18 $k = 0,466 \text{ L/mol h}^{-1}$.

2.19 $k = 1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

2.20 $n = 2, k = 26,4 \text{ dm}^3/\text{mol s}^{-1}$

2.21 $k = 3,26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

2.22 $k = 3,45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, t_{1/2} = 200 \text{ s}$

2.23 $k = 5 \times 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2.24 $-r_A = 2,364 \times 10^{-3} C_A - 1,0131 \times 10^{-3} C_B$

2.25 a) $X_{Ae} = 0,35$ b) $k_1 = 0,4726, k_2 = 0,192 \text{ s}^{-1}$

2.26 a) $X_{Ae} = 0,425$; c) $2,435 \text{ min}$.

2.27 $k_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $k_2 = 5,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

2.28 $n_B = 0,615$ moles y $n_C = 0,185$ moles.

2.29 a) $X_A = \frac{(k_1 + 2k_2 C_{A0})(e^{k_1 t} - 1)}{k_1 e^{k_1 t} + 2k_2 C_{A0}(e^{k_1 t} - 1)}$; b) $t = 5,2$ horas

2.30 a) $C_{A0} = 0,10 \text{ mol/L}$ y $C_{B0} = 0,05 \text{ mol/L}$;

b) $k_1 = 2,235 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $k_2 = 3,195 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

2.32 $t = 9,1$ minutos

2.33 a) $C_{B\max} = 42,33 \text{ mol/L}$

2.34 a) $\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1} - \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) \right] + \left(\frac{C_R}{C_{A0}} \right) \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{k_2/k_1}$

b) $C_R = 1,533 C_A^{0,25} - 1,333 C_A$

2.35 $t = 108$ minutos

2.36 $t = 73,74$ minutos

2.37 $t = 2,2$ minutos

Capítulo III

3.1 a) 33,84% y b) 64,35%

3.2 307,6 L.

3.3 0,0223 mol/min.

3.4 71,32%

3.5 $X_{Ae} = 0,9065$

3.6 a) $t = 59,9$ min

3.7 $t = 1,06$ min

3.8 $\ln\left(\frac{2(1-X_A)}{2-X_A}\right) + \frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}^2 t$

3.10 a) $X_{Ae} = 0,9313$ b) $V = 38,256$ m³

3.11 a) $X_A = 0,9$; b) $X_A = 0,8$; c) $X_A = 0,703$

A medida que el orden de la reacción aumenta, la conversión disminuye al aumentar el volumen del reactor.

3.12 a) $C_A = 9,667$; $C_B = 0,31$ y $C_C = 0,0124$ mol/L, b) $C_{Bmax} = 2,277$ mol/L.

3.13 a) $\tau = 6,667$ min, b) $\tau = 1,90$ min.

3.14 a) 200 s b) 103,6 s

3.15 a) $V = 19,45$ Ls; b) $V = 18,18$ Ls.; c) $V = 31,25$ Ls

3.16 a) $t = 5,720$ h, y $C_C = 8,777$ mol/L; b) $\tau = 5,976$ h, y $C_C = 8,78$ mol/L, c) 24,639 y 14,027 mol/L.

Capítulo IV

4.1 a) $V_{PFR} = 57,72$ L; b) $V_{CSTR} = 64,66$ L; y c) $t = 8,0145$ minutos

4.2 a) $V_{PFR} = 21,889$ L; b) $V_{CSTR} = 23,925$ L; y c) $t = 4,172$ minutos

4.3 a) $V_{CSTR} = 871,47$ Ls; $T = 347,33$ K, b) $V_{PFR} = 316,57$ Ls; c) $t = 1233,3$ s, $T = 363,81$ K

4.4 a) $V = 711,57 \text{ Ls}$; $T = 1090,58 \text{ K}$; b) $V = 328,55 \text{ Ls}$

4.5 a) $\tau = 1472,2 \text{ s}$; $T = 787 \text{ K}$; b) $\tau = 69697,7 \text{ s}$;

Capítulo V

5.1 $X_{A3} = 0,745$

5.2 $X_{A3} = 0,9635$

5.3 a) En paralelo se requiere 02 reactores, y b) En serie 02 reactores.

5.4 a) $X_{As} = 0,7176$; b) $V = 40,95 \text{ litros}$; c) $V = 20,52 \text{ litros}$

5.5 a) $X_{As} = 0,7815$; y b) $X_{As} = 0,8776$

5.6 $\alpha = 2/3$ de la alimentación

5.7 $X_{As} = 0,8015$

5.8 a) $X_{As} = 0,6015$; b) $X_{A1} = 0,5058$ y $V = 2,735 \text{ litros}$; c) $X_{A1} = 0,3243$;

$X_{A2} = 0,5250$ y $V = 1,14 \text{ litros}$



Apéndice B: Capacidades caloríficas de gases en el estado de gas ideal

Especie química	T max	C_p/R	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
Parafinas:						
Metano	CH4	1500	4.217	1.702	9.081	-2.164
Etano	C2H6	1500	6.369	1.131	19.225	-5.561
Propano	C3H8	1500	9.001	1.213	28.785	-8.824
n-Butano	C4H10	1500	11.928	1.935	36.915	-11.402
iso-Butano	C4H10	1500	11.901	1.677	37.853	-11.945
n-Pentano	C5H12	1500	14.731	2.464	45.351	-14.111
n-Hexano	C6H14	1500	17.550	3.025	53.722	-16.791
n-Heptano	C7H16	1500	20.361	3.570	62.127	-19.486
n-Octano	C8H18	1500	23.174	4.108	70.567	-22.208
Alquenos:						
Etileno	C2H4	1500	5.325	1.424	14.394	-4.392
Propileno	C3H6	1500	7.792	1.637	22.706	-6.915
1-Buteno	C4H8	1500	10.520	1.967	31.630	-9.873
1-Penteno	C5H10	1500	13.437	2.691	39.753	-12.447
1-Hexeno	C6H12	1500	16.240	3.220	48.189	-15.157
1-Hepteno	C7H14	1500	19.053	3.768	56.588	-17.847
1-Octeno	C8H16	1500	21.868	4.324	64.960	-20.521
Orgánicos diversos:						
Acetaldehído	C2H4O	1500	6.506	1.693	17.978	-6.158
Acetileno	C2H2	1500	5.253	6.132	1.952
Benceno	C6H6	1500	10.259	-0.206	39.064	-13.301
1,3-Butadieno	C4H6	1500	10.720	2.734	26.786	-8.882
Ciclohexano	C6H12	1500	13.121	-3.876	63.249	-20.928
Etanol	C2H6O	1500	8.948	3.518	20.001	-6.002
Etilbenceno	C8H10	1500	15.993	1.124	55.380	-18.476
Óxido de etileno	C2H4O	1500	5.784	-0.385	23.46	-9.296
Formaldehído	CH2O	1500	4.191	2.264	7.022	-1.877
Metanol	CH4O	1500	5.547	2.211	12.216	-3.450
Estireno	C8H8	1500	15.534	2.050	50.192	-16.662
Tolueno	C7H8	1500	12.922	0.290	47.052	-15.716
Inorgánicos diversos:						
Aire		2000	3.509	3.355	0.575
Amoniaco	NH3	1800	4.269	3.578	3.020
Bromo	Br2	3000	4.337	4.493	0.056
Monóxido de carbono	CO	2500	3.507	3.376	0.557
Bióxido de carbono	CO2	2000	4.467	5.457	1.045
Disulfuro de carbono	CS2	1800	5.532	6.311	0.805
Cloro	Cl2	3000	4.082	4.442	0.089
Hidrogeno	H2	3000	3.468	3.249	0.422
Sulfuro de hidrogeno	H2S	2300	4.114	3.156	1.490
Cloruro de hidrogeno	HCl	2000	3.512	4.736	0.623
Cianuro de hidrogeno	HCN	2500	4.326	3.280	1.539
Nitrógeno	N2	2000	3.502	5.328	0.593
Óxido nitroso	N2O	2000	4.646	3.387	1.214
Óxido nítrico	NO	2000	3.590	4.982	0.629
Bióxido de nitrógeno	NO2	2000	4.447	11.660	1.195
Tetraóxido de nitrógeno	N2O4	2000	9.198	3.639	2.257
Oxígeno	O2	2000	3.535	3.768	0.506
Bióxido de azufre	SO2	2000	4.796	5.699	0.801
Trióxido de azufre	SO3	2000	6.0940	8.060	1.056
Agua	H2O	2000	4.038	3.470	1.450

Fuente: Apéndice C, Smith Van Ness (2003)

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad T \text{ (Kelvin) de 298 a } T_{max}$$

APENDICE C: Entalpias estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15

K

Joules por mol de la sustancia formada

Especie química	Estado		$\Delta H_f(298)$	$\Delta G_f(298)$
Parafinas:				
Metano	CH4	(g)	-74 520	-50 460
Etano	C2H6	(g)	-83 820	-31 855
Propano	C3H8	(g)	-104 680	-24 290
n-Butano	C4H10	(g)	-125 790	-16 570
n-Pentano	C5H12	(g)	-146 760	-8 650
n-Hexano	C6H14	(g)	-166 920	150
n-Heptano	C7H16	(g)	-187 780	8 260
n-Octano	C8H18	(g)	-208 750	16 260
Alquenos:				
Etileno	C2H4	(g)	52 510	68 460
Propileno	C3H6	(g)	19 710	62 205
1-Buteno	C4H8	(g)	-540	70 340
1-Penteno	C5H10	(g)	-21 280	78 410
1-Hexeno	C6H12	(g)	-41 950	86 830
1-Hepteno	C7H14	(g)	-62 760	
Orgánicos diversos:				
Acetaldehído	C2H4O	(g)	-166 190	-128 860
Ácido acético	C2H5O2	(l)	-484 500	-389 900
Acetileno	C2H2	(g)	227 480	209 970
Benceno	C6H6	(g)	82 930	129 665
Benceno	C6H6	(l)	49 080	124 520
1,3-Butadieno	C4H6	(g)	109 240	149 795
Ciclohexano	C6H12	(g)	-123 140	31 920
Ciclohexano	C6H12	(l)	-156 230	26 850
1,2- Etanodiol	C2H6O2	(l)	-454 800	-323 080
Etanol	C2H6O	(g)	-235 100	-168 490
Etanol	C2H6O	(l)	-277 690	-174 780
Etilbenceno	C8H10	(g)	29 920	130 890
Óxido de etileno	C2H4O	(g)	-52 630	-13 010
Formaldehído	CH2O	(g)	-108 570	-102 530
Metanol	CH4O	(g)	-200 660	-161 960
Metanol	CH4O	(l)	-238 660	-166 270
Metilciclohexano	C7H14	(g)	-154 770	27 480
Metilciclohexano	C7H14	(l)	-190 160	20 560
Estireno	C8H8	(g)	147 360	213 900
Tolueno	C7H8	(g)	50 170	122 050
Tolueno	C7H8	(l)	12 180	113 630

Tomado de TRC *Thermodynamic tables-Hydrocarbons*, Thermodynamics Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas: "The NBS 'Tables of Chemical Thermodynamic Properties,' *J. Phys. and Chem. Reference Data*, vol, 11, supp, 2, 1982.

Fuente: Apéndice C, Smith-Van Ness (2003)

Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K
Joules por mol de la sustancia formada

Especie química		estado	$\Delta H_f(298)$	$\Delta G_f(298)$
Inorgánicos diversos:				
Amoniaco	NH3	(g)	-46 110	-16 450
Amoniaco	NH3	(ac.)		-26 500
Carburo de Calcio	CaC2	(s)	59 800	-64 900
Carbonato de Calcio	CaC2	(s)	-1 206 920	-1 128 790
Cloruro de Calcio	CaCl2	(s)	-795 800	-748 100
Cloruro de calcio	CaCl2	(ac.)		-8 101 90
Cloruro de calcio	CaCl2.6H2O	(s)	-2 607 900	
Hidróxido de calcio	Ca(OH)2	(s)	-986 090	-898 490
Hidróxido de calcio	Ca(OH)2	(ac.)		-868 070
Oxido de calcio	CaO	(s)	-635 090	-604 030
Bióxido de carbono	CO2	(g)	-393 509	-394 359
Monóxido de carbono	CO	(g)	-110 525	-137 169
Ácido clorhídrico	HCl	(g)	-92 307	-95 299
Cianuro de hidrogeno	HCN	(g)	135 100	124 700
Sulfuro de hidrogeno	H2S	(g)	-20 630	-33 560
Óxido de hierro	FeO	(s)	-272 000	
Óxido de hierro (hematita)	Fe2O3	(s)	-824 200	-742 200
Óxido de hierro (magnetita)	Fe3O4	(s)	-1 118 400	-1 015 400
Sulfuro de hierro (pirita)	FeS2	(s)	-178 200	-166 900
Cloruro de litio	LiCl	(s)	-408 610	
Cloruro de litio	LiCl.H2O	(s)	-712 580	
Cloruro de litio	LiCl.2H2O	(s)	-1 012 650	
Cloruro de litio	LiCl.3H2O	(s)	-1 311 300	
Ácido nítrico	HNO3	(l)	-174 100	-80 710
Ácido nítrico	HNO3	(ac.)		-111 250
Óxidos de nitrógeno	NO	(g)	90 250	86 550
	NO2	(g)	33 180	51 310
	N2O	(g)	82 050	104 200
	N2O4	(g)	9 160	97 540
Carbonato de sodio	Na2CO3	(s)	-1 130 680	-1 044 440
Carbonato de sodio	Na2CO3.10H2O	(s)	-4 081 320	
Cloruro de sodio	NaCl	(s)	-411 153	-384 138
Cloruro de sodio	NaCl	(ac.)	-393 133	
Hidróxido de sodio	NaOH	(s)	-425 609	-379 494
Hidróxido de sodio	NaOH	(ac.)		-419 150
Bióxido de azufre	SO2	(g)	-296 830	-300 194
Trióxido de azufre	SO3	(g)	-395 720	-371 060
Trióxido de azufre	SO3	(l)	-441 040	
Ácido sulfúrico	H2SO4	(l)	-813 989	-690 003
Ácido sulfúrico	H2SO4	(ac.)		-744 530
Agua	H2O	(g)	-241 818	-228 572
Agua	H2O	(l)	-285 830	-237 129

Tomado de TRC *Thermodynamic tables-Hydrocarbons*, Thermodynamics Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas: "The NBS 'Tables of Chemical Thermodynamic Properties,' J. Phys. and Chem. Reference Data, vol, 11, supp, 2, 1982.

Fuente: Apéndice C, Smith-Van Ness (2003)

VII ANEXOS

A handwritten signature or mark, possibly a stylized name or initials, enclosed in a circular or oval shape.

ANEXO 1: Método de Runge-Kutta de cuarto Orden RK4

Es un método iterativo para aproximar las soluciones de las ecuaciones diferenciales ordinarias.

Sea un problema de valor inicial,

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0$$

Entonces el método de RK4 para este problema es como sigue:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4)$$

Donde,

$$\begin{aligned} K_1 &= f(x_i, y_i) \\ K_2 &= f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}K_1h\right) \\ K_3 &= f\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}K_2h\right) \\ K_4 &= f(x_i + h, y_i + K_3h) \end{aligned}$$

De este modo el siguiente valor (y_{n+1}) es determinado por el presente valor (y_n) más el producto del tamaño del intervalo (h) por una pendiente. La pendiente es un promedio ponderado de pendientes, donde K_1 es la pendiente al principio del intervalo, K_2 es la pendiente en el punto medio del intervalo, K_3 es otra vez la pendiente en el punto medio pero usando ahora K_2 para calcular el valor de y , K_4 es la pendiente al final del intervalo con el valor de y calculado por K_3 . La convergencia del método es de $O(h^4)$, razón por la cual es usado frecuentemente en los cálculos computacionales.

