

REACTORES
QUÍMICOS:
CURSO
INTRODUCTORIO

REACTORES QUÍMICOS

Alberto Castro
Sergio de Miguel
Teresita Garetto
Mario Sad

quí

UNIVERSIDAD
NACIONAL DEL LITORAL



**Reactores químicos:
curso introductorio**





**UNIVERSIDAD
NACIONAL
DEL LITORAL**

Rector **Enrique Mammarella**

Director de Planeamiento y Gestión Académica **Daniel Comba**

Directora Ediciones UNL **Ivana Tosti**

.....

Reactores químicos : curso introductorio /
Alberto Castro ... [et al.]. - 1a ed.-
Santa Fe : Ediciones UNL, 2020.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: online
ISBN 978-987-749-189-0

1. Reactores Químicos. I. Castro, Alberto.
CDD 660.2832

.....

© Alberto Castro, Sergio de Miguel,
Teresita Garetto, Mario Sad, 2020.



© ediciones **UNL**, 2020

Coordinación editorial
María Alejandra Sedrán
Coordinación diseño
Alina Hill
Producción general
Ediciones UNL

—
editorial@unl.edu.ar
www.unl.edu.ar/editorial

.....



hdl.handle.net/11185/5528

Reactores químicos: curso introductorio

Alberto A. Castro
Sergio R. de Miguel
Teresita F. Garetto
Mario R. Sad

Colaboradores
Silvia C. P. Maina
Cristina L. Padró
Gerardo C. Torres

Capítulo 1

Introducción al diseño de reactores

1. Introducción

En un proceso químico industrial, las materias primas deben recorrer una serie de etapas para poder obtener el o los productos deseados. Algunas etapas pueden comprender tratamientos físicos tales como filtración, destilación, extracción, condensación, vaporización, etc., mientras que en otra u otras etapas se producen las transformaciones químicas requeridas por el proceso. El lugar donde se llevan a cabo las transformaciones o reacciones químicas se denomina reactor químico y es frecuentemente el corazón del proceso.

La función del ingeniero químico en el área de las transformaciones químicas, también conocida como la **“ingeniería de las reacciones químicas”**, es el diseño de reactores.

El diseño puede consistir en:

a) Proyecto de un reactor, especificando el tipo de reactor, su tamaño y geometría necesarios para la producción de una dada cantidad de un producto químico y determinando sus condiciones de funcionamiento.

b) Adaptación de un reactor ya construido o existente para ser usado en una reacción no prevista anteriormente o en la misma reacción pero con condiciones operativas diferentes.

c) Optimización de un reactor determinando las mejores condiciones de trabajo para su correcto funcionamiento con el máximo de rendimiento económico.

En cualquiera de estos casos se requerirá conocer la estequiometría de la reacción y la información termodinámica relacionada con el cálculo de calores de reacción, capacidades caloríficas, equilibrio químico, etcétera.

Otra información necesaria para conocer la velocidad del proceso es la cinética química. Si la reacción se lleva a cabo en fase homogénea, conocer la cinética

química es suficiente, ya se puede diseñar, pero en los heterogéneos también habrá que considerar los fenómenos físicos de transferencia de masa y energía.

Es necesario aclarar que efectuar el diseño de un reactor no significa entrar en los detalles constructivos. El diseño deja para otras disciplinas otros detalles que se han de determinar a posteriori, como el espesor de paredes, soportes, juntas de dilatación, materiales de construcción, automatización del reactor, dimensionamiento mecánico del reactor, etcétera.

2. Sistemas reaccionantes

Las reacciones químicas pueden ocurrir con reactivos y productos en fase sólida, gaseosa o líquida. Muchas reacciones tienen lugar entre gases solamente o en una sola fase líquida y son designadas "reacciones homogéneas". En estos casos las moléculas de los reactantes son capaces de contactarse directamente sin interfases y por lo tanto los problemas de transferencia de masa no necesitan ser considerados en el contexto del diseño del reactor.

Por el contrario, en las "reacciones heterogéneas", que ocurren ya sea entre un gas y un líquido, un sólido y un líquido, un gas y un sólido, o entre componentes disueltos en fases líquidas inmiscibles, los procesos de transferencia de masa que posibilitan la realización de la reacción pueden ejercer una influencia controlante sobre la velocidad del proceso y por ello deben ser incluidos en el desarrollo del diseño.

Debido a estas diferencias básicas entre reacciones en una sola fase o en más de una fase, los reactores pueden ser clasificados en *homogéneos* y *heterogéneos*. Las reacciones gaseosas que requieren un catalizador sólido pertenecen al tipo heterogéneo aun cuando todos los reactivos y productos sean gaseosos.

Este curso se referirá exclusivamente al diseño de los *reactores homogéneos*. En general, el correspondiente a un reactor heterogéneo es más complicado por la intervención de las etapas físicas que pueden gobernar el proceso. Su realización supone el planteo de los problemas vinculados a los fenómenos de transporte (por ejemplo: transmisión calórica en un lecho catalítico, condiciones fluidodinámicas del movimiento de reactivos y productos en una mezcla heterogénea, difusión en los poros de un catalizador, área interfacial en una reacción entre dos líquidos inmiscibles, etc.) que indudablemente deberán ser analizados en conjunto con las ecuaciones de diseño comunes correspondientes a los reactores homogéneos.

3. Clasificación de los reactores químicos ideales

3.1. Mezcla perfecta y flujo pistón

Los reactores pueden clasificarse, según el grado de mezclado, en *reactores de mezcla perfecta* y *reactores de flujo pistón*.

En los primeros, también llamados reactores tanque agitados y donde el recipiente de reacción generalmente es de forma esférica o cilíndrica de aproximadamente igual

diámetro que alto, la mezcla reaccionante se encuentra perfectamente agitada, de tal manera que en cualquier lugar espacial las propiedades intensivas son iguales. En cambio, en los reactores de flujo pistón, conocidos como tubulares porque asumen la forma de un tubo, la mezcla reaccionante fluye de un extremo al otro del mismo como si fuera un pistón, no efectuándose ningún mezclado en la dirección del flujo.

Los sistemas tanque agitados pueden ser operados en forma *discontinua*, *continua* o también en forma *semicontinua*, mientras que los tubulares son siempre *continuos*.

3.2. Discontinuos, continuos, semicontinuos

3.2.1. Reactores *discontinuos*

En éstos, la masa reaccionante es procesada en forma intermitente en recipientes tales como tanques o autoclaves en los que la masa reaccionante es agitada y mezclada de tal manera que puedan considerarse uniformes la composición y la temperatura en todas las coordenadas espaciales en cada instante. Además, ningún material es suministrado o extraído del recipiente durante el ciclo de reacción.

En este tipo de reactor, la composición varía en función del tiempo, y ésta es la variable independiente. Son principalmente usados cuando las producciones son pequeñas y cuando la producción es muy diversificada. Son los casos, por ejemplo, de la industria farmacéutica, de la de los colorantes y otras similares donde el nivel o volumen de producción de ciertos productos es bajo y son también reactores usados un día para obtener unos productos y otro día para producir otros.

Para grandes producciones, esta forma operativa tiende a ser evitada por los costos de mano de obra ocasionados por los repetidos llenados, descarga y limpieza del reactor.

Generalmente se emplean para reacciones entre líquidos y, aunque con menos frecuencia, entre un sólido y un líquido.

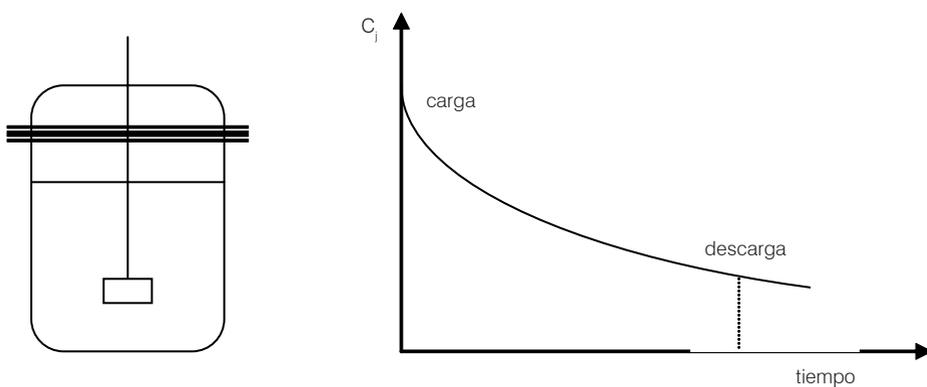


Figura 1. Reactor discontinuo. Variación de la concentración de reactivos en función del tiempo.

3.2.2. Reactores *continuos*

En los reactores operados en forma continua hay un flujo continuo de reactivos a través del recipiente de reacción y salida también continua de productos y reactivos residuales. La característica fundamental es que no hay variación en las propiedades del sistema en función del tiempo. Son adoptados en la industria química de gran escala por disminuir los costos de mano de obra, facilitar el control automático, lograr mayor constancia en las condiciones de reacción y mayor constancia en la calidad del producto. La decisión entre continuo y discontinuo depende mucho de la relación de los costos de inversión y mano de obra. El que es mejor en un país altamente industrializado no es necesariamente mejor en uno menos industrializado. Otro factor muy importante que hay que considerar es el rendimiento, especialmente cuando el esquema de reacción es complicado por la existencia de reacciones competitivas. Aquí, el rendimiento del producto deseado puede diferir considerablemente entre una operación discontinua y una continua y también entre los tipos de reactores continuos a utilizar.

En la operación continua se utilizan el *reactor tubular* y el *reactor tanque agitado*, que presentan características esencialmente distintas.

El *reactor tubular* es llamado así porque en la generalidad de los casos adopta la forma de un tubo. Sin embargo, se considera como tal a cualquier reactor operado en forma continua en donde hay un movimiento estacionario de la masa reaccionante en una dada dirección espacial y en donde no se intenta inducir mezclado entre elementos de fluidos situados en diferentes puntos a lo largo de la dirección del flujo. Es decir, es el tipo de reactor continuo donde el fluido se mueve a través de él en forma similar a un pistón. Por tal razón se conoce también como reactor de *flujo pistón*. En estos reactores, en cualquier sección transversal normal al movimiento del fluido, las propiedades intensivas tales como composición, temperatura, densidad, etc., son uniformes. Además, las velocidades de difusión son despreciables frente al flujo másico, por lo que se puede considerar que las moléculas de reactivos y productos no difunden desde un elemento de fluido a otro durante el pasaje de estos elementos a través del reactor. Los reactores de flujo pistón se caracterizan por una variación continua de la concentración de los reactivos en la dirección del flujo.

Son usados en muchas reacciones en fase gas en gran escala y también para ciertas reacciones líquidas. Son también ampliamente usados para reacciones catalíticas, y están en estos casos rellenos con catalizador sólido, por lo que se conocen como *reactores de lecho fijo*.

El reactor puede consistir en un solo tubo hasta muchas decenas y aun centenas de tubos en paralelo.

El reactor tanque continuo generalmente adopta la forma de un tanque cilíndrico o esférico, que puede ser abierto o cerrado y con dispositivos para agitación. En la mayoría de los casos es cilíndrico con fondo bombé ó cónico para facilitar la descarga.

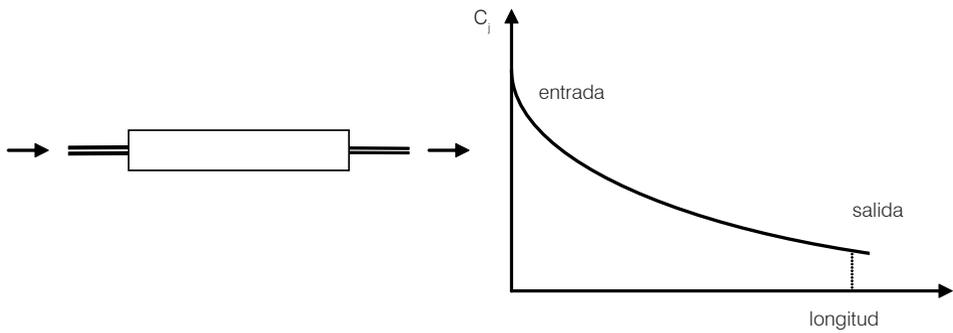


Figura 2. Reactor continuo tubular. Variación de la concentración de reactivos en función de la longitud.

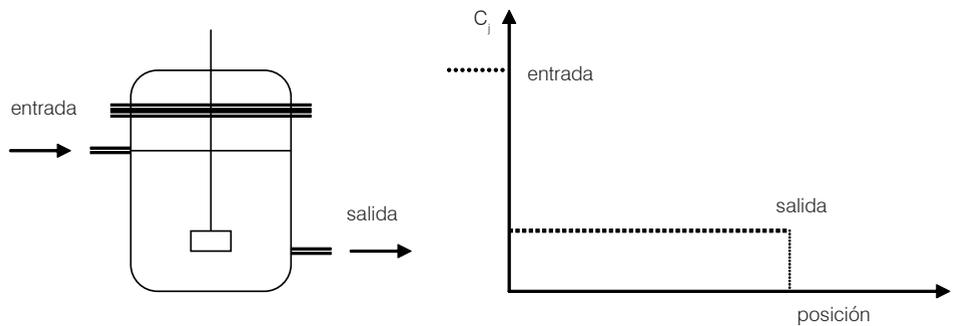


Figura 3. Reactor tanque agitado continuo. Variación tipo escalón de la concentración de reactivos.

En un simple reactor tanque agitado se supone que el diseño del agitador es tal que todo el contenido del recipiente está completo y perfectamente mezclado y habrá, por ende, una uniformidad de temperatura y composición en todo el recinto. Esta premisa de mezcla perfecta implica que la corriente de salida del reactor tiene idéntica composición y temperatura que el contenido del mismo.

El efecto producido por la agitación corresponde a un salto en escalón de la concentración entre la corriente de entrada y el contenido del reactor o corriente de salida.

Puede utilizarse un solo tanque pero frecuentemente se emplean varios conectados en serie y que forman una batería de reactores. Los reactivos son alimentados continuamente al primer reactor, del cual fluyen al segundo y así sucesivamente, y son mezclados en cada uno de ellos. Son usados ampliamente en la industria química orgánica y también donde hay necesidades especiales de agitación como, por ejemplo, para mantener burbujas de gas o partículas sólidas en suspensión en una fase líquida, o para las reacciones heterogéneas líquido-líquido.

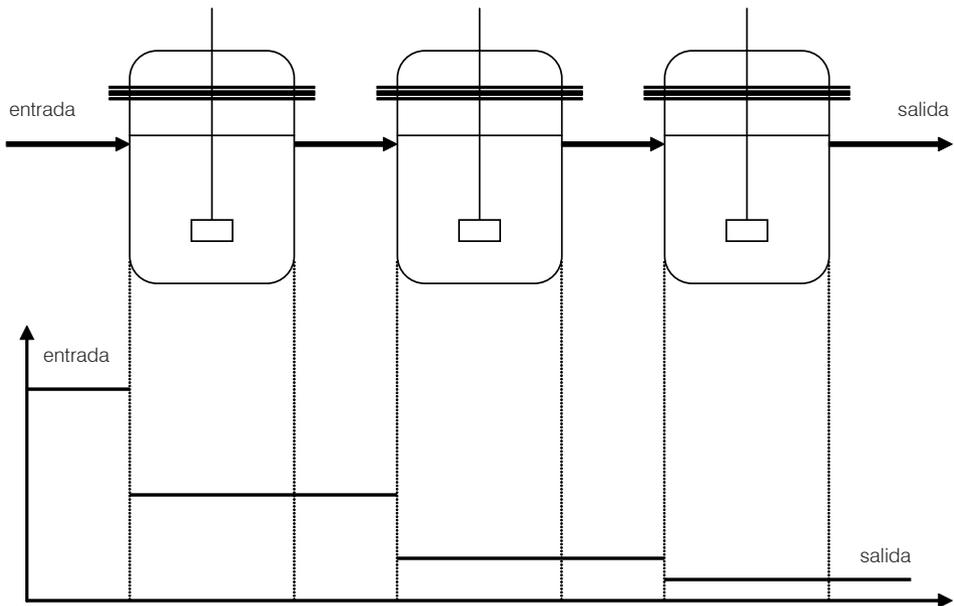


Figura 4. Cascada de reactores continuos tipo tanque. Variación tipo escalón de la concentración de reactivos.

Ciertas reacciones en fase gas, como combustión, cloración de hidrocarburos gaseosos, también se conducen en recipientes que se comportan como reactor tanque agitado aunque sin agitación mecánica ya que la forma del recipiente y las toberas de entrada del gas pueden causar una buena agitación.

Por su misma naturaleza, el reactor tanque continuo opera isotérmicamente, pero su temperatura está determinada por los cambios energéticos de la reacción y por la velocidad de transferencia de calor con el exterior.

3.2.3. Reactores semicontinuos

Hay procesos que no pueden encasillarse en las dos formas operativas anteriores ya que no son continuos ni discontinuos sino una combinación de los dos. Desde el punto de vista del grado de mezclado, son reactores perfectamente agitados.

Una operación de este tipo es interesante aplicarla cuando un sistema reaccionante puede dar lugar a distintos productos, de los cuales solamente uno o alguno de ellos son los deseables. Por ejemplo, en la cloración de benceno, grandes concentraciones de cloro favorecen la formación de di y triclorobenceno, mientras que el monoclorobenceno es favorecido cuando la concentración de cloro es pequeña. Por lo tanto, una forma de lograr altos rendimientos del compuesto monoclorado sería cargar el reactor con benceno líquido y el catalizador y luego adicionar continuamente cloro, manteniénd-

dolo siempre en baja concentración hasta la finalización de la operación.

La operación semicontinua también es ventajosa para reacciones exotérmicas que poseen alto calor de reacción y además con velocidades de reacción elevadas que, si se condujeran en reactor discontinuo, aun con intercambio de calor, harían que la elevación de la temperatura llegue a ser perjudicial, ya sea, por ejemplo, porque el producto se descompondría o se favorecería la formación de productos indeseables. Por el contrario, si se conduce la reacción en forma semicontinua mediante el agregado paulatino de un reactivo al resto de la masa reaccionante es posible controlar la velocidad de generación de calor por reacción química, de tal manera que el sistema de intercambio de calor del reactor evite elevadas temperaturas. Éste es el caso de la nitración y la sulfonación de hidrocarburos. Por ejemplo, la reacción entre dodecibenceno y oleum para dar el detergente más común se lleva a cabo en forma semicontinua cargando el reactor con dodecibenceno y adicionando el oleum con una velocidad tal que el calor liberado por reacción rápida sea eliminado por la refrigeración, evitando el aumento de temperatura que arruina el producto por las reacciones laterales.

Otra ilustración de reactor semicontinuo es cuando los reactivos son cargados inicialmente en el reactor y luego uno de los productos es extraído continuamente. Esto puede ser utilizado en reacciones reversibles, por ejemplo, en las de esterificación, donde el agua formada es extraída permitiendo de esa manera lograr conversiones elevadas, cosa que no ocurriría por impedimento termodinámico si este producto no fuera eliminado.

Aunque no son reactores semicontinuos, es necesario aclarar que las etapas de puesta en marcha y parada de reactores tanques continuos, como también cambios de las condiciones operativas, corresponden a períodos que se comportan como operación semicontinua o transiente. A pesar de que estos reactores tienen uniformidad de composición y temperatura en todas sus coordenadas espaciales, propios de la mezcla perfecta, ellas son variables con el tiempo.

4. Estado estacionario y estado no estacionario

El *estado estacionario* es invariante con el tiempo. Los sistemas continuos responden a la característica de estado estacionario. Las propiedades intensivas tales como temperatura, densidad, composición, varían o pueden variar desde una región a otra del sistema, por ejemplo, entre secciones transversales adyacentes de un reactor tubular o entre la alimentación y el contenido de un reactor tanque agitado, pero siempre permanecerán inalterables en el tiempo.

Por el contrario, un *estado no estacionario* es dependiente del tiempo. En los sistemas discontinuos y semicontinuos, la composición cambia con el tiempo aunque puede tener uniformidad a través de sus coordenadas espaciales, por lo tanto, los mismos son de *estado no estacionario*.

En los sistemas continuos también pueden presentarse estados no estacionarios que corresponden a los períodos necesarios para alcanzar el estado estacionario. Por ejemplo, un sistema continuo que opera en estado estacionario puede sufrir perturbaciones o cambio de sus condiciones operativas (cambio de caudal de alimentación, modificación de concentración y/o temperatura de la alimentación, etc.) y dar lugar a un período transiente durante el cual el sistema tenderá a alcanzar un nuevo estado estacionario.

Los períodos de transición también se presentan en los casos de puesta en marcha y parada de reactores tanques continuos.

Capítulo 2

Estequiometría

1. Introducción

Es la parte de la química relacionada con toda forma de cálculo que tenga que ver con la composición de un sistema químico. Estudia el álgebra de las relaciones entre las especies químicas y, aunque su tratamiento no ofrece problemas formales, suelen aparecer algunas dificultades tales como cambio de volúmenes en mezclas reaccionantes, separación de un componente de la mezcla, etcétera.

Como ya se indicó, el reactor es el lugar físico donde tiene lugar la reacción química. Hay varias cuestiones que hacen a la operación de los reactores, pero aquí sólo llamaremos la atención sobre una de ellas. Si el reactor no intercambia masa con el medio nos encontramos ante un *reactor discontinuo*. En este caso es común decir, por ejemplo, el *reactor se carga* con tantas (n_j) moles de A_j o con tantos (m_j) kg de una mezcla con composición expresada por la fracción molar en peso, etcétera.

En el caso de un reactor continuo, éste intercambia masa continuamente con el medio. Aquí decimos que *el reactor se alimenta* con tantos (F_j) moles de A_j por unidad de tiempo, o con un caudal volumétrico (F_v) con una composición determinada, ya sea por concentraciones, presiones parciales, fracciones molares, etcétera.

Muchos e importantes son los factores que diferencian los sistemas continuos y discontinuos. Dichos factores serán discutidos más adelante. Aquí solamente se quiere plantear un paralelo entre las variables utilizadas en sistemas discontinuos (masa, moles, volumen) a las utilizadas en sistemas continuos (caudales másicos, molares o volumétricos).

2. Composición

El tratamiento analítico de los sistemas reaccionantes requiere algunas definiciones. Desde el punto de vista de la reacción química, interesan los reactivos y

productos, pero en el cálculo de volúmenes, concentraciones, entalpías, etc., hay que tener en cuenta los inertes que pueden acompañar a reactivos y productos.

El estado fisicoquímico de una mezcla reaccionante se describe por variables intensivas tales como: temperatura, presión, densidad y composición.

A continuación se listan algunas variables utilizadas como medida de la concentración para sistemas discontinuos y continuos.

2.1. Concentración molar

Si hay n_j moles de A_j uniformemente distribuidas en el volumen V , la concentración molar de la especie A_j es:

$$c_j = \frac{n_j}{V} \quad (1)$$

Si F_j es el caudal molar de A_j correspondiente a una corriente de caudal volumétrico F_v la concentración molar de la especie A_j es:

$$c_j = \frac{F_j}{F_v}$$

2.2. Concentración másica

Si m_j es la masa de la especie A_j uniformemente distribuída en el volumen V , la concentración másica es:

$$\rho_j = \frac{m_j}{V} \quad (2)$$

Si F_{m_j} es el caudal másico de A_j correspondiente a una corriente de caudal volumétrico F_v , la concentración másica es:

$$\rho_j = \frac{F_{m_j}}{F_v}$$

2.3. Fracción molar

$$y_k = \frac{n_k}{\sum n_j} = \frac{n_k}{n_T} \quad (3)$$

$$y_k = \frac{F_k}{\sum F_j} = \frac{F_k}{F_T}$$

2.4. Densidad

$$\rho = \frac{\sum m_j}{V} = \frac{m_T}{V} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{\sum F_{m_j}}{F_v} = \frac{F_{m_T}}{F_v}$$

2.5. Fracción másica

$$w_k = \frac{m_k}{\sum m_j} = \frac{m_k}{m_T} \quad (5)$$

$$w_k = \frac{F_{m_k}}{\sum F_{m_j}} = \frac{F_{m_k}}{F_{m_T}}$$

2.6. Porcentaje en volumen

En gases es muy frecuente, sobre todo en la faz comercial e industrial, el empleo de la fracción volumétrica, o más comúnmente el porcentaje en volumen:

$$\%V_k = \frac{V_k}{\sum V_j} \cdot 100 = 100 \cdot \frac{V_k}{V} \quad (6) \quad \%V_k = \frac{FV_k}{\sum FV_j} \cdot 100 = 100 \cdot \frac{FV_k}{FV}$$

2.7. Gases ideales

La ecuación de estado de los gases ideales para cada sistema se puede expresar por:

$$P \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \quad (7) \quad P \cdot FV = F_T \cdot R \cdot T$$

Para tales gases se cumple que la fracción en volumen y la fracción molar son iguales, ya que en este caso el volumen es proporcional al número de moles e independiente de la naturaleza del gas. También para gases ideales se cumple la ley de Dalton:

$$\text{Presión parcial de } j \quad p_j = y_j \cdot P \quad (8)$$

$$\text{Por lo que la concentración molar de } j \quad c_j = y_j \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (9)$$

2.8. Gases reales

Para gases que se desvían de la idealidad, la ecuación (7) debe ser afectada por la introducción del factor de compresibilidad z_j , que se encuentra tabulado en función de las variables reducidas. Para este caso:

$$p_j = z_j \cdot c_j \cdot RT = z_j \cdot \frac{n_j}{V} \cdot RT \quad (10) \quad p_j = z_j \cdot c_j \cdot RT = z_j \cdot \frac{F_j}{FV} \cdot RT$$

$$\text{con lo que: } c_j = \frac{y_j \cdot P}{z_j \cdot RT} \quad (11)$$

3. Grado de avance

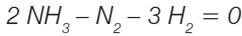
Los cambios que se producen cuando tiene lugar una reacción química pueden ser tenidos en cuenta por una ecuación estequiométrica. Una forma matemáticamente conveniente de escribir esta reacción es:

$$\sum v_j \cdot A_j = 0 \quad (12)$$

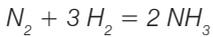
La suma se toma sobre todos los componentes A_j del sistema. Los coeficientes

estequiométricos ν_j son positivos para los productos, negativos para los reactivos e igual a cero para los inertes.

Hay muchas formas equivalentes de escribir una ecuación estequiométrica para una reacción. Por ejemplo, en el caso de la síntesis del amoníaco, una aplicación literal de (12) daría:



que es una versión distinta de la comúnmente usada:



la cual se puede mantener siempre que se tenga en cuenta la convención de signos:

$$\nu_{N_2} = -1$$

$$\nu_{H_2} = -3$$

$$\nu_{NH_3} = 2$$

Otra versión aceptable es:



Y la elección es puramente materia de gusto o conveniencia. Muchas veces se escribe la ecuación de manera que el coeficiente estequiométrico del componente de mayor interés o bien del reactivo al que se refiere la conversión, sea igual a la unidad en valor absoluto. Por otra parte, debido a que no existe una convención universal en este sentido, es *esencial escribir la ecuación estequiométrica con los coeficientes adoptados antes de iniciar cualquier discusión termodinámica o cinética de su comportamiento.*

Si inicialmente tenemos n_{j0} moles del compuesto A_j en un reactor discontinuo y tiene lugar la reacción descrita por (12), el número de moles n_j de cada componente A_j , en cualquier tiempo θ , estará expresado por:

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \cdot \xi \quad (13)$$

Si un reactor continuo se alimenta con F_{j0} moles del componente A_j y tiene lugar la reacción descrita por (12), el caudal molar F_j de cada componente A_j , en cualquier lugar del reactor estará expresado por:

$$F_j = F_{j0} + \nu_j \cdot \xi$$

que es la expresión de la Ley de las Proporciones Definidas y también la definición de ξ , parámetro llamado *grado de avance*. Note que ξ tiene unidades molares para reac-

tores discontinuos y de caudal molar para continuos. El parámetro ξ es una variable natural de reacción, y su mayor virtud es no estar ligado a ningún componente en particular, cuya elección sería arbitraria. Su utilización tiene dos inconvenientes principales: el primero es ser una variable extensiva y como tal estar ligada a la masa total del sistema, el segundo es la poca difusión que ha alcanzado dentro de la tecnología.

El número de moles o caudal molar de una especie cualquiera j , puede ser expresado en términos de otra, k , eliminando ξ entre dos ecuaciones obtenidas de (13):

$$n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_k} (n_k - n_{k0}) \quad (14) \quad F_j = F_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_k} (F_k - F_{k0})$$

La masa puede obtenerse reemplazando n_j por m_j/M_j en (13):

El caudal másico puede obtenerse reemplazando F_j por Fm_j/M_j en (13):

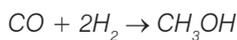
$$m_j = m_{j0} + \nu_j \cdot M_j \cdot \xi \quad (15) \quad Fm_j = Fm_{j0} + \nu_j \cdot M_j \cdot \xi$$

4. Conversión

La conversión se define como la relación entre la cantidad de un reactivo convertido (en moles o masa) y la cantidad inicial de dicho reactivo:

$$x_j = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}} = \frac{m_{j0} - m_j}{m_{j0}} \quad (16) \quad x_j = \frac{F_{j0} - F_j}{F_{j0}} = \frac{Fm_{j0} - Fm_j}{Fm_{j0}}$$

Técnicamente es la forma más usual de contemplar el progreso de una reacción química. Mientras que el grado de avance ξ es "de la reacción", *la conversión se refiere únicamente a un reactivo* y hay que definirla para tal. Es muy común encontrar escrita la conversión sin un subíndice, pero hay que tener siempre presente que está referida a un reactivo. Por ejemplo, tomemos la síntesis de metanol, donde:



Si un reactor se alimenta con 80 Kmol/h de H_2 y 20 Kmol/h de CO y se convierte la mitad de CO a metanol, tendríamos:

A_j	F_{j0}	F_j	$F_{j0} - F_j$	x_j
CO	20	10	10	0,5
H_2	80	60	20	0,25

Donde se ve claramente que las conversiones son distintas según el reactivo al cual se refieran y que solamente coinciden cuando los reactantes se alimentan en las cantidades estequiométricas. En general, ya sea por factores de costo, de desplazamiento de equilibrio químico, de conveniencia de diseño de reactores, etc., no se

alimentan los reactivos en proporción estequiométrica. El reactante presente cuya relación

$$\left| \frac{n_{j0}}{\nu_j} \right| \quad \text{ó} \quad \left| \frac{F_{j0}}{\nu_j} \right|$$

sea mínima será el que se acabará primero (si la reacción es irreversible) y a tal componente lo llamaremos *limitante*. En el ejemplo anterior el CO sería el reactivo limitante, de manera que, cuando su conversión llegue a la unidad, la del hidrógeno sólo llegará a 0,5.

Otras veces suele definirse la conversión de una manera distinta, por ejemplo como la relación entre la masa de un determinado reactivo convertido dividido por la masa total de carga:

$$x'_j = \frac{m_{j0} - m_j}{m_T} \quad (17) \quad x'_j = \frac{Fm_{j0} - Fm_j}{Fm}$$

Su relación con x_j se obtiene dividiendo (17) y (16):

$$\frac{x'_j}{x_j} = \frac{m_{j0}}{m_T} = w_{j0} \quad (18) \quad \frac{x'_j}{x_j} = \frac{Fm_{j0}}{Fm} = w_{j0}$$

5. Relaciones entre conversión y grado de avance

A partir de (16) y (13) es fácil encontrar:

$$\xi = -\frac{n_{j0}}{\nu_j} \cdot x_j \quad (19) \quad \xi = -\frac{F_{j0}}{\nu_j} \cdot x_j$$

e inmediatamente con (18):

$$\xi = -\frac{m_T}{\nu_j \cdot M_j} \cdot x_j \quad (20) \quad \xi = -\frac{Fm}{\nu_j \cdot M_j} \cdot x_j$$

El grado de avance es una magnitud siempre positiva, extensiva y única del estado de la reacción. Las conversiones son intensivas y positivas y dependientes del reactante. El signo menos es debido al signo de los coeficientes estequiométricos ν_j que serán, en este caso, siempre negativos.

6. Relaciones entre conversión y composición

Generalmente la conversión se define para algún reactivo determinado (el de mayor costo, el limitante, o pueden imperar otros criterios). A dicho reactivo lo llamaremos clave y lo indicamos con subíndice k :

$$x_k = \frac{n_{k0} - n_k}{n_{k0}} \quad (21) \quad x_k = \frac{F_{k0} - F_k}{F_{k0}}$$

Si se desea expresar la composición de cualquier otro reactivo en función de k , recordando (19):

$$\xi = \frac{-n_{j0}}{\nu_j} \cdot x_j = \frac{-n_{k0}}{\nu_k} \cdot x_k \quad (22) \quad \xi = \frac{-F_{j0}}{\nu_j} \cdot x_j = \frac{-F_{k0}}{\nu_k} \cdot x_k$$

y de la definición de conversión:

$$n_j = n_{j0} (1 - x_j) \quad (23) \quad F_j = F_{j0} (1 - x_j)$$

De (22) y (23):

$$n_j = n_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot n_{k0} \cdot x_k \quad (24) \quad F_j = F_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot F_{k0} \cdot x_k$$

Estas expresiones son de gran utilidad en el balance de masa de cualquier reactor químico y dan la cantidad de moles (o el caudal molar) de cualquier especie en función de la cantidad (o el caudal molar) inicial del componente clave y de ella misma.

Si se desea expresar la fracción molar de cualquier componente en función de la conversión del componente clave, puede escribirse, siguiendo (24):

$$n_T = \sum n_j = \sum n_{j0} - \frac{n_{k0} \cdot X_k}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j \quad (25) \quad F_T = \sum F_j = \sum F_{j0} - \frac{F_{k0} \cdot X_k}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j$$

Por lo tanto:

$$y_j = \frac{n_j}{n_T} = \frac{n_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot n_{k0} \cdot X_k}{\sum n_{j0} - \frac{n_{k0} \cdot X_k}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j} \quad (26) \quad y_j = \frac{F_j}{F_T} = \frac{F_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot F_{k0} \cdot X_k}{\sum F_{j0} - \frac{F_{k0} \cdot X_k}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j}$$

$$\searrow \quad \swarrow$$

$$y_j = \frac{y_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot y_{k0} \cdot X_k}{1 - \frac{y_{k0} \cdot X_k}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j} \quad (27)$$

donde la composición de la mezcla queda expresada en función de la conversión del componente clave, x_k , y las fracciones molares iniciales (y_{j0}).

De esta misma expresión, despejando x_k , se tiene la conversión del componente clave en función de la fracción molar en el estado inicial y final de otro componente cualquiera:

$$x_k = \frac{y_{j0} - y_j}{\frac{\nu_j}{\nu_k} y_{k0} - \frac{y_j \cdot y_{k0}}{\nu_k} \cdot \sum \nu_j} \quad (28)$$

7. Producción

La producción de una determinada especie química j obtenida en un reactor o en un sistema de reactores se define como la masa o los moles de dicha especie que se generan por unidad de tiempo.

Evidentemente existe diferencia entre un proceso discontinuo y uno continuo. En el primero deberán tenerse en cuenta, además del tiempo de reacción, los tiempos en que se demora la parada, limpieza y puesta en marcha. La suma de todos éstos la denominamos tiempo muerto, y sumado al tiempo de reacción da el tiempo total de una operación.

En el proceso continuo este problema es más simple y la producción se obtiene en forma más directa.

Utilizando las fórmulas (24) queda definida la producción para procesos discontinuos y continuos de la siguiente forma:

$$P_j = \frac{n_j - n_{j0}}{\theta_r} = \frac{-\frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot n_{k0} \cdot X_k}{\theta_r} \quad (29) \quad P_j = F_j - F_{j0} = -\frac{\nu_j}{\nu_k} F_{k0} \cdot X_k$$

Como vemos, para el caso discontinuo se divide la cantidad de moles de la especie j que aparecen en una operación por el tiempo que tarda en efectuarse la misma. Para el proceso continuo es directamente la diferencia entre los caudales molares de salida y de entrada.

Nomenclatura. Capítulo 2

C	Concentración molar
F	Caudal molar
Fm	Caudal másico
Fv	Caudal volumétrico
m	Masa
M	Peso molecular
n	Moles
P	Presión
p	Presión parcial
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
V	Volumen
w	Fracción másica
x	Conversión
x'	Conversión másica
y	Fracción molar
z	Factor de compresibilidad
ξ	Grado de avance extensivo (moles en sistemas discontinuos o moles/tiempo en sistemas continuos)
ν	Coefficiente estequiométrico
ρ	Densidad
ρ_j	Concentración másica de j (masa de j /volumen)
θ	Tiempo

Subíndices

j	Especie
k	Componente clave
O	Caracteriza el principio o la entrada
T	Total

Nota: Se utiliza indistintamente A_j ó j para nombrar la especie química j .

Capítulo 3

Cinética de las reacciones homogéneas

1. Introducción

El reactor químico es el lugar donde ocurren las transformaciones químicas. Como cualquier proceso de transformación, la reacción química también tiene una velocidad o cinética que interesa conocer para poder efectuar el diseño del reactor. Este capítulo tratará sobre el análisis de las variables que afectan la velocidad de reacción.

Es evidente que la velocidad de reacción no puede predecirse teóricamente sino que se debe recurrir a determinaciones experimentales, tema que se tratará en el Capítulo 7, *a posteriori* del desarrollo de los distintos tipos de reactores.

El problema de cinética es inverso al de diseño; el primero consiste en hacer uso de los datos experimentales, obtenidos en el reactor, para encontrar una correcta ecuación de velocidad de reacción. El problema de diseño (siempre posterior al de cinética) es emplear esa ecuación de velocidad de reacción para efectuar el diseño del reactor, es decir, obtener la relación del volumen del mismo con respecto a la producción, concentración, temperatura, etcétera.

2. Velocidad de una reacción química

Es una magnitud intensiva que mide la *velocidad de desaparición* de una especie cualquiera j . Es en definitiva un número que expresa que en un determinado lugar se está transformando un número determinado de moles de una dada especie por unidad de tiempo y de volumen de mezcla reaccionante. A esta velocidad así definida la llamaremos r_j y, como se ha expresado, se refiere a una especie en particular. Podría definirse un valor de velocidad de reacción más general, que no estuviera ligado a una determinada especie sino a la unidad estequiométrica, tal como:

$$r = \frac{r_j}{\nu_j} \quad (1)$$

pero la costumbre ha llevado a la utilización de r_j que seguirá utilizándose de aquí en adelante. Con esta definición, las unidades de r_j serán moles de j /volumen, tiempo.

2.1. Propiedades generales de la velocidad de reacción para una reacción simple

En la presente discusión sobre cinética y en la posterior sobre diseño, haremos referencia a sistemas que pueden representarse por una sola ecuación estequiométrica:

$$\sum \nu_j \cdot A_j = 0$$

No se hará hincapié en sistemas en que aparezcan reacciones acopladas (es decir, sucesivas o simultáneas). Con esta restricción, lo primero es tener expresado correctamente la estequiometría de la reacción.

La velocidad de reacción es generalmente función de la concentración y la temperatura. Conocer la cinética del proceso es justamente establecer la función entre estas variables con r_j . A continuación se discuten las relaciones que fijan estas variables desde el punto de vista fenomenológico y que contemplan prácticamente todos los casos de interés ingenieril.

La velocidad de una reacción irreversible puede ser escrita generalmente en la forma:

$$r_j = k \cdot f(C_j) \quad (2)$$

donde $f(C_j)$ es una función de la composición y presión del sistema y puede tomar cualquier forma. El coeficiente k no depende de la composición del sistema y por lo tanto es independiente del avance de la reacción, por este motivo se lo conoce como *constante específica de velocidad de reacción*. Las unidades de la constante de velocidad de reacción dependen de la forma de la función $f(C_j)$ y siempre se acomodarán de manera que r_j quede expresada en moles de j /tiempo, volumen.

Cuando la reacción es reversible, su velocidad generalmente puede expresarse como la diferencia entre la velocidad directa \vec{r}_j y una inversa \overleftarrow{r}_j .

$$r_j = \vec{r}_j - \overleftarrow{r}_j \quad (3)$$

o lo que es lo mismo:

$$r_j = \vec{k} \cdot \vec{f}(C_j) - \overleftarrow{k} \cdot \overleftarrow{f}(C_j) \quad (4)$$

Frecuentemente la función $f(C_j)$ puede expresarse como una excelente aproximación por:

$$f(C_j) = \prod_j C_j^{\alpha_j} \quad (5)$$

donde la productoria Π se toma sobre todos los componentes del sistema. Los exponentes α_j pueden ser enteros, fraccionarios, negativos o cero. A los exponentes α_j se los llama "orden de reacción" con respecto al correspondiente componente del sistema. La sumatoria $\sum \alpha_j$ para todos los componentes del sistema se llama "orden total" de la reacción. Los α_j no necesariamente son iguales al valor absoluto de los coeficientes estequiométricos ν_j de los componentes correspondientes. Los α_j son raramente mayores que dos en valor absoluto.

Debido a las formas normales de $f(C_j)$, la velocidad de reacción a temperatura constante decrece de manera monótonica con el avance de la reacción. Es necesario destacar aquí dos importantes excepciones: las velocidades de orden cero, donde la velocidad se mantiene constante con el avance, y las reacciones autocatalíticas, en donde la velocidad aumenta con el avance de la reacción.

Algunas veces la función que acompaña a k en la expresión de r_j suele darse en función de alguna variable distinta que la concentración pero proporcional a ella, como, por ejemplo:

$$r_j = k \cdot f(p_j) = k \cdot \Pi p_j^{\alpha_j} \quad (6)$$

en este caso las unidades de k cambiarán concordantemente para mantener r_j en moles j /volumen, tiempo.

La constante de velocidad k depende de la temperatura absoluta, siguiendo la ley propuesta por Arrhenius a fines del siglo XIX:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (7)$$

En esta expresión el factor preexponencial A y la energía de activación E no dependen de la temperatura y R es la constante de los gases.

En la citada ley indica que un gráfico de $\ln k$ frente a $1/T$ debe dar una línea recta.

Los valores normales de la energía de activación se encuentran en el rango de 10.000 a 50.000 cal/mol. La relación funcional de k con T permite establecer que:

a) Las reacciones con alta energía de activación son mucho más sensibles a los cambios de temperatura que las de baja.

b) Una dada reacción (con un dado E) es mucho más sensible a baja temperatura que a alta.

- *Ejercicio propuesto:* trazar en un mismo gráfico el $\ln k$ frente a $1/T$ correspondiente a dos reacciones que experimentalmente dieron:

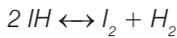
Reacción A	T ($^{\circ}K$)	333,33	250	200
	k	100	10	1

Reacción B	T ($^{\circ}K$)	333,33	200
	k	10	1

Calcule la energía en ambos casos y discuta sobre el gráfico las dos conclusiones anteriormente mencionadas.

3. Compatibilidad entre cinética y termodinámica

Cuando, para una determinada reacción, adoptamos los coeficientes estequiométricos, que por supuesto guardarán entre ellos la Ley de las Proporciones Definidas característica de dicha reacción, estamos determinando de alguna manera el valor de la constante de equilibrio de la reacción. Por ejemplo: para la descomposición del ácido iodhídrico podemos adoptar la siguiente ecuación estequiométrica:



o bien esta otra: $\text{IH} \leftrightarrow 1/2 \text{I}_2 + 1/2 \text{H}_2$

$$\text{para el primer caso: } K = \frac{[\text{I}_2]_e \cdot [\text{H}_2]_e}{[\text{IH}]_e^2} \quad (8)$$

$$\text{para el segundo caso: } K' = \frac{[\text{I}_2]_e^{1/2} \cdot [\text{H}_2]_e^{1/2}}{[\text{IH}]_e} \quad (9)$$

Evidentemente K' resultará igual a la raíz cuadrada del valor de K . Generalizando, vemos que si dividimos los coeficientes estequiométricos de una primera ecuación por un valor n la constante de equilibrio que resulte será igual a la raíz enésima de la primera constante de equilibrio.

Por otra parte, la ecuación cinética de una reacción no depende de los coeficientes estequiométricos, o sea, para una determinada reacción, que podemos escribir:



en el caso más general, la ecuación que determina la velocidad de reacción vendrá dada por:

$$r_A = k_1 \cdot C_A^{\alpha_A} \cdot C_B^{\alpha_B} - k_2 \cdot C_A^{\alpha_{A'}} \cdot C_B^{\alpha_{B'}} \quad (12)$$

y el equilibrio, donde $r_A = 0$ y la concentración de las especies son C_{Ae} y C_{Be} deberá cumplirse que:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ae}^{\alpha_{A'}} \cdot C_{Be}^{\alpha_{B'}}}{C_{Ae}^{\alpha_A} \cdot C_{Be}^{\alpha_B}} = \frac{C_{Be}^{(\alpha_{B'} - \alpha_B)}}{C_{Ae}^{(\alpha_A - \alpha_{A'})}} \quad (13)$$

Por otra parte, si la reacción es entre gases, considerando un comportamiento perfecto, la constante de equilibrio tomando la estequiometría según la reacción (11) será:

$$K = \frac{C_{Be}^{b/n}}{C_{Ae}^{a/n}} \quad (14)$$

Para que las ecuaciones (13) y (14) sean compatibles deberá cumplirse que:

$$\alpha_{B'} - \alpha_B = \frac{b}{n} \quad (15)$$

$$\alpha_A - \alpha_{A'} = \frac{a}{n} \quad (16)$$

por lo tanto:

$$n = \frac{b}{\alpha_{B'} - \alpha_B} = \frac{a}{\alpha_A - \alpha_{A'}} \quad (17)$$

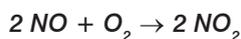
Donde la única restricción del valor de n es que sea un número positivo.

Evidentemente, donde las mezclas reaccionantes no cumplan con las condiciones de idealidad que permitan poner la constante de equilibrio como el cociente de las concentraciones de productos sobre reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos, el análisis de compatibilidad resultará mucho más complejo.

4. Diferencia entre cinética y mecanismo de una reacción química

Es necesario hacer una diferencia entre el mecanismo de una reacción química y una satisfactoria ecuación de velocidad. Esta última es aquella que puede ser utilizada con confianza para el diseño de un reactor en escala comercial. El mecanismo se refiere a las secuencias exactas de los pasos que involucran la reacción, y esto requiere el conocimiento de todos los compuestos intermedios que puedan existir.

Tomemos un ejemplo para aclarar el concepto. La oxidación de NO :



Es una reacción trimolecular, cuya expresión cinética, apta para el diseño de un reactor químico, es:

$$r = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$$

donde k aparece como una constante de velocidad específica anómala, ya que ofrece una energía de activación negativa, es decir que k disminuye con el aumento de T .

Una explicación del fenómeno postula que la reacción se conduce en dos etapas:



donde la primera ecuación es una reacción de equilibrio muy rápida,

$$K = k_1 / k_2 = C_{(\text{NO})_2} / C_{\text{NO}}^2$$

y por otra parte la segunda etapa lenta es la determinante de la velocidad. La expresión cinética para esta etapa será:

$$r = k_3 \cdot C_{(\text{NO})_2} \cdot C_{\text{O}_2}$$

sustituyendo el valor de $C_{(\text{NO})_2}$ por el valor de equilibrio dado por la etapa rápida:

$$r = k_3 \cdot K \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

que es una ecuación idéntica, en cuanto a órdenes, a la expresión cinética vista primeramente, pero donde k se ha sustituido por $k_3 K$. En este caso k_3 aumenta con la temperatura, pero K , debido a que la formación del dióxido es exotérmica, disminuye con la temperatura. El producto de ambas constantes tiene como efecto que k disminuya con T , mostrando una energía de activación aparentemente negativa.

Como se puede apreciar, la determinación del mecanismo de la reacción es mucho más complicada que el desarrollo de una ecuación de velocidad satisfactoria. El ingeniero debe contentarse en la mayoría de los casos con una adecuada ecuación, que pudo haber tomado de la bibliografía u obtenido de propias experiencias y que, aunque no le permite comprender el mecanismo íntimo de la reacción, le resulta útil para el diseño de un reactor químico.

Nomenclatura. Capítulo 3

A	Factor preexponencial
C	Concentración molar
E	<i>Energía de activación</i>
F	Caudal molar
k	Constante específica de velocidad de reacción
K	Constante de equilibrio
p	Presión parcial
r	Velocidad de reacción para la unidad estequiométrica
r_j	Velocidad de reacción para la especie j
T	Temperatura absoluta
α	Orden de reacción
ν	Coefficiente estequiométrico

Subíndices

e	Equilibrio
j	Especie

Nota: Se utiliza indistintamente A_j ó j para nombrar la especie química j .

Capítulo 4

Reactores de mezcla perfecta

1. Introducción

Los reactores de mezcla perfecta, también llamados reactores tanque agitados, toman su nombre del hecho de que la mezcla reaccionante se encuentra perfectamente agitada. De esta característica fundamental se deriva la propiedad más importante de ese tipo de reactores, que es que cualquier propiedad intensiva (*P.I.*) dentro del reactor no es función de las coordenadas espaciales:

$$P.I. \neq f(x, y, z) \quad (1)$$

Generalmente, los reactores que se ajustan a este modelo matemático adoptan la forma geométrica de un cilindro de similar o igual relación altura/diámetro o directamente la forma de una esfera.

Este tipo de reactor puede tener corrientes de entrada y/o salida o no, puede trabajar en régimen estacionario o no, pero ofrece como característica fundamental el perfecto mezclado.

1.1. Balance de masa

Dado que cualquier propiedad intensiva que se analice no es función del espacio, es decir, de las coordenadas x, y, z , se puede plantear un balance global para todo el reactor. Por lo tanto el balance de masa para la especie j será:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Moles de } j \text{ que} \\ \text{entran al reactor} \\ \text{por unidad de} \\ \text{tiempo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Moles de } j \text{ que} \\ \text{salen del reactor} \\ \text{por unidad de} \\ \text{tiempo} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Moles de } j \text{ que} \\ \text{desaparecen por} \\ \text{reacción química por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Moles de } j \text{ que} \\ \text{se acumulan} \\ \text{por unidad de} \\ \text{tiempo} \end{array} \right) \quad (2)$$

Este balance así expuesto puede transformarse en la siguiente expresión matemática:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Moles de } j \text{ que entran al} \\ \text{reactor por unidad de tiempo} \end{array} \right) = F_{j0} \text{ (moles } j/\text{tiempo)} \quad (3)$$

Donde el subíndice j caracteriza a la especie y el subíndice 0 a la corriente de entrada.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Moles de } j \text{ que salen del} \\ \text{reactor por unidad de tiempo} \end{array} \right) = F_j \text{ (moles } j/\text{tiempo)} \quad (4)$$

Se debe notar que el caudal F_j es el caudal molar de la especie j que está incluido en el caudal volumétrico total Fv que sale del reactor. En Fv las concentraciones son las mismas que en cualquier punto dentro del reactor por las características de mezcla perfecta.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Moles de } j \text{ que desaparecen} \\ \text{por reacción química} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = r_j \text{ (moles } j/\text{tiempo.volumen)} \cdot V \text{ (volumen)} \quad (5)$$

donde r_j es la velocidad de reacción referida a la especie j (que es la misma en cualquier posición dentro del reactor) y V es el volumen de reactor ocupado por la mezcla reaccionante.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Moles de } j \text{ que se acumulan} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right) = \frac{dn_j}{d\theta} \text{ (moles } j/\text{tiempo)} \quad (6)$$

Este término contempla las variaciones de la especie j dentro del reactor, o sea, realiza el inventario permanente de dicha especie.

Sobre la base de lo expresado previamente

$$F_{j0} - F_j - r_j \cdot V = \frac{dn_j}{d\theta} \quad (7)$$

Esta expresión del balance de masa es válida para cualquier reactor que se ajuste al modelo de mezcla perfecta. En la práctica se utilizan tres tipos distintos de reactores de mezcla perfecta: reactor tanque continuo, reactor tanque discontinuo y reactor tanque semicontinuo.

1.2. Balance de energía

Consideremos el reactor que se muestra en la Figura 1. F_{j0} y F_j representan los caudales molares de entrada y salida respectivamente, T_0 y T las temperaturas, h_{j0} y

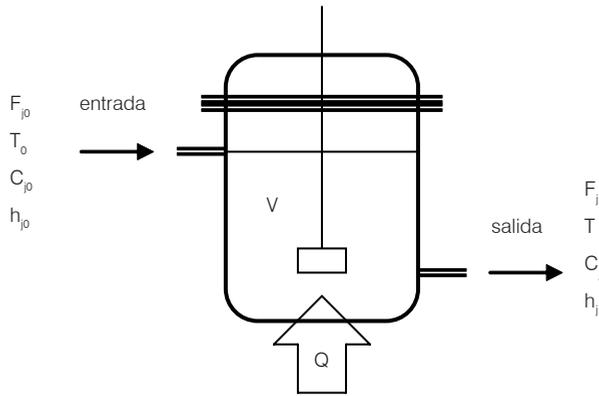


Figura 1. Reactor de mezcla perfecta.

h_j las entalpías molares parciales de la especie j evaluadas a las temperaturas T_0 y T respectivamente, y C_{j0} y C_j las concentraciones de la especie j correspondientes.

El balance de energía puede expresarse como:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Energía que} \\ \text{aporta la} \\ \text{corriente de} \\ \text{entrada} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Energía que aban-} \\ \text{dona el reactor} \\ \text{con la corriente de} \\ \text{salida} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Energía cedida} \\ \text{por el reactor} \\ \text{al medio que lo} \\ \text{rodea} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{acumulada} \\ \text{dentro del} \\ \text{reactor} \end{array} \right) \quad (8)$$

Este balance de energía se puede reducir a un balance de entalpías, ya que las energías cinética, potencial, etc., se pueden despreciar. Además, como este tipo de reactores trabaja normalmente a presión a constante y suponiendo comportamiento ideal, podemos expresar las entalpías molares parciales, h_j , como una función de la temperatura y no de la composición.

No se introduce un término para la generación de calor por reacción química debido a que aparecerá como un cambio de entalpía que se produce por modificación de la composición. El balance (8) se puede expresar en forma matemática de la siguiente manera:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Energía que aporta la} \\ \text{corriente de entrada} \end{array} \right) = \sum F_{j0} \left(\frac{\text{moles } j}{\text{tiempo}} \right) h_{j0} \left(\frac{\text{energía}}{\text{moles } j} \right) \quad (9)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Energía que abandona el reactor} \\ \text{con la corriente de salida} \end{array} \right) = \sum F_j \left(\frac{\text{moles } j}{\text{tiempo}} \right) h_j \left(\frac{\text{energía}}{\text{moles } j} \right) \quad (10)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Energía cedida por el reactor} \\ \text{al medio que lo rodea} \end{array} \right) = Q \left(\frac{\text{energía}}{\text{tiempo}} \right) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{c} \text{Energía acumu-} \\ \text{lada dentro del} \\ \text{reactor} \end{array} \right) &= \frac{d}{d\theta \text{ (tiempo)}} \left[V \text{ (volumen)} \sum C_j \left(\frac{\text{moles } j}{\text{volumen}} \right) h_j \left(\frac{\text{energía}}{\text{moles } j} \right) \right] \\ &= V \sum \frac{d(C_j h_j)}{d\theta} + \sum C_j h_j \frac{dV}{d\theta} = \\ &= V \sum h_j \frac{dC_j}{d\theta} + V \sum C_j \frac{dh_j}{d\tau} \frac{d\tau}{d\theta} + \sum C_j h_j \frac{dV}{d\theta} = \\ &= V \sum h_j \frac{dC_j}{d\theta} + V \sum C_j C_{p_j} \frac{dT}{d\theta} + \sum C_j h_j \frac{dV}{d\theta} \end{aligned} \quad (12)$$

Recordando el balance de masa, ecuación (7)

$$F_{j0} - F_j - r_j \cdot V = \frac{dn_j}{d\theta} = \frac{d(C_j V)}{d\theta} = C_j \cdot \frac{dV}{d\theta} + V \cdot \frac{dC_j}{d\theta}$$

Multiplicando ambos miembros por h_j

$$F_{j0} \cdot h_j - F_j \cdot h_j - r_j \cdot h_j \cdot V = C_j \cdot h_j \cdot \frac{dV}{d\theta} + V \cdot h_j \cdot \frac{dC_j}{d\theta} \quad (13)$$

Pero:

$$r_j \cdot V \cdot h_j = r_j \cdot v_j \cdot V \cdot h_j \quad (14)$$

Reemplazando (14) en (13) y tomando la sumatoria para todos los componentes:

$$\sum F_{j0} \cdot h_j - \sum F_j \cdot h_j - r \cdot V \sum v_j \cdot h_j = \sum C_j \cdot h_j \cdot \frac{dV}{d\theta} + V \cdot \sum h_j \cdot \frac{dC_j}{d\theta} \quad (15)$$

Pero:

$$r \cdot V \sum v_j \cdot h_j = \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{v_i} \quad (16)$$

Reemplazando (16) en (15) y se obtiene:

$$\sum F_{j0} \cdot h_j - \sum F_j \cdot h_j - \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{v_i} = \sum C_j \cdot h_j \cdot \frac{dV}{d\theta} + V \cdot \sum h_j \cdot \frac{dC_j}{d\theta}$$

Pero de (12)

$$\frac{d}{d\theta} (V \cdot \sum C_j \cdot h_j) - V \cdot \sum C_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{d\theta} = \sum C_j h_j \cdot \frac{dV}{d\theta} + V \cdot \sum h_j \cdot \frac{dC_j}{d\theta}$$

Por consiguiente

$$\frac{d(V \cdot \sum C_j \cdot H_j)}{d\theta} = V \cdot \sum C_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{d\theta} + \sum F_{j0} \cdot h_j - \sum F_j \cdot h_j - \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} \quad (17)$$

Por lo tanto, reemplazando los términos de (8) por (9), (10), (11) y (17) (equivalente a (12)), en (8) obtenemos el balance de energía valido para cualquier reactor a mezcla perfecta:

$$\sum F_{j0} \cdot h_{j0} - \sum F_j \cdot h_j - Q = V \cdot \sum C_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{d\theta} + \sum F_{j0} \cdot h_j - \sum F_j \cdot h_j - \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} \quad (18)$$

$$\sum F_{j0} \cdot (h_{j0} - h_j) - Q = V \cdot \sum C_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{d\theta} - \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} \quad (19)$$

pero como

$$\sum F_{j0} \cdot (h_{j0} - h_j) = \sum F_{j0} \cdot \int_T^{T_0} Cp_j \cdot dT \quad (20)$$

Reemplazando (20) en (19) queda:

$$\sum F_{j0} \cdot \int_T^{T_0} Cp_j \cdot dT - Q = V \cdot \sum C_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{d\theta} - \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} \quad (21)$$

2. Reactor tanque continuo

2.1. Balance de masa

Al reactor tanque continuo se lo esquematiza como se ve en la Figura 2. Es un reactor continuo de mezcla perfecta ($Pl. \neq f(x,y,z)$) y estacionario, es decir, las variables intensivas no son función del tiempo ($Pl. \neq f(\theta)$). Para un dado reactivo, la concentración varía desde el valor que tiene en la corriente de entrada al valor de la concentración en la corriente de salida, como se ve en la Figura 2. Además, todas las variables intensivas en el reactor tienen el mismo valor que en la corriente de salida. Como consecuencia de ser estacionario, el término de acumulación es nulo; luego, teniendo en cuenta el balance de masa (7), el balance de masa para un reactor tanque continuo se puede expresar:

$$F_{j0} - F_j - r_j V = 0 \quad (22)$$

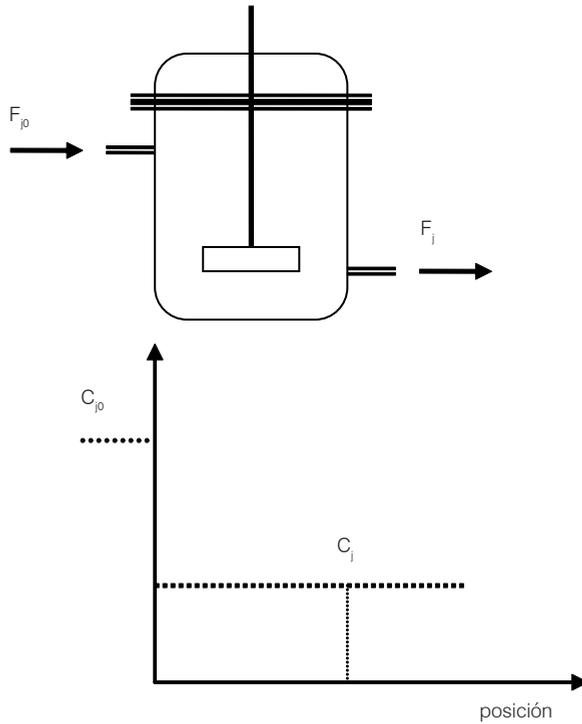


Figura 2. Reactor tanque continuo.

Como $F_j = F_{j0} (1-x_j)$ y haciendo uso de otras variables definidas en el Capítulo 2 (“Estequiometría”) como la conversión, la ecuación (22) se puede escribir en otras formas:

$$\frac{V}{F_{j0}} = \frac{x_j}{r_j} \quad (23) \quad \theta_R = \frac{V}{F_{V0}} = \frac{C_{j0} x_j}{r_j} \quad (24)$$

donde θ_R (tiempo) se lo conoce como *tiempo de residencia*. En los casos donde no hay diferencia apreciable de densidad, θ_R es el tiempo de residencia real, es decir el tiempo de residencia promedio que los reactivos permanecen dentro del reactor. En el caso de diferencia apreciable de densidad θ_R , es un tiempo hipotético de residencia. Las ecuaciones (22), (23) y (24) son completamente generales. En el caso de que la densidad sea constante, $F_{V0} = F_v$, por lo tanto:

$$\frac{V}{F_{V0}} = \theta_R = \frac{C_{j0} - C_j}{r_j} \quad (25)$$

2.2. Balance de energía

Por ser estacionario, el reactor tanque continuo mantiene cualquier propiedad

intensiva constante e independiente del tiempo. Por ello la ecuación (21) queda:

$$\sum F_{j0} \cdot \int_T^{T_0} C\rho_j \cdot dT - Q + \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} = 0 \quad (26)$$

Esta ecuación deberá ser resuelta en forma conjunta con el balance de masa en alguna de sus variantes (ecuaciones 22-25). En los casos en que se conozca la temperatura de operación del reactor, T , y la temperatura de entrada T_0 , el primer término de (26) se puede calcular y queda representado por un número, lo mismo que ΔH , que podrá ser evaluado correctamente a la temperatura de reacción.

Sin embargo, algunas veces la temperatura del reactor es una variable a diseñar, es decir que no es conocida *a priori*. En esos casos, el primer término de (26) es una función no lineal de la temperatura, lo mismo que r_j , en donde T aparece en una exponencial. Por eso motivos, la ecuación (26) suele utilizarse en una forma más simple, haciendo uso normalmente de simplificaciones que normalmente introducen errores de muy pequeña magnitud frente a los que pueden cometerse por la aproximación de una expresión cinética.

El primer término de (26) puede hacerse:

$$\sum F_{j0} \cdot \int_T^{T_0} C\rho_j \cdot dT = F_{V_0} \cdot \overline{C\rho_v} \cdot (T_0 - T) \quad (27)$$

donde $\overline{C\rho_v}$ es la capacidad calorífica media de la mezcla que entra al reactor por unidad de volumen. La transferencia calórica Q se puede escribir:

$$Q = b \cdot (T - t_1) \quad (28)$$

donde b es un parámetro que depende del tipo de intercambio térmico y es función de las propiedades y el caudal del fluido de intercambio, de la superficie de intercambio y del coeficiente global de transferencia. La temperatura t_1 es la temperatura de entrada del fluido de intercambio térmico.

Sustituyendo (27) y (28) en (26) tenemos:

$$F_{V_0} \cdot \overline{C\rho_v} \cdot (T_0 - T) - b \cdot (T - t_1) + \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} = 0 \quad (29)$$

La ecuación (29) es la forma más útil del balance de energía. El primer término puede ser mayor, menor o igual a cero, dependiendo del valor de la temperatura de entrada frente a la temperatura del reactor. El segundo término tiene en cuenta el intercambio térmico; si $(T - t_1) > 0$ estamos en un caso de enfriamiento, mientras que si $(T - t_1) < 0$ estaremos en un caso de calefacción. El parámetro b es siempre positivo, o nulo en el caso de reactor adiabático. El tercer término tiene en cuenta el

calor generado o consumido por la reacción química. El calor de reacción ΔH que aparece en la expresión está referido a la unidad estequiométrica y tiene unidades de energía/mol (cal/mol, por ejemplo). Si la reacción es exotérmica ΔH será negativo y como el ν_j para un reactivo es negativo, el término queda, en definitiva, como un aporte de energía.

2.3. Producción

La ecuación de partida para el cálculo de la producción es la ecuación (24) vista en el Capítulo 2, es decir:

$$F_j = F_{j0} - \frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot F_{k0} \cdot X_k \quad (30)$$

que nos da el caudal molar que se obtiene de la especie j. Para tener en cuenta los casos en que un producto al que se refiere la producción sea alimentado en forma conjunta con los reactivos, la producción deberá expresarse:

$$P_j = \Delta F_j = F_j - F_{j0} = - \frac{\nu_j}{\nu_k} F_{k0} \cdot X_k \quad (31)$$

2.4. Diseño del reactor tanque continuo

El reactor tanque continuo, debido a su condición de estacionario y de mezcla perfecta, es isotérmico en el tiempo y en el espacio. La temperatura de trabajo del reactor queda fijada por el balance de energía y para el diseño se pueden considerar dos casos; **a)** que el reactor trabaje sin intercambio térmico con el medio dando lugar a un reactor adiabático; **b)** que entre el reactor y el medio exista intercambio térmico y se haga necesario calcular el sistema de intercambio. Siempre que pueda diseñarse el reactor como adiabático, es conveniente, tanto por su simplicidad como por economía; sin embargo, esto es en muchos casos imposible.

Para realizar el diseño del reactor se requiere la solución simultánea de las ecuaciones (22) y (26) o cualquier otro par representativo de los balances de masa y energía, tales como:

-Balance de masa:
$$\theta_R = \frac{V}{FV_0} = \frac{C_{j0} X_j}{r_j} \quad (24)$$

-Balance de energía:
$$FV_0 \cdot \overline{Cp}_v \cdot (T_0 - T) - b \cdot (T - t_1) + \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{\nu_j} = 0 \quad (29)$$

Dividiendo (29) por $FV_0 \overline{Cp}_v$ y reordenando:

$$T = T_0 - b \frac{(T - t_1)}{FV_0 \cdot \overline{Cp}_v} + \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{FV_0 \cdot \overline{Cp}_v} \quad (32)$$

Dadas las condiciones del problema a resolver, la solución de (24) y (32) nos permite el diseño del reactor. En el caso de que el reactor sea adiabático, tendremos $b=0$ en (32) y en consecuencia no se requiere diseñar el intercambiador. Si es con intercambio, se deberá resolver en forma completa, y el diseño llegará a las variables de proceso propias del reactor, tales como tiempo de residencia, temperatura, conversión, etc. Como también al equipo de intercambio térmico (camisa, serpentín externo o interno, tipo de fluido de intercambio, etcétera).

- Ejemplo 1:

Se desea producir 1000 kg/h de una solución de ácido acético al 40 % (en peso) efectuando la hidrólisis de anhídrido acético en un reactor tanque continuo operado a 50 °C. Calcular: **a)** el volumen de reactor necesario si la conversión exigida es del 95 % **b)** la concentración inicial de anhídrido acético necesaria para lograr el porcentaje de ácido exigido a la salida.

Se dispone de los siguientes datos adicionales:



Solución:

$$\mathbf{a)} \quad \frac{V}{F_{V_0}} = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{k \cdot C_{A0} (1 - X_A)} \quad \therefore \quad V = \frac{F_{V_0}}{k} \cdot \frac{X_A}{(1 - X_A)}$$

$$F_{V_0} = \frac{Fm}{\rho_0}$$

Para la solución de AcH al 40 % a 40 °C, $\rho = 1,033 \text{ kg/lit}$, que extrapolando a 50 °C da $\rho = 1,027 \text{ kg/lit}$. Considerando densidad constante e igual a la de salida:

$$F_{V_0} = \frac{1000 (\text{kg/h})}{1,027 (\text{kg/lit})} = 973,7 \text{ lit/h} \quad \text{A } 50 \text{ }^\circ\text{C}, \quad k = 0,6705 \text{ min}^{-1}$$

Por lo tanto:

$$V = \frac{973,7 \text{ lit/h}}{0,6705 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \text{ min/h}} \left(\frac{0,95}{1 - 0,95} \right) \quad \mathbf{V = 460 \text{ lit}}$$

$$\mathbf{b)} \quad C_{A0} = \frac{F_{A0}}{F_{V_0}} \quad F_C = \frac{0,4 \cdot 1000}{60} = 6,6 \text{ KmolC/h}$$

$$F_C = 2 F_{A0} X_A \quad \therefore \quad F_{A0} = F_C / 2 X_A = 3,50 \text{ Kmol A/h}$$

$$\mathbf{C_{A0} = 3,5 / 973,7 = 3,60 \text{ gmol A/lit}}$$

Como se habrá observado, el volumen del reactor pudo calcularse sin el conocimiento de la concentración inicial de A. Este hecho sólo ocurre –y además es típico de ellas– en las reacciones de primer orden que transcurren a densidad constante.

Al definir la temperatura de reacción, el volumen se calcula sólo con el balance de masa. Para tener más información como, por ejemplo, la temperatura de ingreso, etc., se requiere el balance de energía.

2.4.1. Diseño adiabático

En el caso del reactor adiabático $b=0$ en (32), se tiene.

$$T = T_0 + \frac{r_j \cdot V \cdot \Delta H}{F_{V_0} \cdot \bar{C}_{p_v} \cdot v_j} \quad (33)$$

Y reemplazando (24) en (33):

$$T = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{\bar{C}_{p_v} \cdot v_j} \cdot x_j \quad (34)$$

Que establece una relación lineal entre T y x_j . Esta relación lineal da los infinitos puntos de trabajo posibles del reactor tanque, siendo el punto real de trabajo la solución simultánea de (34) y el balance de masa (24). De (24):

$$x_j = \frac{\theta_R \cdot r_j}{C_{j0}} = \frac{\theta_R}{C_{j0}} \cdot f(T, x_j) \quad (35)$$

que es otra relación x_j vs. T . La forma que suele tomar la relación (35) a θ_R y C_{j0} constantes es la indicada en la Figura 3. Allí también se muestra la recta x_j vs. T de la ecuación (34) con pendiente positiva para el de una reacción exotérmica o negativa

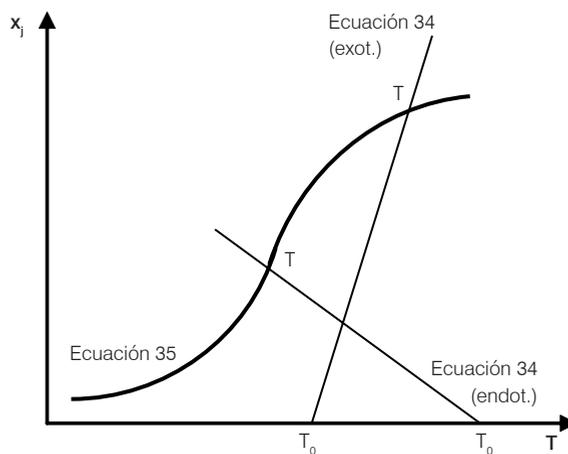


Figura 3. Balances de masa y energía para el reactor tanque continuo adiabático.

para una reacción endotérmica. La intersección de la curva ecuación 35 y la recta correspondiente a la ecuación 34 es el punto de trabajo del reactor.

En el caso de que T sea fijada de antemano, no hace falta hacer el gráfico para diseñar el reactor. Sin embargo, el gráfico es útil para analizar el reactor y poner claramente en evidencia el efecto de los parámetros tales como θ_R , C_{j0} , T_0 , etcétera.

- Ejemplo 2:

Si se pretende hacer trabajar en forma adiabática al reactor calculado en el problema anterior (Ejemplo 1), ¿a qué temperatura deberá alimentarse la solución de anhídrido acético?

Los calores de formación estandar ($\Delta H_{298\text{K}}^0$) para anhídrido acético (A), agua (B), ácido acético (C) son: -155,15; -68,3 y -116,2 Kcal/mol, respectivamente.

Solución:

$$T = T_0 + \frac{C_{A0} \cdot \Delta H}{C_{p_v} \cdot v_A} \cdot X_A \qquad \Delta H = 2 \Delta H_C^0 - \Delta H_A^0 - \Delta H_B^0 = -8950 \text{ cal/mol}$$

donde se ha supuesto que el ΔH varía lo suficientemente poco con T como para aceptar el valor de 25 °C como correcto a 50 °C. Para el calculo de $\overline{C_{p_v}}$ se obtuvo interpolando valores para una mezcla acético-agua a 39 °C.

$$C_{pm} = 0,84 \text{ cal/g. } ^\circ\text{C}$$

Teniendo en cuenta la densidad $\overline{C_{p_v}} = 0,86 \text{ Kcal/lit. } ^\circ\text{C}$

Por lo tanto:

$$T_0 = 50 - \frac{3,6 \cdot (-8950)}{860 \cdot (-1)} \cdot 0,95 = 14,4^\circ\text{C} \qquad T_0 = 14,4^\circ\text{C}$$

2.4.2. Diseño con intercambio

El diseño requiere la resolución simultánea de (24) y (32). Suponiendo conocidos los datos termodinámicos, la cinética, la estequiométrica y la composición de la alimentación, las ecuaciones (24) y (32) ofrecen siete variables: V , Fv_0 , x_j , T_0 , T , b y t_r . En realidad b y t_r corresponden al sistema de intercambio térmico, por lo que pueden considerarse como una única variable Q [$Q = b(T - t_r)$], de modo que las variables quedan reducidas a seis. Como hay dos ecuaciones, será necesario, de acuerdo con las condiciones y criterio del proyectista, fijar cuatro variables y calcular las otras dos. De las variables que se fijen dependerá el problema a resolver; los casos más simples se tienen cuando la temperatura de reacción es uno de los parámetros fijados. Éste es, por otra parte, el caso más común, ya que la temperatura de

reacción sale normalmente de un balance entre la cinética y condiciones tales como el equilibrio (reacciones exotérmicas reversibles), reacciones laterales, descomposición de productos, etc. Otra variable que no permite margen de movimiento es la producción, ya que normalmente se diseña para un valor determinado de ésta. Fijada la producción, puede también quedar fijado el caudal volumétrico si es que se desea trabajar a una conversión determinada. Asimismo, puede jugarse con la relación $F_{V_0} - x_j$ y esto dependerá de la calidad necesaria del producto de salida del reactor o del costo de una posterior etapa de concentración del producto deseado, etcétera.

Algunas veces, lo que se desea es aprovechar un reactor disponible y entonces el volumen V es una variable que se fija.

Cuando entre las cuatro variables que se fijan no está la temperatura de reacción, se está en el caso que ofrece más complicaciones desde el punto de vista del cálculo, ya que la temperatura no se puede despejar a partir de (24) y (32) y las soluciones deben afrontarse numérica o gráficamente.

- Ejemplo 3:

Si al reactor del Ejemplo 1 necesitamos operarlo a 50 °C y la temperatura de entrada de la solución de anhídrido es de 30 °C, determine y diseñe el área necesaria de una camisa de intercambio que permita tal operación. Suponga que trabaja con agua de refrigeración a 15 °C y a un caudal suficiente como para suponer temperatura constante del medio refrigerante en toda la camisa. El coeficiente global de transferencia de calor U es igual a 225 Kcal/m² . h . °C.

Solución:

$$T = T_0 - b \frac{(T - t_1)}{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v} + \frac{r_A \cdot V \cdot \Delta H}{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v \cdot v_A}$$

Sabiendo que: $b = A U$; $v_A = -1$; $r_A \cdot V = F_{A0} \cdot x_A$

$$T = T_0 - \frac{A \cdot U (T - t_1)}{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v} - \frac{F_{A0} \cdot V \cdot \Delta H}{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v} \cdot x_A$$

$$A = \frac{(T_0 - T) F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v - F_{A0} \Delta H \cdot x_A}{U (T - t_1)}$$

$$A = \frac{(30 - 50) \cdot 973,7 \cdot 860 - 3510 \cdot (-8950) \cdot 0,95}{225000 (50 - 15)} = 1,66 \text{ m}^2$$

Como el volumen del reactor ya está diseñado ($V = 460$ lt), si adoptamos una geometría cilíndrica de igual diámetro que altura tenemos:

$$V = \frac{\Pi \cdot d^2}{4} \cdot d = \frac{\Pi \cdot d^3}{4}$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V}{\Pi}} = 84 \text{ cm}$$

Adoptando el encamisado que se muestra en la Figura a, calcularemos la altura h hasta la cual deberá elevarse la camisa.

Área del fondo: A_f

$$A_f = \frac{\Pi \cdot d^2}{4} = 0,55 \text{ m}^2$$

Área lateral: A_l

$$A_l = A - A_f = 1,11 = \Pi \cdot d \cdot h$$

$$h = 0,42 \text{ m}$$

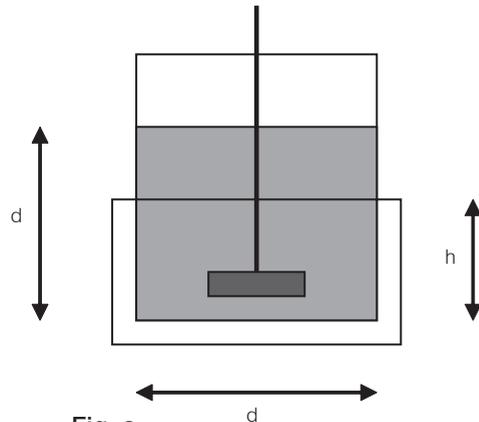


Fig. a

- Ejemplo 4:

Para poner en práctica el proceso estudiado en el Ejemplo 1 se ha adquirido un reactor en desuso de 460 lt (igual volumen que el ya diseñado) pero con un serpentín externo de 1 m² de área de intercambio. Se desea mantener la misma producción, conversión, temperatura de reacción, etc., y se dispone de alimentación a 25 °C y agua de enfriamiento a 15 °C. Puesto a prueba el reactor, se ajustó el caudal de agua de refrigeración para que la operación transcurra a 50 °C, obteniéndose una temperatura de salida del fluido refrigerante de 25 °C.

a) Calcule el caudal del fluido refrigerante.

b) Verifique si el coeficiente de transferencia térmica del serpentín está dentro de valores adecuados, ya que se presume que el óxido depositado puede haber disminuido marcadamente el U .

Solución:

La cantidad de calor transferida al fluido refrigerante:

$$Q = b \cdot (T - t_1) = G \cdot C_{pm} \cdot \left(1 - e^{-\frac{AU}{GC_{pm}}} \right) (T - t_1) \quad (a)$$

Pero también

$$Q = G \cdot C_{pm} (t_2 - t_1) \quad (b)$$

La cantidad de calor Q puede calcularse por el balance de energía (29):

$$Q = F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v (T_0 - T) + r_A \cdot V \cdot \Delta H / v_A$$

$$Q = F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v (T_0 - T) - F_{A0} \cdot \Delta H \cdot x_A \quad (c)$$

$$Q = 973,7 \cdot 860 (25 - 50) - 3510 (-8950) 0,95 = 8909 \text{ Kcal/h} \quad (d)$$

Sustituyendo (d) en (b) tenemos, siendo el Cpm del agua = 1 Kcal/kg. °C

$$G = \frac{Q}{Cpm (t_2 - t_1)} = \frac{8909}{1 \cdot (25 - 15)} = 890,9 \text{ kg/h}$$

Verificación de U:

Reemplazando Q y G en (a) y despejando U:

$$U = \frac{-G \cdot Cpm}{A} \ln \left[1 - \frac{Q}{G \cdot Cpm \cdot (T - t_1)} \right] = \frac{-G \cdot Cpm}{A} \ln \left[1 - \frac{t_2 - t_1}{T - t_1} \right]$$

$$U = \frac{-890,9 \cdot 1}{1} 2,303 \log \left(1 - \frac{10}{35} \right) \cong 300 \frac{\text{Kcal}}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2}$$

Comparando los valores de U para serpentín externo con líquido refrigerante (300 a 800 Kcal / h . m² . °C) del Apéndice I se observa que se encuentra en límite inferior. Se concluye que la presunción hecha acerca del óxido depositado puede ser cierta.

2.5. Estabilidad del reactor tanque continuo

Consideremos una reacción exotérmica, irreversible de primer orden, tal como

$$r_j = k \cdot C_j = k \cdot C_{j0} \cdot (1 - x_j) \quad (36)$$

que se lleva a cabo en un reactor tanque continuo adiabático, a densidad constante.

Del balance de masa (24) tenemos:

$$\theta_R = \frac{C_{j0} \cdot x_j}{k \cdot C_{j0} \cdot (1 - x_j)} \quad (37)$$

que reagrupada nos da:

$$x_j = \frac{k \cdot \theta_R}{1 + k \cdot \theta_R} \quad (38)$$

Poniendo la constante de Arrhenius en función de la temperatura:

$$x_j = \frac{A \cdot e^{-E/RT} \cdot \theta_R}{1 + A \cdot e^{-E/RT} \cdot \theta_R} = \frac{A \cdot \theta_R}{e^{E/RT} + A \cdot \theta_R} \quad (39)$$

Funciones como la presente son las que generan las curvas típicas $x_j - T$ a θ_R constante, tal como la vista en la Figura 3 y que se reproduce en la Figura 4. Esta curva que liga x_j con T a través del balance de masa representa los infinitos puntos posibles de trabajo del reactor tanque. El balance de energía para el reactor tanque adiabático puede escribirse reagrupando (34), y multiplicando ambos miembros por F_{V_0} se obtiene:

$$F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v (T - T_0) = F_{j_0} \cdot x_j \cdot \Delta H / \nu_j \quad (40)$$

(Q_c)
 (Q_g)

donde ambos términos son positivos, ya que por ser la reacción exotérmica $T > T_0$ y $\Delta H < 0$.

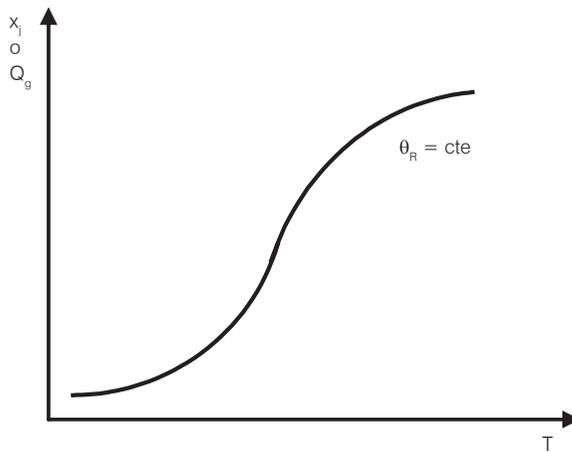


Figura 4. Balances de masa del reactor tanque continuo.

El término de la izquierda de la ecuación (40) (Q_c) da la energía consumida al elevar la temperatura desde el nivel térmico correspondiente a la alimentación, T_0 , hasta el nivel T en que se produce la reacción. El término de la derecha (Q_g) contempla la generación de energía por reacción química. En última instancia (40) es una ecuación que establece la igualdad entre el calor consumido, Q_c , y el calor generado, Q_g . En la Figura 4 se graficó x_j vs. T suponiendo que ΔH se mantenga aproximadamente constante en el rango de temperatura estudiado. También podría representarse el calor generado en la misma figura con sólo un cambio de escala, ya que:

$$Q_g = F_{j_0} \cdot x_j \cdot \Delta H / \nu_j \quad (41)$$

La ecuación (40) que representa el balance de energía, si despejamos x_j , puede escribirse reemplazando $F_{V_0}/F_{j_0} = 1/C_{j_0}$

$$x_j = -\frac{v_j \cdot \overline{Cp}_v}{C_{j0} \cdot \Delta H} \cdot T_0 + \frac{v_j \cdot \overline{Cp}_v}{C_{j0} \cdot \Delta H} \cdot T \quad (42)$$

y esta ecuación muestra que entre x_j y T existe una relación lineal.

En la Figura 5 se representan ambas ecuaciones x_j vs. T , una obtenida del balance de masa (39) y otra del balance de energía (42). El punto de intersección de ambas curvas nos da la condición de trabajo del reactor. En este caso, el reactor trabajará con una conversión muy baja al ser alimentado a una T_0 baja.

En la Figura 6 también se muestran curvas del balance de energía, Q_g y del balance de masa, Q_c . En este caso el reactor trabaja a un buen nivel de conversión correspondiente a la intersección de las dos curvas puesto que el reactor se alimenta a una T_0 más alta.

Las Figuras 5 y 6 muestran dos estados estables de funcionamiento del reactor tanque continuo adiabático. La Figura 6 corresponde a una reacción casi completa, y si la intersección se da sin aporte ni quita de calor, estamos en un caso de autotermia y la reacción se automantiene.

La Figura 5 corresponde a un punto de intersección muy bajo y prácticamente no hay conversión.

Teniendo en cuenta la forma sigmoideal de la curva de generación de calor, puede predecirse que serán más probables las intersecciones para bajas o altas conversiones que para valores intermedios. Esto es verdad para las reacciones exotérmicas que estamos estudiando, y está de acuerdo con la práctica. Ejemplos de este tipo de reacciones son las de combustión o neutralización, que son del tipo todo o nada. Si la reacción es endotérmica, la pendiente de la curva de consumo cambia de signo y la intersección se hace más factible en la zona central, como se graficó en la Figura 3.

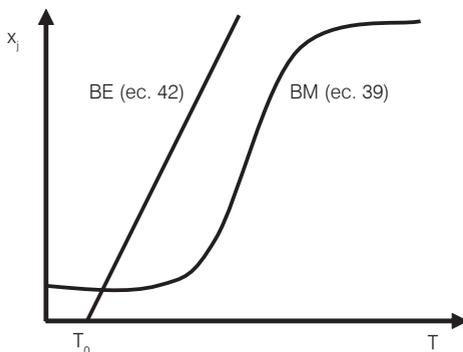


Figura 5.
Operación en punto estable inferior.

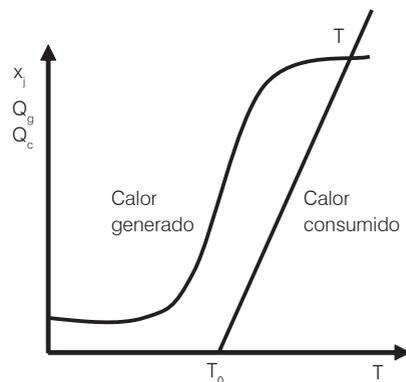


Figura 6.
Operación en punto estable superior.

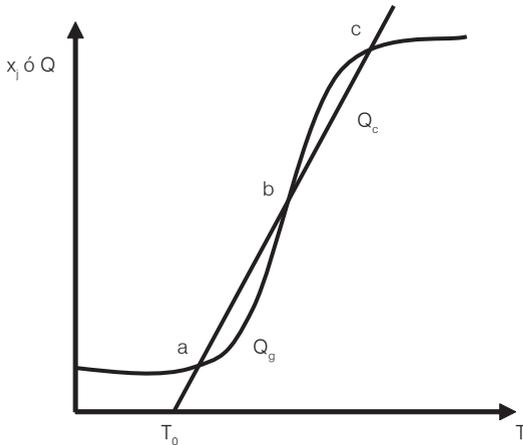


Figura 7. Sistema con tres soluciones posibles.

Volviendo a las reacciones exotérmicas, algunas veces se presentan casos en que la solución de ambos balances (o sea, cuando se igualan los calores) da lugar a tres soluciones distintas, como puede verse en la Figura 7. Las tres soluciones vienen dadas por las intersecciones *a*, *b* y *c*. Las intersecciones superior e inferior son las vistas y a tales puntos se los denomina **estables**.

El punto *b* tiene características muy distintas; aunque la generación y eliminación de calor sean iguales, el sistema no puede trabajar en forma estable. Si se produce un ligero aumento de temperatura, el calor generado se hace mayor que el consumido, por lo tanto la temperatura seguirá aumentando hasta alcanzar el estado *c*. De manera similar, cualquier disminución de *T* produce una caída en la conversión hasta llegar al punto *a*. Por lo tanto, aunque *b* es un punto estacionario del sistema, **no es estable**. Más aún, el punto *b* es solución matemática pero es un punto ficticio de funcionamiento.

El problema de estabilidad de los reactores tanques no queda circunscripto únicamente a los reactores adiabáticos. De las ecuaciones (29) y (23) se obtiene:

$$F_{j0} \cdot \frac{\Delta H}{v_j} \cdot x_j = -(Fv_0 \cdot \overline{Cp}_v \cdot T_0 + b \cdot t_1) + (b + Fv_0 \cdot \overline{Cp}_v) \cdot T \quad (43)$$

donde el término de la izquierda da la generación y los de la derecha el consumo. Como antes, el análisis es válido ya sea como calores o como conversión. El término de generación no se modifica, pero el de consumo cambia tanto de pendiente como de ordenada al origen. En la Figura 8 se esquematiza, para una reacción exotérmica irreversible, lo que sucede con un reactor adiabático y con uno con enfriamiento.

Lo hasta ahora visto correspondió a reacciones exotérmicas irreversibles. En el caso de los reversibles, existe un cambio fundamental en la curva de generación de calor (B.M) (o en la x_j vs. T).

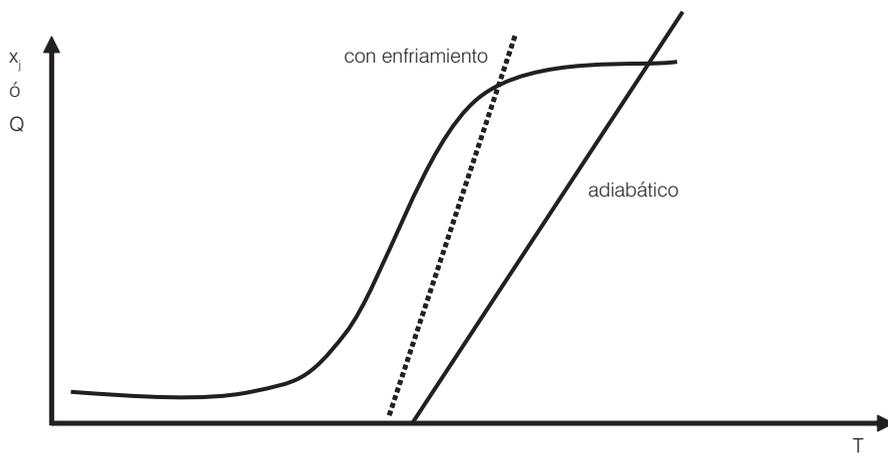


Figura 8. Efecto del intercambio térmico. Reacción irreversible.

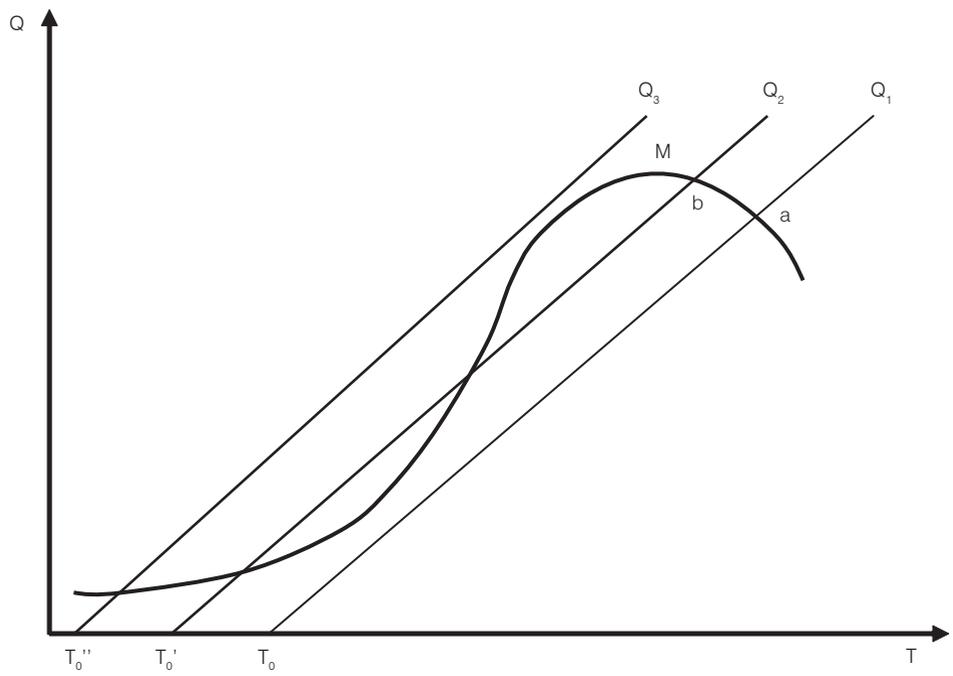


Figura 9. Efecto del intercambio térmico. Reacción exotérmica reversible.

Como se recordará, la conversión (y por lo tanto el calor generado) disminuye con el aumento de temperatura, lo que da lugar a una curva de generación del tipo que se ve en la Figura 9.

Una curva de eliminación de calor (B.E.) con una alimentación a una temperatura T_o , tal como Q_1 que origina un estado estacionario en a , da lugar a una menor conversión que una curva de eliminación de calor tal como Q_2 (b) que corresponde a una temperatura de alimentación más baja T_o' . Las mejores conversiones se lograrían sin duda con una recta del balance de energía que pase por el máximo (M). Sin embargo, si la temperatura de alimentación baja a T_o'' , que correspondería a una línea Q_3 , se obtendría casi el cese o apagado de la reacción.

2.6. Histéresis

Veremos ahora cómo evoluciona térmicamente un reactor tanque continuo adiabático cuando se incrementa lentamente la temperatura de entrada de la alimentación T_o .

De (40):

$$Q_c = Fv_o \cdot \overline{Cp}_v \cdot T_o + Fv_o \cdot Cp_v \cdot T \quad (44)$$

De (39) y (40):

$$Q_g = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j} \left(\frac{A \cdot \theta_R}{e^{E/RT} + A \cdot \theta_R} \right) \quad (45)$$

Se puede observar que, mientras la sigmoideal de calor generado no varía, sí se modifica la recta del calor consumido en su ordenada al origen. En la Figura 10 se ven las curvas correspondientes a las ecuaciones (44) y (45) para distintas temperaturas de alimentación.

Hacemos una evolución partiendo del punto 1, aumentando la temperatura de entrada T_o lentamente para que en todo momento tengamos estado estacionario y analizamos qué sucede con la temperatura en el reactor. Con un incremento lento de T_o obtendremos una elevación correspondiente de T (1,2,3,4). Pero con un incremento de T_o después de 4, el sistema evolucionará drásticamente hasta 8 (realmente es un infinitésimo a la derecha de 4), registrándose una discontinuidad en este punto. La evolución está indicada en la Figura 11.

Físicamente, la reacción fue *encendida* debido a una alimentación lo suficientemente caliente.

A un aumento posterior de T_o corresponde un incremento continuo de T (8 → 9).

Pero si realizamos el camino inverso, partiendo de 9, a disminuciones de T_o le corresponden disminuciones de T que recorren la secuencia 9-8-7-6. Como vemos, en 8 no aparece la discontinuidad anterior, recién lo hace en 6, donde la T cae bruscamente hasta la correspondiente a 2. Físicamente, la reacción fue *apagada* por una alimentación demasiado fría. A una disminución posterior de T_o corresponde una disminución continua de T (2 → 1).

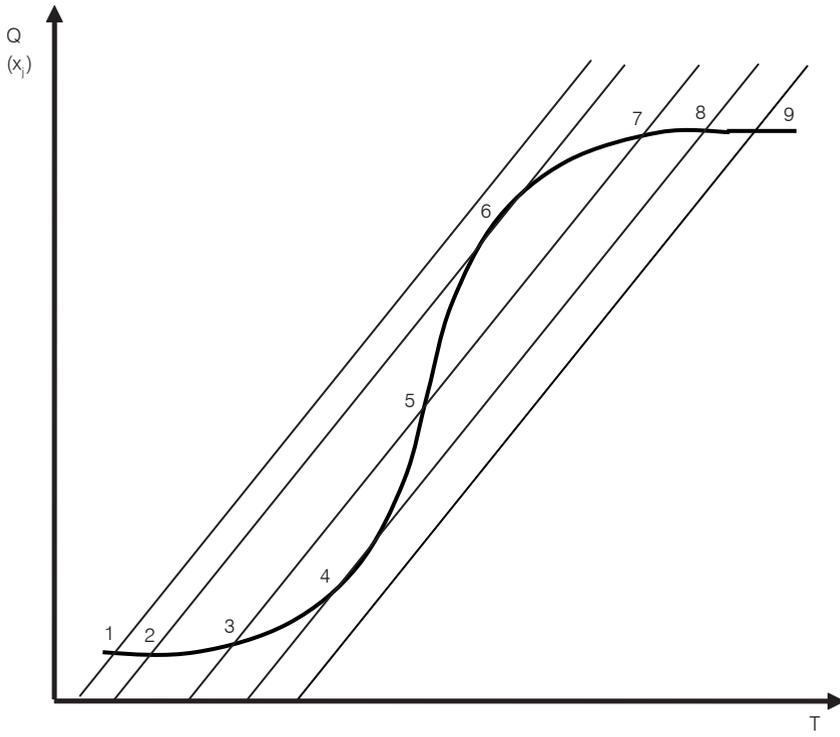


Figura 10. Efecto de la temperatura de alimentación.

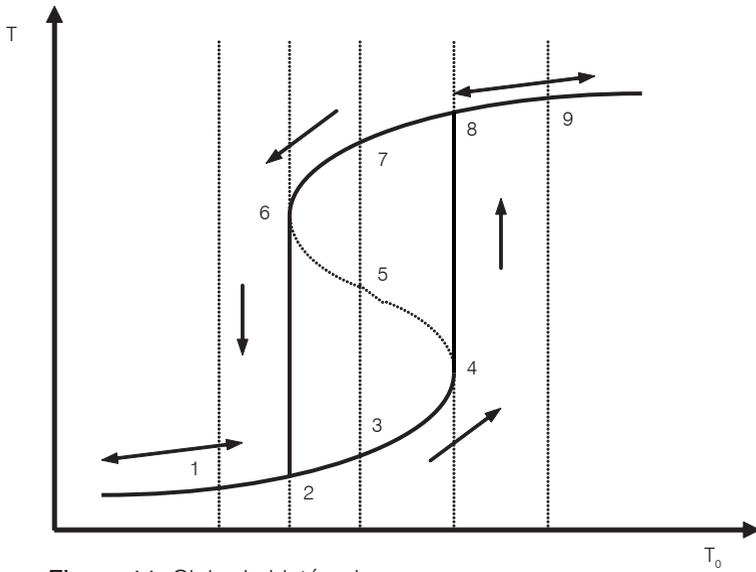


Figura 11. Ciclo de histéresis.

Se debe tener en cuenta que en el camino $4 \rightarrow 6$, o viceversa, no aparecen puntos de trabajo posibles del reactor. Esto es debido a que en el mismo *no existen puntos estables* de trabajo.

Estos problemas de estabilidad e histéresis están estrechamente relacionados con los casos prácticos de autotermia.

2.7. Autotermia

Cuando se está en presencia de una reacción exotérmica, es generalmente deseable emplear el calor liberado de alguna manera útil en la planta. Dicha utilización de calor suele implementarse precalentando la alimentación del reactor, particularmente cuando la reacción tiene lugar a altos niveles de temperatura y los reactivos están disponibles a menor temperatura. Un sistema reaccionante en el cual se produce dicha realimentación de calor de reacción hacia los reactivos entrantes, se dice que funciona en *régimen autotérmico*. El término "autotérmico" viene del hecho de que tales sistemas son prácticamente autosuficientes en cuanto a requerimientos de energía térmica y son capaces de operar a altos niveles de temperatura sin precalentar la alimentación por medios externos. Por ejemplo, si se pretende trabajar en un caso de alta conversión con una única solución posible, tal como el indicado en la Figura 6, con sólo llevar la temperatura de alimentación hasta T_0 , la reacción evolucionará rápidamente de tal manera que el reactor trabaje a la temperatura correspondiente al punto T' .

Pero si se pretende trabajar ahora en el punto T de un sistema con tres soluciones posibles (Figura 12) y venimos aumentando las temperaturas de alimentación hasta T_0 a pesar de las tres soluciones, nos encontramos sólo trabajando en el punto S .

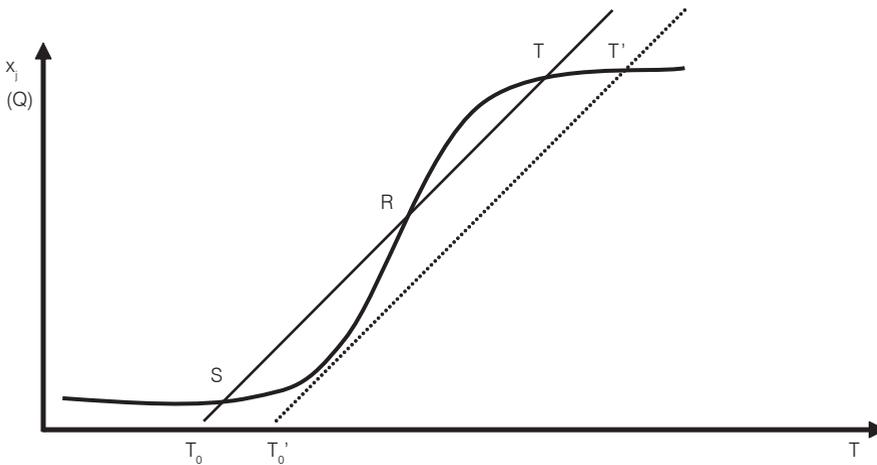


Figura 12. Encendido del reactor.

De lo visto anteriormente, para que el reactor trabaje en el punto T deberemos elevar la temperatura de alimentación de T_0 a T_0' (Figura 12); a partir de allí la temperatura de reacción evolucionará rápidamente hasta T' y luego deberemos enfriar la alimentación hasta T_0 , para que *recién ahora T sea el punto de trabajo del reactor*. Debe elevarse la temperatura hasta T_0 , ya que éste es el umbral o nivel mínimo que se debe superar para lograr el *encendido* del reactor.

Consideraciones similares a las realizadas para el reactor adiabático pueden hacerse para los reactores que llevan intercambio térmico. Además, de la misma forma que al variar la temperatura de alimentación tenemos el efecto de histéresis como el ya analizado, si modificamos otras variables como, por ejemplo, caudal volumétrico, concentración de reactivos, temperatura del fluido de intercambio, etc., se tienen también efectos especiales que pueden seguirse fácilmente con el balance de masa y energía.

Es necesario recordar una vez más que los efectos aquí discutidos corresponden a cambios en los parámetros del sistema lo suficientemente importantes como para llevar al reactor a un nuevo estado estacionario. En este caso se dice que se estudia la estabilidad estática del reactor. Se reserva el uso de estabilidad dinámica para el estudio de perturbaciones rápidas en el tiempo que no permiten que el reactor sea estudiado en su estado estacionario. Este campo cae fuera de los alcances de este tema y corresponde al campo de control de procesos.

- Ejemplo 5:

En un reactor tanque adiabático ocurre una reacción de primer orden con una cinética $r_A = k \cdot C_A$ siendo $k = 4,61 \cdot 10^8 \cdot e^{-9074,6/T}$ (para T en K y k en s⁻¹). El tiempo de residencia es 0,5 s y la relación

$$\frac{F_{A0} \cdot \Delta H}{F_{V0} \cdot \bar{C}_{p_v}} = -200 \quad (\text{en unidades compatibles})$$

a) Analizar gráficamente lo que ocurre con x y T de reacción si aumentamos la temperatura de entrada de la alimentación en el rango 340-420 K y viceversa.

b) Explicar cómo se deberá evolucionar para trabajar con una conversión de 0,95 y calcular la T_0 correspondiente.

Solución:

a) $r_A = k \cdot C_A$

del balance de masa:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x}{r_A} = \frac{x}{k \cdot C_{A0} (1-x)} = \frac{x \cdot F_{V0}}{k \cdot F_{A0} (1-x)}$$

Por lo que

$$k \cdot \theta_R = \frac{x}{(1-x)}$$

y

$$x = \frac{k \cdot \theta_R}{1 + k \cdot \theta_R} = \frac{\theta_R \cdot 4,61 \cdot 10^8 \cdot e^{-9074,6/T}}{1 + \theta_R \cdot 4,61 \cdot 10^8 \cdot e^{-9074,6/T}}$$

$$x = \frac{4,61 \cdot 10^8 \cdot 0,5}{0,5 \cdot 4,61 \cdot 10^8 + e^{9074,6/T}} = \frac{2,305 \cdot 10^8}{e^{-9074,6/T} + 2,305 \cdot 10^8} \quad (a)$$

Si damos valores a T y obtenemos los correspondientes de x, podemos construir la sigmoideal de la Figura a.

Del balance de calor:

$$T = T_0 - \frac{F_{A0} \cdot \Delta H}{F_{V0} \cdot C_{p_v}} \cdot x = T_0 + 200 \cdot x \quad (b)$$

O bien

$$x = \frac{T - T_0}{200} \quad (c)$$

Esta última ecuación representa la familia de rectas de pendiente 1/200 como las graficadas en la Figura a. Las rectas cortan a la sigmoideal en distintos valores de x y T que serán soluciones del sistema.

En la Figura b se grafican para cada T_0 dichos puntos de corte, excluyendo las soluciones inestables.

Se visualizan perfectamente las temperaturas de encendido y apagado del reactor, 405 y 350 K, respectivamente.

b) Para alcanzar la conversión de 0,95, si tenemos el reactor a temperaturas inferiores a la de encendido, deberemos aumentar T_0 hasta llegar al punto de operación D.

c) La secuencia recorrida por la conversión y la temperatura del reactor están dadas por los caminos ABCD y A'B'C'D' respectivamente.

3. Reactor tanque discontinuo

El reactor tanque discontinuo (único reactor de tipo discontinuo que se utiliza), en forma similar al tanque continuo y debido a su perfecto mezclado, ofrece la característica de que cualquier propiedad intensiva es independiente del espacio, es decir $P_i \neq f(x, y, z)$. Se lo esquematiza como se ve en la Figura 13 y por su característica no tiene corriente de entrada ni de salida.

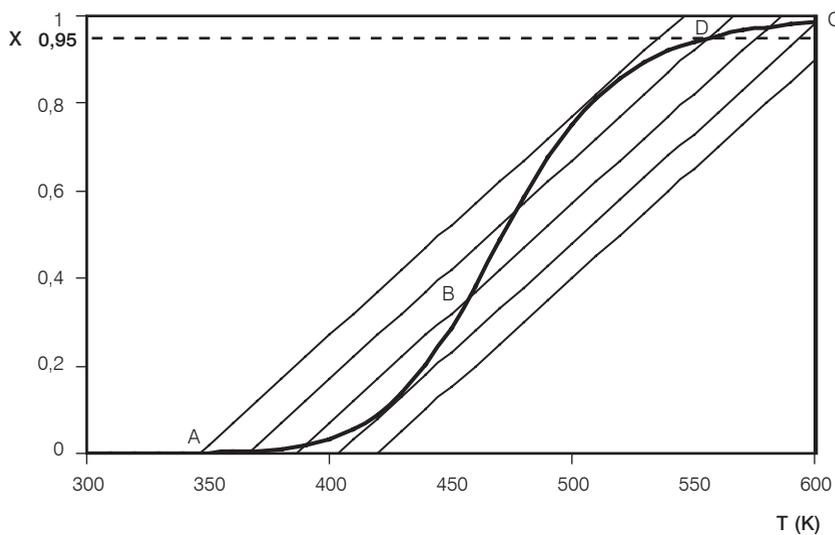


Figura a

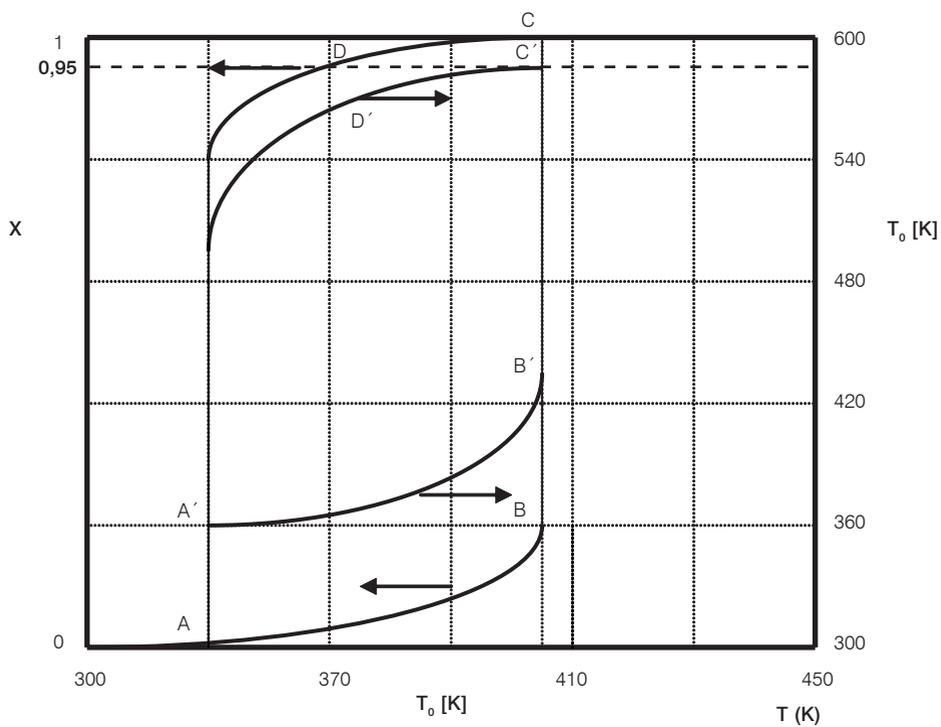


Figura b

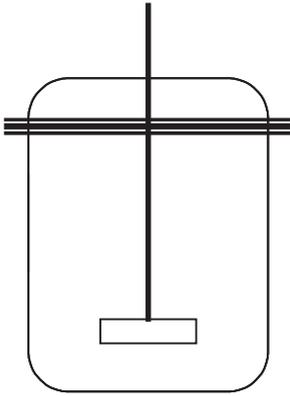


Figura 13. El reactor tanque discontinuo.

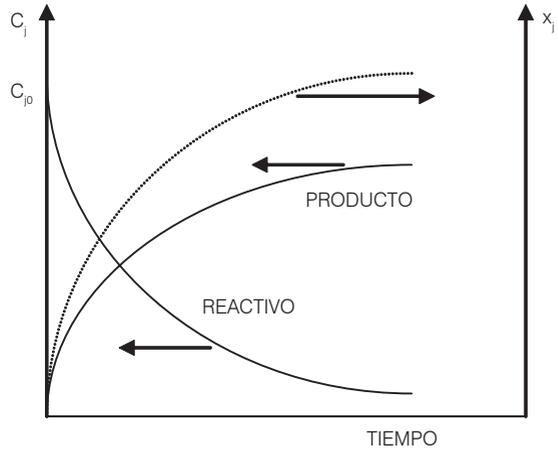


Figura 14. Perfil de concentraciones y conversión en función del tiempo.

El funcionamiento del reactor responde a la siguiente secuencia: carga, período de reacción, descarga y limpieza, repitiéndose el ciclo en forma indefinida o según la necesidad de producción. Durante el período de reacción la concentración de un reactivo se modifica con el tiempo en una forma similar a la que se muestra en la Figura 14. En la misma se muestra también cómo variará la concentración de un producto o la conversión de un reactivo. Queda claro que un reactor trabajando en tales características es no estacionario, es decir que una o más propiedades intensivas varían con el tiempo ($P_i = f(\theta)$)

3.1. Balance de masa

Recordando el balance de masa general para los reactores de mezcla perfecta, ecuación (7), de inmediato se ve que el reactor discontinuo tiene como expresión de balance de masa:

$$-r_j \cdot V = \frac{dn_j}{d\theta} \quad (46)$$

o en función de la conversión $r_j \cdot V = n_{j0} \frac{dx_j}{d\theta} \quad (47)$

En el caso muy común del reactor discontinuo trabajando a volumen constante, o sea, cuando la densidad de la mezcla reaccionante no cambia, las expresiones (46) y (47) se transforman en:

$$-r_j = \frac{dC_j}{d\theta} \quad (48)$$

o en función de la conversión $r_j = \frac{dC_j}{d\theta} = C_{j0} \frac{dx_j}{d\theta}$ (49)

3.2. Balance de energía

El balance de energía para el reactor discontinuo se obtiene del balance general, ecuación (21), para cualquier reactor de mezcla perfecta, anulando el término en que aparecen las corrientes de entrada.

$$r_j \cdot V \cdot \Delta H / \nu_j - Q = V \cdot \sum C_j \cdot C_{p_j} \cdot \frac{dT}{d\theta} \quad (50)$$

Esta ecuación deberá ser resuelta en forma conjunta con el balance de masa en alguna de sus versiones, ecuaciones (46) y (49).

La ecuación (50) ha sido derivada a partir de un balance entálpico, o sea, es una expresión correcta en los casos de presión constante. Los reactores discontinuos operan normalmente con sistemas líquidos en donde es totalmente válida la condición de presión constante. Si se trabajara con gases a volumen constante y presión variable, el balance general podría ser reformulado en función de la energía interna, en cuyo caso la ecuación (50) se transforma en:

$$r_j \cdot V \cdot \Delta U / \nu_j - Q = V \sum C_j \cdot C_{v_j} \cdot \frac{dT}{d\theta} \quad (51)$$

Sin embargo, aun en los escasos ejemplos de reacciones gaseosas en sistemas discontinuos, la diferencia entre (50) y (51) es lo suficientemente pequeña como para preferir siempre la utilización de la ecuación (50), de la que se tiene mayor información.

La resolución de la ecuación (50) en forma conjunta con el balance de masa no es un problema matemáticamente simple, ya que: $r_j = f(T, x_j)$, $\Delta H = f(T)$, $Q = f(T)$, $C_j = f(x_j)$ y $C_{p_j} = f(T)$.

El volumen normalmente puede considerarse constante. La temperatura de reacción generalmente se moverá en un entorno prefijado por quien diseña el reactor, con lo que es común poder hacer buenas estimaciones medias de los parámetros térmicos. Así, por ejemplo, se puede estimar un ΔH independiente de T . Asimismo, la sumatoria $\sum C_j \cdot C_{p_j}$ puede estimarse a distintos niveles de conversión y dentro del entorno de temperatura previsto que nos permitirá, en definitiva, obtener una capacidad calorífica media por unidad de volumen de mezcla reaccionante: $\sum C_j \cdot C_{p_j} = \overline{C_{p_v}}$

Con lo dicho, la ecuación (50) puede expresarse en una forma más adecuada para el cálculo:

$$r_j \cdot V \Delta H/v_j - b (T - t_1) = V \cdot \overline{Cp}_v \frac{dT}{d\theta} \quad (52)$$

Aquí se ha reemplazado la transferencia calórica Q por su equivalente $b (T - t_1)$, cuyo significado puede verse en el Apéndice I.

Si el reactor opera a temperatura constante, el balance de energía queda reducido a:

$$r_j \cdot V \cdot \Delta H/v_j = b (T - t_1) \quad (53)$$

que expresa claramente que toda la generación o consumo de calor por reacción química se ve compensado por la transferencia térmica.

Si el reactor opera en forma adiabática, el balance de energía se reduce a:

$$r_j \cdot \Delta H/v_j = \overline{Cp}_v \frac{dT}{d\theta} \quad (54)$$

que muestra que la energía desarrollada por la reacción química se transforma en una modificación de temperatura de la masa reaccionante.

3.3. Producción

Al igual que para reactores tanque continuo, la ecuación de partida para el cálculo de la producción es la ecuación del capítulo de estequiometría, es decir:

$$n_j = n_{j0} - \frac{v_j}{v_k} \cdot n_{k0} \cdot X_k \quad (55)$$

que nos da la cantidad Δn_j de moles de j que se obtiene para este caso de reactor discontinuo por cada ciclo de carga, reacción y descarga del reactor. El tiempo total θ_T , necesario para obtener dicha cantidad Δn_j es la suma del tiempo de reacción θ , más el tiempo muerto θ_M :

$$\theta_T = \theta + \theta_M \quad (56)$$

El tiempo muerto es el necesario para las operaciones de carga, descarga y limpieza del reactor, o sea que para la comparación de producción con reactores continuos la producción del discontinuo deberá expresarse:

$$P_j = \frac{\Delta n_j}{\theta_T} = \frac{\Delta (C_j \cdot V)}{\theta_T} \quad (57)$$

Siendo

$$\Delta n_j = n_j - n_{j0} = -\frac{\nu_j}{\nu_k} \cdot n_{k0} \cdot X_k \quad (58)$$

3.4. Diseño del reactor tanque discontinuo

3.4.1. Diseño isotérmico

Si el reactor es isotérmico y la temperatura de reacción es conocida, el balance de masa puede resolverse en forma independiente.

Cualquiera de las expresiones del balance de masa (46)-(49) permitirá el cálculo del tiempo de reacción. Por ejemplo, para el caso muy común de una reacción a volumen constante, a partir de (49) tenemos:

$$\theta = C_{j0} \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} \quad (59)$$

que es quizás la forma más usual de balance de masa integrado del reactor discontinuo. La integración de las otras ecuaciones (46), (47) y (48) nos conduce respectivamente a:

$$\theta = -\frac{1}{V} \int_{n_{j0}}^{n_j} dn_j / r_j \quad (60) \text{ (muy poco usual)}$$

$$\theta = n_{j0} \int_0^{x_j} dx_j / r_j \cdot V \quad (61)$$

$$\theta = -\int_{C_{j0}}^{C_j} dC_j / r_j \quad (62)$$

La isotermicidad del reactor se logra a menudo por medio de un control de temperatura, y dicho control se consigue por medio de un sistema automático (Figura 15) que habitualmente consta de un sensor *a* que transmite una señal al equipo de control *b*, que a su vez actúa sobre un órgano de acción final *c* que en este caso es una válvula comandada eléctrica o reumáticamente.

Dicha válvula permitirá mayor o menor pasaje de un fluido de intercambio. Otras veces el efecto final se logra actuando sobre la presión de condensación o evaporación del fluido de intercambio, es decir, la temperatura del medio de transferencia. Este fluido de intercambio actúa a través de una camisa o serpentín *d* que puede ser calculado mediante el balance de energía que queda desacoplado del balance de masa.

Como se vio en (53): $r_j \cdot V \cdot \Delta H / \nu_j = b (T - t_1)$

En esta ecuación no aparece el tiempo. Sin embargo hay que tener en cuenta que la cantidad de calor a extraer o suministrar del reactor $Q = b (T - t_1)$ varía con el

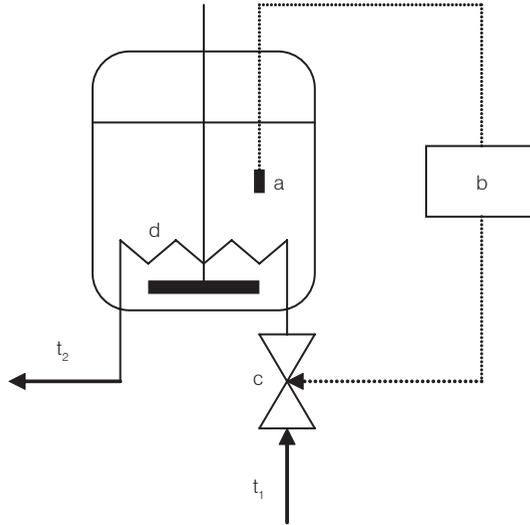


Figura 15. Control del reactor tanque discontinuo.

tiempo, de acuerdo con los cambios que sufra la velocidad de reacción, r_j . Reemplazando a ésta por su expresión cinética $f(x_j)$ y recordando que la T es constante:

$$f(x_j) \cdot V \cdot \Delta H / v_j = b (T - t_1) \quad (63)$$

Según el sistema de intercambio térmico que se adopte, b podrá reemplazarse por su valor correspondiente. Adoptando además la variable a controlar (t_1 ó G), que está incluida en algunos casos en b , puede establecerse una relación entre $G = \phi(x_j)$ ó $t_1 = \phi'(x_j)$. El balance de masa establece la relación $\theta = \phi''(x_j)$, con lo que en definitiva puede programarse el curso de la reacción. Supongamos que se controla el caudal de fluido de intercambio y nos encontramos en el caso de camisa con $t_1 \neq t_2$, luego de la ecuación (6) de Anexo I:

$$b = \frac{G \cdot C_{pm} \cdot \phi}{1 + \phi}$$

y reemplazando el valor de ϕ en b y éste en (63) tenemos:

$$G = \frac{1}{\frac{v_j \cdot C_{pm} \cdot (T - t_1)}{f(x_j) \cdot V \cdot \Delta H} - \frac{C_{pm}}{A \cdot U}} \quad (64)$$

donde la única variable es x_j .

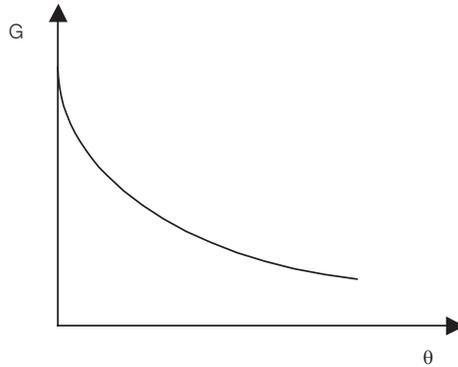
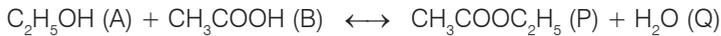


Figura 16. Programación del fluido de intercambio.

Resumiendo: del balance de masa obtenemos para cada x_j un θ y de (64) para dicho θ un G . Luego, puede programarse el caudal del fluido de intercambio en función del tiempo para lograr la isothermicidad (Figura 16).

- *Ejemplo 6:*

Se requiere una producción diaria de 50 t de acetato de etilo a partir de etanol y ácido acético. La reacción se conduce de acuerdo con:



La velocidad de reacción es:

$$r_A = k \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{C_P \cdot C_Q}{K} \right)$$

Donde a 100 °C $k = 7,93 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{Kmol} \cdot \text{seg}$ $K = 2,93$

La carga del reactor se realizará con una solución acuosa que contenga 23 % en peso de ácido y 46 % en peso de alcohol. La conversión requerida de ácido es del 35 %. La densidad puede considerarse constante e igual a 1020 kg/m³. La planta operará día y noche, y el tiempo para las operaciones de limpieza, vaciado y llenado del reactor se estima en una hora, independiente del tamaño. ¿Cuál será el volumen de un reactor discontinuo que, trabajando isotérmicamente a 100 °C, cumpla con este requisito?

Solución:

La conversión requerida está indicada para B, mientras que la velocidad de reacción está expresada para A, pero como todos los v_j , en valor absoluto son iguales $r_A = r_B$.

Expresaremos r_B en función de x_B , y para ello deberán explicitarse los C_j en función de x_B y previamente transformar los porcentajes en peso en concentraciones.

$$C_j = \frac{n_j}{V} = \left(\frac{m_j}{M_j} \right) \cdot \frac{\rho}{\sum m_j} = \frac{w_j \cdot \rho}{M_j} \quad (a)$$

Donde $n_j = \frac{m_j}{M_j}$, $\rho = \frac{\sum m_j}{V}$ (b)

$$C_{j0} = \frac{w_{j0} \cdot \rho}{M_j}; \quad \frac{C_{j0} \cdot X_j}{v_j} = \frac{C_{B0} \cdot X_B}{v_B} \quad (c)$$

Con lo dicho y la información disponible podemos construir la Tabla I:

Componente	M_j	w_{j0} (kg/kg)	C_{j0} (Kmol/m ³)	C_j (Kmol/m ³)	C_{jF} (Kmol/m ³)
A	46	0,46	10,20	$10,2 - 3,91 \cdot x_B$	8,83
B	60	0,23	3,91	$3,91 (1 - x_B)$	2,54
C	88	0	0	$3,91 \cdot x_B$	1,37
D	18	0,31	17,56	$17,56 + 3,91 \cdot x_B$	18,93

C_{jF} son las concentraciones al final de la operación, cuando $x_B = 0,35$. Nótese que la Tabla I se construyó sólo con el auxilio de la estequiometría. Para el cálculo del tiempo necesario para alcanzar la conversión $x_B = 0,35$, ya que el volumen es constante, recurriremos a la ecuación (c) para expresar las concentraciones.

De la ecuación (59) $\theta = C_{j0} \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j}$

$$\theta = C_{B0} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{r_B} = \frac{C_{B0}}{k} \int_0^{x_B} \frac{dx_B}{(10,2 - 3,91 \cdot x_B) \cdot 3,91 \cdot (1 - x_B) - \frac{3,91 \cdot x_B (17,56 + 3,91 \cdot x_B)}{2,93}}$$

$$= 7270 \text{ seg.} = 2 \text{ h}$$

Como el tiempo muerto es una hora, el tiempo total de operación es de 3 horas.

De la ecuación de producción (57), teniendo en cuenta que $C_{P0} = 0$, podemos escribir:

$$V = \frac{P_P \cdot \theta_T}{C_{PF}}$$

$$V = \frac{50.000 \text{ kg}_P/\text{día} \cdot 3 \text{ h}}{88 \text{ kg}_P/\text{Kmol} \cdot 24 \text{ h}/\text{día} \cdot 1,37 \text{ Kmol}_P/\text{m}^3} = 52 \text{ m}^3$$

- Ejemplo 7:

Se pretende lograr una producción de 26 kg/h de ácido acético cargando un reactor que opera en forma discontinua, con una solución de anhídrido acético de concentración $C_{A0}=0,1$ gmol/lit, obteniendo una conversión del 95% por batchada y operando en forma isotérmica.

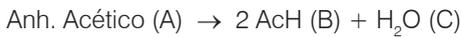
Los tiempos de carga y descarga del reactor son 3 y 5 minutos, respectivamente.

Se utilizará el reactor calculado en el Ejemplo 1, cuyo volumen es $V = 460$ lt y que dispone de un área de intercambio de $2,5$ m², estimándose un valor de 250 Kcal/h. m².°C para el coeficiente U .

a) ¿Cuál deberá ser la temperatura de trabajo del reactor?

b) Programar el caudal de agua de refrigeración si se utiliza una camisa y la temperatura de entrada del agua es 15 °C, distinta de la de salida.

Solución:



$$C_B = 2 C_{A0} \cdot x = 0,19 \text{ mol C/lt}$$

$$\text{Producción de B, } P_B = \frac{C_B \cdot V}{\theta_T} = 26 \text{ kg/h} = 7,21 \text{ gmol/min}$$

Por lo tanto, el tiempo de reacción será:

$$\theta = \frac{C_B \cdot V}{P_B} - \theta_M = 4,1 \text{ min.}$$

De la ecuación de diseño:

$$\theta = C_{A0} \int_0^x \frac{dx}{k \cdot C_{A0} (1-x)} \quad \therefore \quad k = -\frac{1}{\theta} [\ln(1-x)]_0^{0,95} = 0,731 \text{ min}^{-1}$$

De los datos del Ejemplo 1:

$$\log. k = 7,551 - \frac{2495,109}{T} \quad \text{de donde } T = 51,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) Considerando entonces que el reactor trabajará a T constante, se deberá programar el caudal de agua refrigerante de acuerdo con la ecuación (64) deducida del balance de energía y que nos relaciona G con la conversión:

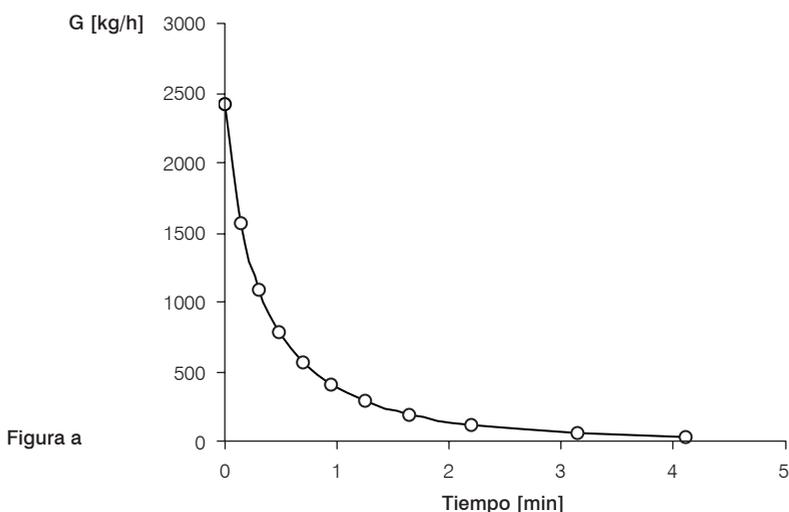
$$G = \frac{1}{\frac{v_A C_{pm} (T - t_i)}{k \cdot C_{A0} (1-x) \cdot V \cdot \Delta H} - \frac{C_{pm}}{AU}}$$

Reemplazando por nuestros valores:

$$G = \frac{10^3}{\frac{2,014}{1-x} - 1,6} \text{ (kg/h)}$$

Dando valores a x podemos obtener los correspondientes valores de G que se ven en la Tabla I. En la misma Tabla se dan los valores del tiempo, que se obtuvieron de la ecuación de diseño integrada de acuerdo con los límites que correspondiere.

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
G (kg/h)	2415	1576	1089	783	569	412	291	195	118	54	26
θ (min)	0	0,14	0,31	0,49	0,70	0,95	1,25	1,65	2,20	3,15	4,10



En la Figura a se ve la curva $G=f(\theta)$, que puede caracterizar, por ejemplo, el comando de una válvula automática.

Debido al cambio que sufre G es probable que el coeficiente pelicular de transferencia de calor del lado del fluido de intercambio no pueda considerarse constante. Dicha presunción podría verificarse a través de la correlación utilizada para el cálculo de ese coeficiente.

3.4.2. Diseño adiabático

Para el diseño del reactor adiabático es necesario resolver en forma simultánea el balance de masa y el de energía con $Q = 0$, es decir:

$$r_j \cdot \frac{\Delta H}{\nu_j} = \bar{C}_{p_v} \cdot dT / d\theta \quad (54)$$

suponiendo volumen constante y reemplazando (49) en (54):

$$C_{j0} \frac{\Delta H}{v_j} \cdot dx_j = \overline{Cp}_v \cdot dT \quad (65)$$

que, integrada, conduce a :

$$T = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \overline{Cp}_v} \cdot x_j = T_0 + \beta \cdot x_j \quad (66)$$

que muestra una relación lineal entre T y x_j

Del balance de masa (59), y suponiendo una reacción irreversible:

$$\theta = C_{j0} \cdot \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} = C_{j0} \cdot \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{k \cdot \varphi(x_j)} = C_{j0} \cdot \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{A \cdot e^{-E/R(T_0 + \beta \cdot x_j)} \cdot \varphi(x_j)} \quad (67)$$

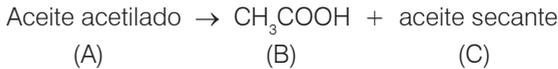
La ecuación (67) establece una relación biunívoca entre θ y x_j , pero la integral planteada en (67) no es casi nunca resoluble por métodos analíticos, por lo que debe resolverse por métodos gráficos o numéricos.

- Ejemplo 8:

El aceite castor acetilado se descompone térmicamente para obtener de él aceites secantes, y el proceso es adecuadamente conducido en reactores discontinuos; si se carga un reactor discontinuo adiabático con 250 kg de aceite acetilado a una temperatura de 340 °C, ¿en qué tiempo se logrará una conversión del 70 %?

Se dispone de la siguiente información:

a) La reacción puede considerarse:



La velocidad de reacción puede expresarse: $r_A = k \cdot C_A$

donde C_A es la concentración de ácido acético combinado, o sea, r_A mide la velocidad de desaparición de ácido combinado.

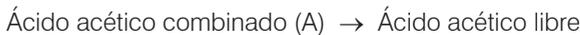
b) La constante cinética es: $k = e^{35,2 - 44500/RT} \text{ min}^{-1}$ con T en K.

c) El aceite castor original contiene 0,156 kg de aceite combinado por kg de aceite.

d) La capacidad calorífica de la solución (0,6 cal/g.°C), el calor de reacción (15.000 cal/gmol) y la densidad (0,9 kg/lit) pueden considerarse aproximadamente constantes.

Solución:

La estequiometría de la reacción para nuestros cálculos puede expresarse como:



La conversión de A será:

$$x = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{y} \quad C_A = C_{A0} (1 - x)$$

$$C_{A0} = \frac{W_{A0} \cdot \rho}{M_A} = 2,338 \cdot 10^{-3} \text{ Kmol A/lit}$$

El balance de masa nos permite escribir:

$$\theta = C_{A0} \int_0^x \frac{dx}{r_A} = \int_0^x \frac{dx}{k \cdot (1 - x)} \quad (\text{a})$$

Y el balance de energía para un reactor adiabático es:

$$T = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot C_{p_v}} \cdot x_j$$

El componente al que referimos todo es el acético combinado, luego $v_j = -1$. La capacidad calorífica en la fórmula anterior está dada por unidad de volumen mientras que la información es por unidad de masa. Reemplazando los datos tenemos:

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 340 - 64,9 \cdot x \quad (\text{b})$$

Reemplazar esta ecuación del balance de energía en (a) nos lleva a una relación biunívoca entre x y θ , pero, como se dijo, la integral no es resoluble. Por tal motivo se expresa el balance de masa como incrementos finitos:

$$\Delta\theta_n = \left[\frac{1}{k \cdot (1 - x)} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta x_n = \left[\frac{e^{44500/RT - 35,2}}{(1 - x)} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta x_n =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{e^{44500/RT_n - 35,2}}{(1 - x_n)} + \frac{e^{44500/RT_{(n-1)} - 35,2}}{(1 - x_{n-1})} \right] \cdot \Delta x_n = \frac{1}{2} [Z_n + Z_{n-1}] \cdot \Delta x_n = \bar{Z}_n \cdot \Delta x_n$$

Vamos a realizar el cálculo para incrementos de x de 0,1 en 0,1. Para calcular el tiempo correspondiente a $x=0,1$ necesitamos conocer Z_0 (para $x=0$) que puede calcularse fácilmente, ya que T_0 es conocido. También necesitamos Z_1 , cuyo T_1 puede calcularse por medio de (b):

$$Z_0 = \frac{e^{\frac{44500}{1,987 \cdot 613,2} - 35,2}}{(1 - 0)} = 3,7424$$

$$T_1 = 340 - 64,9 \cdot 0,1 = 333,5$$

$$Z_1 = \frac{e^{\frac{44500}{1,987 \cdot 606,7} - 35,2}}{(1 - 0,1)} = 6,1453$$

$$\bar{Z}_1 = 4,943$$

$$\Delta\theta_1 = 4,94 \cdot 0,1 = 0,49 \text{ min}$$

Y así puede continuarse el cálculo, como se muestra en la Tabla I.

Como vemos, obtuvimos un valor de $\theta = 35,4$ minutos. Dicho tiempo podría calcularse también por el método gráfico, ya que:

$$\theta = \int_0^x \frac{dx}{k(1-x)}$$

x	T (°C)	Z _n	\bar{Z}_n	$\Delta\theta_n$	θ
0	340	3,74	-	-	-
0,1	333,5	6,14	4,94	0,49	0,49
0,2	327	10,31	8,22	0,82	1,31
0,3	320,5	17,76	14,03	1,40	2,71
0,4	314	31,52	24,64	2,46	5,17
0,5	307,5	58,16	44,84	4,48	9,65
0,6	301	111,76	84,46	8,45	18,10
0,7	294,5	233,75	172,75	17,28	35,38

Graficando $1/k \cdot (1-x) = Z$ versus x, obtenemos θ como el área bajo la curva, tal como se ve en la Figura a:

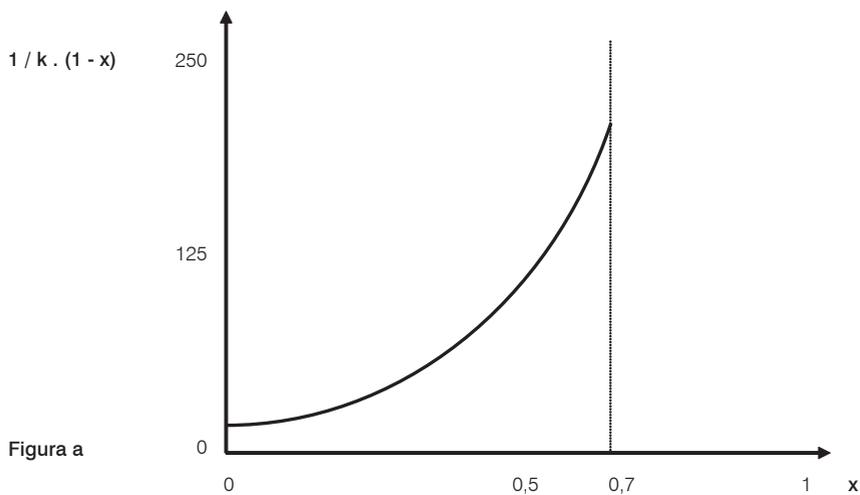


Figura a

Midiendo el área bajo la curva y multiplicando por las respectivas escalas, obtenemos un valor de $\theta = 33$ minutos. Este valor es más exacto que el obtenido por el método numérico, y este último sería más aproximado si tomáramos incrementos más pequeños de x para el cálculo.

3.4.3. Diseño no isotérmico con intercambio

Para el diseño del reactor necesitamos la resolución simultánea del balance de masa y del balance completo de energía (52):

$$r_j \cdot V \Delta H / v_j - b (T - t_1) = V \cdot \overline{Cp}_v \frac{dT}{d\theta}$$

Eliminando $d\theta$ por medio del balance de masa (49) y ordenando tenemos:

$$\frac{dT}{dx_j} = \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \overline{Cp}_v} - \frac{C_{j0} \cdot b}{V \cdot \overline{Cp}_v \cdot r_j} (T - t_1) \quad (68)$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{dx_j}{dT} = \frac{1}{\frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \overline{Cp}_v} - \frac{C_{j0} \cdot b}{V \cdot \overline{Cp}_v \cdot r_j} (T - t_1)} \quad (69)$$

Si se analiza la ecuación (69) para *reacciones exotérmicas reversibles o irreversibles*, encontramos que el primer miembro del denominador es positivo. Si, como es habitual, t_1 es siempre menor que la temperatura de reacción T , el segundo término del denominador también será positivo.

En estas circunstancias es fácil advertir que los caminos de reacción se encontrarán siempre a la izquierda del camino adiabático, tal como se ve en la Figura 17.

Sin embargo, según las magnitudes relativas de ambos miembros del denominador de (69), la pendiente de los caminos de reacción podrá tomar valor positivo, negativo o infinito. Los casos que pueden presentarse son los graficados en la Figura 17 y se discuten a continuación.

Un camino de reacción tal como el ABCD indica una reacción que comienza a la temperatura T_0 en el punto A y en donde la velocidad de generación supera a la de transferencia, por lo que la temperatura aumenta. En el punto B se igualan la generación y la transferencia, y a partir de este último punto predomina la transferencia, haciendo descender la temperatura de la masa reaccionante. La reacción terminará, por ejemplo, en C o entre C y D a tiempos finitos de reacción, pudiendo llegar a D solamente a tiempo infinito, en cuyo caso estamos en presencia de equilibrio químico ($x = x_e$) y equilibrio físico ($T = t_1$). El punto de máxima temperatura, B, viene dado por

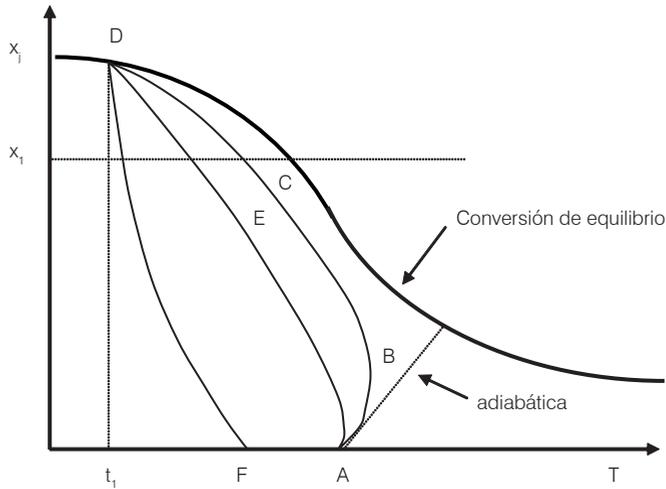


Figura 17. Caminos de reacción para el reactor tanque discontinuo con intercambio. Reacción exotérmica reversible.

la condición $dx_j/dT = \infty$, o sea que el denominador de (69) se iguala a 0; luego:

$$T_{max} = t_1 + \frac{r_j \cdot \Delta H \cdot V}{b \cdot v_j} \quad (70)$$

En esta ecuación r_j debe tomarse a T_{max} y a la conversión de dicho punto caliente. Sin embargo, estos valores dependen de la evolución anterior del sistema, lo cual muestra que la ecuación (70) no permite un cálculo directo de T_{max} . Como es lógico suponer y tal como lo muestra (70), a mayor capacidad de intercambio (mayor b) y a menor temperatura de líquido refrigerante (menor t_1) se disminuirá el T_{max} .

Así, en la misma Figura 17, una evolución tal como AED está originada por una misma temperatura de inicio pero con una mayor eficiencia de intercambio. No obstante, no es conveniente aumentar demasiado el intercambio térmico y disminuir mucho la temperatura de inicio, ya que se puede tener una evolución tal como FD, en la que, debido a la baja temperatura, se demorará un tiempo mucho mayor para obtener una dada conversión, x_1 , que el que se demoraría con una evolución tal como AED o ABD. Nótese que en este caso el término de intercambio supera desde el comienzo al término de generación.

Para el caso de las *reacciones endotérmicas reversibles o irreversibles*, donde es normal la utilización de fluidos calefactores, para trabajar en zonas de velocidad de reacción aceptables es común que el reactor tenga un período de trabajo en donde prácticamente sólo se calienta la masa reaccionante debido a que la velocidad de

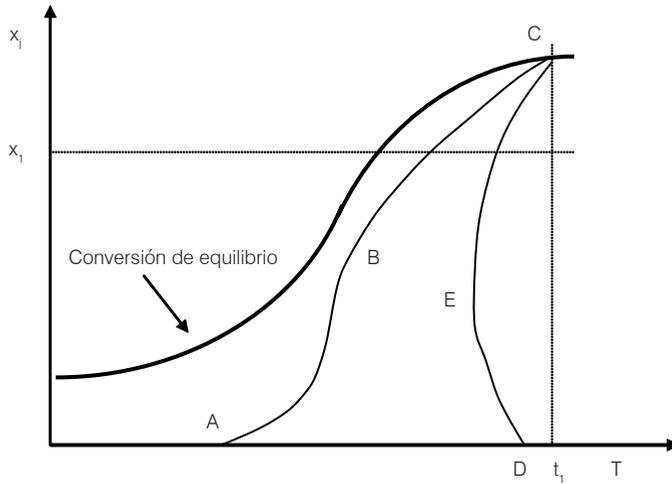


Figura 18. Caminos de reacción para el reactor tanque discontinuo con intercambio. Reacción endotérmica reversible.

reacción es insignificante a tan bajas temperaturas. Una evolución tal como ABC corresponde a dicho caso en que en la primera parte hay muy poca conversión y en donde el intercambio térmico prevalece sobre la absorción de calor (Figura 18).

En la misma figura, en la que se supone una reacción endotérmica reversible, se muestra la evolución DEC en que la temperatura de inicio es mucho mayor que en la evolución anterior. Además, se evidencia que durante la etapa DE el calor consumido por la reacción es mayor que el de intercambio, invirtiéndose lo dicho en la etapa EC. El punto E es el punto de igualación (pendiente ∞ en la ecuación 69). El punto C muestra tanto el equilibrio químico como el físico, y para acceder a él el tiempo deberá ser infinito. Para lograr una conversión tal como $x_{j,eq}$, el tiempo de reacción necesario para una evolución como ABC será mucho mayor que para una evolución DEC. El análisis sería idénticamente válido si la reacción fuera irreversible.

Para el *diseño del reactor discontinuo no isotérmico y con intercambio* es necesario resolver el balance de masa (59) y el de energía (68) en forma conjunta. Ambas ecuaciones se reproducen a continuación:

$$\theta = C_{j0} \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} \quad (59)$$

$$\frac{dT}{dx_j} = \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \bar{C}p_v} - \frac{C_{j0} \cdot b}{V \cdot \bar{C}p_v \cdot r_j} (T - t_1) \quad (68)$$

La solución analítica del sistema es imposible y ni siquiera el cálculo gráfico o el numérico dan una solución directa al problema. La única forma de resolución es a través de un sistema de cálculo numérico con prueba y error, cuyos lineamientos se discuten a continuación. Las ecuaciones (59) y (68) se transforman en expresiones a incrementos finitos. En el caso del balance de masa, se supone que se maneja un Δx lo suficientemente pequeño para sacar el término de velocidad de reacción fuera de la integral. Las expresiones a utilizar son:

$$\Delta\theta_n = C_{j0} \cdot \left[\frac{1}{r_j} \right]_{Pr} \cdot \Delta X_n \quad (71)$$

$$\Delta T_n = \left[A - \frac{B(T - t_1)}{r_j} \right]_{Pr} \cdot \Delta X_n = \gamma \cdot \Delta X_n \quad (72)$$

en los que:

$$\Delta\theta_n = \theta_n - \theta_{(n-1)} \quad (73) \quad \Delta X_n = X_n - X_{(n-1)} \quad (74)$$

$$\Delta T_n = T_n - T_{(n-1)} \quad (75) \quad \gamma = \frac{\gamma_n - \gamma_{(n-1)}}{2} \quad (76)$$

$$\gamma_n = A - \frac{B(T_n - t_1)}{r_{jn}} \quad (77) \quad \left[\frac{1}{r_j} \right]_{Pr} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{r_{jn}} + \frac{1}{r_{j(n-1)}} \right] \quad (78)$$

además deberá utilizarse como ecuación auxiliar:

$$r_{jn} = \varphi(T_n, X_n) \quad (79)$$

La constante A definida por (72) vale:

$$A = \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot Cp_v} \quad (80)$$

dado que el sistema admite un único valor. No sucede lo mismo con la constante B:

$$B = \frac{C_{j0} \cdot b}{V \cdot Cp_v} \quad (81)$$

Esta constante podría ser mejor entendida como un parámetro de diseño del sistema de intercambio. Como lleva incluida a b , es claro que fijar un valor de B lleva

implícita la adopción de un sistema de intercambio, del área, del tipo de fluido, etc. De esta forma, el diseño se realiza con un determinado B y luego, analizando la curva x_j vs. T , podrá verse la mejor forma de aumentar una producción, disminuir un punto caliente, etc. El diseño podrá repetirse varias veces hasta encontrar un camino de reacción satisfactorio. Lo que se dijo para B también es válido para t_j , que podrá moverse como parámetro de ajuste del camino de reacción.

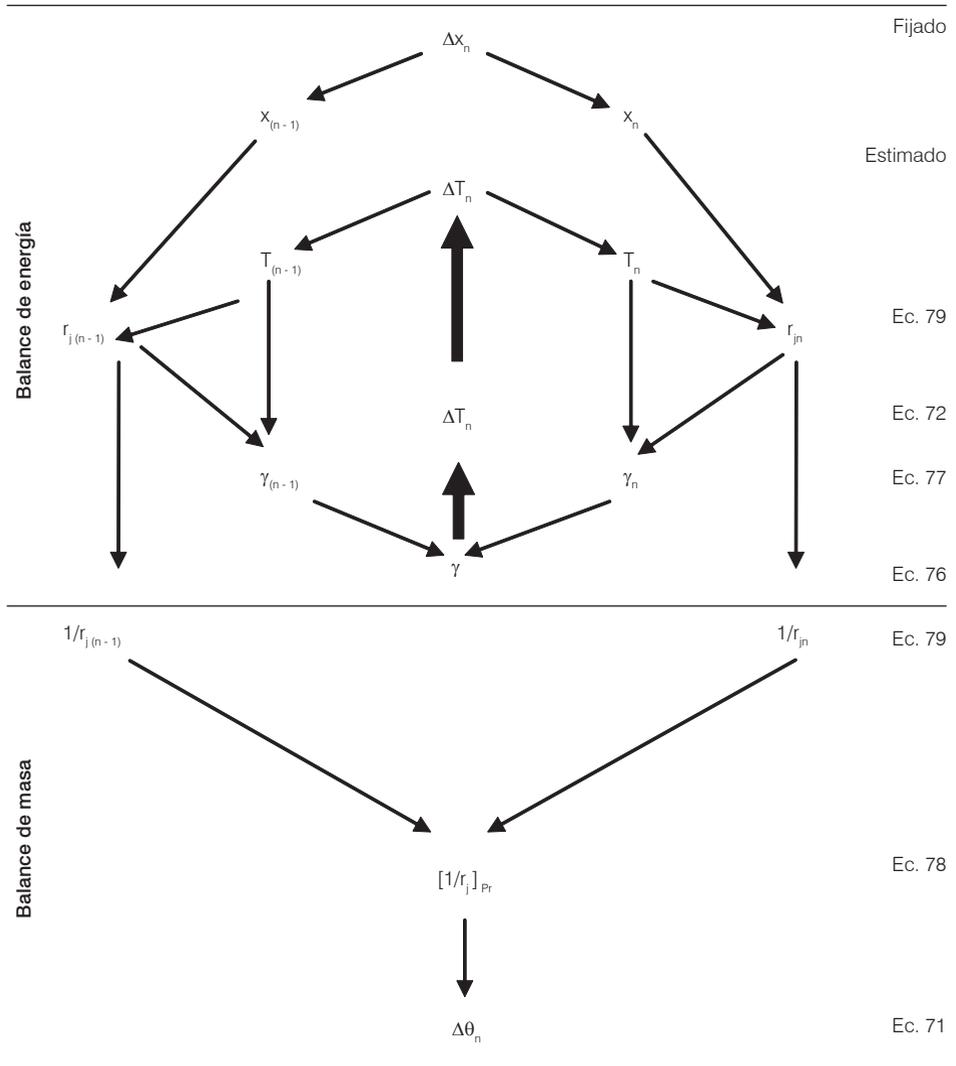


Figura 19. Esquema de cálculo para el reactor tanque discontinuo con intercambio.

La realización práctica del cálculo, una vez fijados valores de A , B y t_f , pasa por el método de prueba y error mencionado anteriormente. En la Figura 19 se presenta un esquema de cálculo para el reactor una vez fijados los parámetros por el proyectista. Se divide el rango de conversión a cubrir en pequeños incrementos teniendo en cuenta que mientras menores sean dichos incrementos, mayor será la precisión del cálculo. Se hace una estimación del incremento o disminución de temperatura ΔT_n . Con los valores extremos de ΔT_n y Δx_n se calcula el valor de la velocidad de reacción en los extremos y con éstos el cálculo intermedio del factor γ . Con este γ puede calcularse un valor de ΔT_n . Dicho valor debe compararse con el estimado. Si es correcto se pasa a un nuevo incremento Δx , si no, se usa el ΔT_n calculado como si fuera el estimado y se repite el ciclo hasta encontrar una coincidencia satisfactoria entre los ΔT_n estimados y calculados. El cálculo, aunque aparentemente complicado, tiene la ventaja de converger rápidamente.

Puede resolverse el balance de energía solo y de esa forma obtener la curva x_j vs. T , o en forma simultánea resolver el balance de masa y así obtener el tiempo de reacción como sumatoria de los $\Delta \theta$ calculados. Normalmente el diseño requiere realizar varios cálculos a distintos valores de B para lograr un óptimo ya sea económico o de variables del proceso.

- Ejemplo 9:

Como puede apreciarse en el ejemplo anterior, debido al efecto térmico, la velocidad de reacción cae tanto que, para pasar de conversión 0,6 a 0,7, se necesita tanto tiempo como para llegar a 0,6. Para compensar dicho efecto se quiere realizar intercambio térmico por medio de calefactores eléctricos. En el mercado se consiguen calefactores de 5, 50 y 100 kW. Estudie las performances del reactor para estos tres casos. Por encima de 350 °C se producen descomposiciones que desmejoran notablemente la calidad del aceite, por lo que dicha temperatura debe tomarse como máxima admisible.

Solución:

Para la resolución del problema planteado se requiere aplicar método numérico con prueba y error. A continuación se ejemplificará el cálculo para el caso del intercambiador de 50 kW. El balance de masa puede ser escrito en forma idéntica al problema anterior: $\Delta \theta_n = \bar{Z}_n \Delta x_n$.

El balance de energía puede escribirse, de acuerdo con las ecuaciones (72), (80) y (81):

$$\Delta T_n = \left[A - \frac{B (T - t_f)}{r_j} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta x_n = \left[A - \frac{C_{j0} \cdot b (T - t_f)}{V \cdot \bar{C}p_v \cdot r_j} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta x_n$$

Pero $b \cdot (T - t_f) = Q = cte. = -50 \text{ kW} = -716850 \text{ cal/min}$. El Q es negativo ya que se le agrega calor al sistema.

$$\Delta T_n = \left[A - \frac{C_{j0} \cdot Q}{V \cdot \overline{Cp}_v \cdot r_j} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta X_n = \left[A - \frac{Q \cdot e^{E/RT_n - 35,2}}{V \cdot \overline{Cp}_v (1 - x_n)} \right]_{Pr,n} \cdot \Delta X_n$$

$$\Delta T_n = \gamma \cdot \Delta X_n = \frac{1}{2} [\gamma_n + \gamma_{(n-1)}] \cdot \Delta X_n$$

$$A = \frac{C_{A0} \cdot \Delta H}{v_A \cdot \overline{Cp}_v} = -64,94 \text{ } ^\circ\text{C} \qquad \frac{Q}{V \cdot \overline{Cp}_v} = -4,779 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min.}$$

$$\gamma_n = -64,94 + 4,779 \frac{e^{(22395,6/T_n) - 35,2}}{1 - x_n}$$

En la Tabla I puede verse el balance de energía resuelto por prueba y error. El cálculo por etapas se realizó proponiendo valores de ΔT_n (propuesto) y calculamos ΔT_n . Se pasaba a un nuevo incremento Δx cuando ambos ΔT coincidían en décima de grado. El cálculo parece engorroso, pero es rápidamente convergente. A partir de los datos de la Tabla I, el cálculo del tiempo por medio del balance de masa es inmediato. Los resultados condensados para 50 kW pueden verse en la Tabla II.

Resultados condensados para 5 y 100 kW se exponen en las tablas III y IV respectivamente.

Los resultados de las Tablas II, III y IV se volcaron en la Figuras a y b. Asimismo, y con el objeto de comparar, se colocaron los datos correspondientes al reactor adiabático. Con cualquiera de las tres potencias disponibles, como es evidente, se logran mejoras. Ni aun con 100 kW se sobrepasa la temperatura máxima admisible.

Tabla I. Balance de energía para 50 kW.

x_n	$\Delta T_n^{(*)}$	$T_n(K)$	Z_n	γ_n	γ	$\Delta T_n^{(**)}$
0	-	613,2	3,7434	-47,05	-	-
0,1	-6,5	606,7	6,1435	-35,58	-41,31	-4,1
0,1	-4,1	609,1	5,3407	-39,42	-43,23	-4,3
0,1	-4,3	608,9	5,3944	-39,16	-43,10	-4,3
0,2	-3	605,9	7,2655	-30,26	-34,71	-3,5
0,2	-3,5	605,4	7,4869	-29,16	-34,16	-3,4
0,2	-3,4	605,5	7,4869	-29,16	-34,16	-3,4
0,3	-3	602,5	10,2439	-15,98	-22,58	-2,3
0,3	-2,3	603,2	9,8421	-17,71	-23,54	-2,4
0,3	-2,4	603,1	9,8421	-17,91	-23,54	-2,4
0,4	-1,3	601,8	12,4388	-5,49	-11,7	-1,2
0,4	-1,2	601,9	12,3152	-6,09	-12	-1,2
0,5	0	601,9	14,7782	7,06	0,48	0,1
0,5	0,1	602	14,7782	7,06	0,48	0,1
0,6	1	603	17,3970	18,20	12,63	1,3
0,6	1,3	603,3	17,0525	16,55	11,81	1,2
0,6	1,2	603,2	17,2238	17,37	12,21	1,2
0,7	1,2	604,4	21,1993	36,37	26,87	2,7
0,7	2,7	605,9	19,3747	27,65	22,51	2,3
0,7	2,3	605,5	19,9650	30,47	23,92	2,4
0,7	2,4	605,6	19,7663	29,52	23,44	2,3

(*) propuesto (***) calculado

Tabla II. Relaciones x - T - θ para 50 kW.

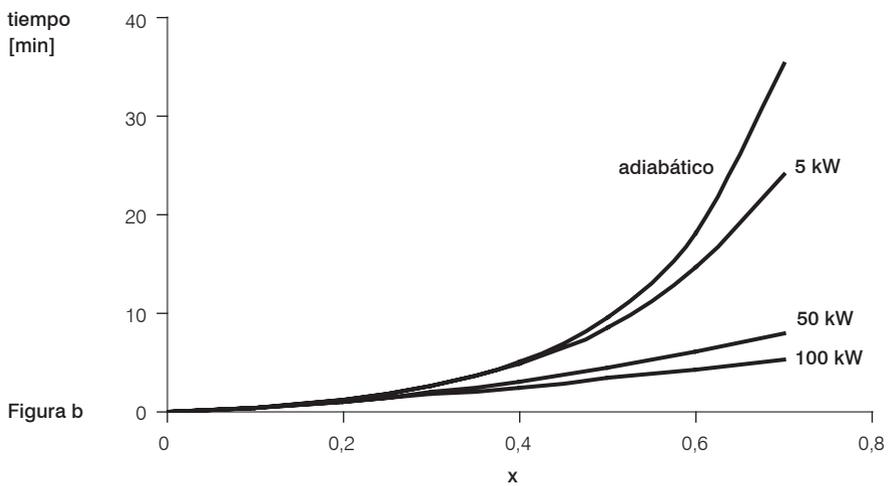
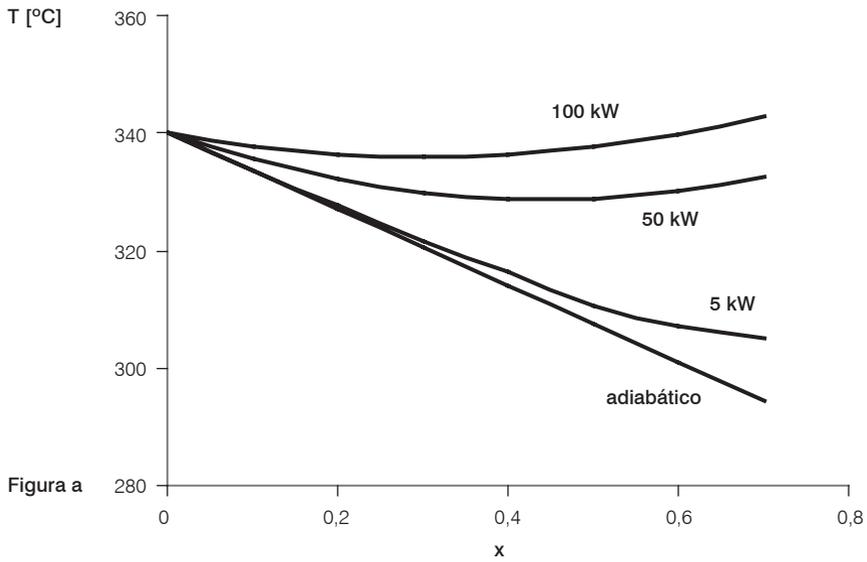
x_n	$T_n(^{\circ}C)$	\bar{Z}_n	$\Delta\theta_n$	θ_n
0,1	335,7	4,57	0,46	0,46
0,2	332,3	6,44	0,64	1,1
0,3	329,9	8,66	0,87	1,97
0,4	328,7	11,08	1,11	3,08
0,5	328,8	13,55	1,36	4,44
0,6	330	16	1,6	6,04
0,7	332,4	18,5	1,85	7,89

Tabla III. Relaciones x - T - θ para 5 kW.

x_n	$T_n(^{\circ}C)$	\bar{Z}_n	$\Delta\theta_n$	θ_n
0,1	333,7	4,91	0,49	0,49
0,2	327,6	8,04	0,80	1,29
0,3	321,7	13,28	1,33	2,62
0,4	316,3	21,84	2,18	4,80
0,5	310,6	37,14	3,71	8,51
0,6	307	61,03	6,10	14,61
0,7	305	94,33	9,43	24,04

Tabla IV. Relaciones x - T - θ para 100 kW.

x_n	$T_n(^{\circ}C)$	\bar{Z}_n	$\Delta\theta_n$	θ_n
0,1	337,6	4,83	0,48	0,48
0,2	336,2	5,89	0,59	1,07
0,3	335,8	6,87	0,69	1,76
0,4	336,3	7,77	0,78	2,54
0,5	337,7	8,61	0,86	3,40
0,6	339,8	9,45	0,95	4,35
0,7	343	10,42	1,04	5,39



A continuación se listan las potencias y los tiempos para alcanzar una conversión de 0,7.

Potencia (kW)	0	5	50	100
Tiempo (min.)	35,4	24	7,9	5,4

La decisión sobre cuál de las potencias se adoptará deberá provenir de un adecuado estudio de costos.

4. Reactor tanque semicontinuo

Es un reactor de mezcla perfecta y que por lo tanto goza de la misma propiedad que el tanque continuo y que el discontinuo en cuanto a que *sus propiedades intensivas no son función de las coordenadas espaciales* ($P.I. \neq f(x, y, z)$). Sin embargo, se asemeja mucho más al reactor discontinuo debido a que trabaja en un régimen no estacionario, y de esta manera *alguna propiedad intensiva es función del tiempo* ($P.I. = f(\theta)$), pero la semejanza con el discontinuo termina al tener en cuenta que en el semicontinuo *siempre existe alguna corriente de entrada y/o de salida que es distinta de cero*.

Se lo esquematiza como se ve en la Figura 20, en forma similar al reactor tanque continuo, agregando válvulas en las corrientes de entrada y salida que permiten reducir o eliminar alguna de dichas corrientes.

En escala industrial es un reactor de menor importancia que los vistos anteriormente, pero hay muchos casos en que se logran sustanciales ventajas con la utilización de este tipo de reactor. Dos tipos de operación tienen singular aplicación práctica:

a) *Agregado continuo de uno de los reactivos*: cuando el calor de reacción es muy grande, es ventajoso cargar el tanque con uno de los reactivos y agregar el otro continuamente controlando de esta manera la evolución térmica del sistema.

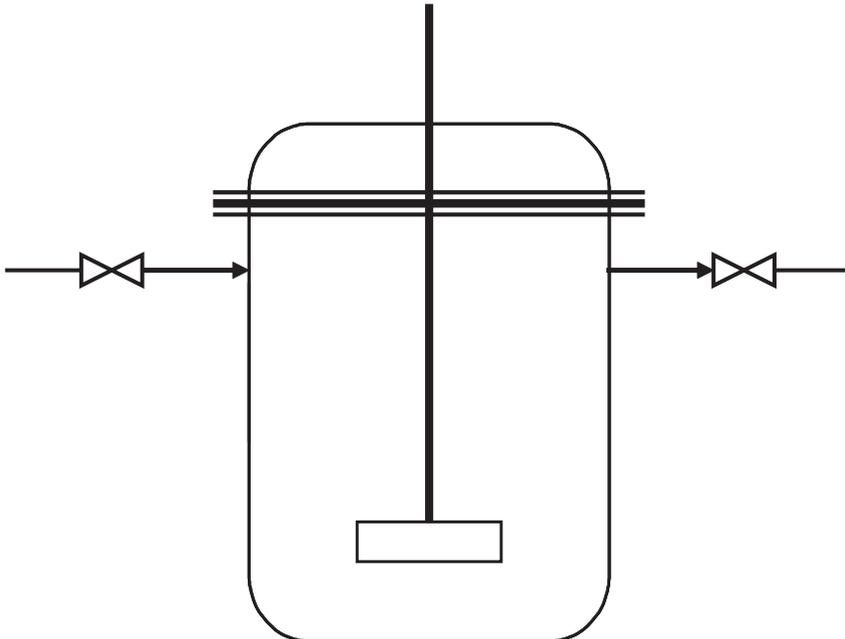


Figura 20. El reactor tanque semicontinuo.

En el caso de reacciones sucesivas, como la cloración de benceno, cargado el reactor inicialmente con benceno y agregando el cloro en forma controlada, puede mantenerse una adecuada relación benceno/cloro y de este modo no permitir que avance la di o tricloración a expensas de la mono.

A veces se dan pequeñas variantes del caso anterior, como fijar un caudal de entrada capaz de mantener la concentración de un reactivo dentro de ciertos límites o programar dicho caudal para mantener esa concentración constante. Otras veces, como en la hidrogenación de aceites, lo que se pretende es mantener la solución (aceite) saturada de un reactivo (hidrógeno).

b) Eliminación continua de un producto: esta operación se realiza normalmente con reacciones reversibles como, por ejemplo, en las esterificaciones. La eliminación de uno o más productos trae aparejada una doble ventaja: mantener más alta la velocidad de reacción y desplazar el equilibrio hacia zonas de mayor conversión.

Los vistos son los casos de mayor interés desde el punto de vista de la utilización de reactor semicontinuo como elemento de producción, sin embargo las ecuaciones que lo gobiernan permiten también el estudio del estado transiente de los reactores tanques continuos.

c) Puesta en marcha y parada de un tanque continuo: aquí hay que conocer qué sucede con las concentraciones de reactivos y productos para hacer un uso inteligente de ellos. Además, se debe conocer el tiempo necesario para lograr la entrada en régimen del reactor continuo. Todas estas variables pueden estudiarse por medio de las ecuaciones que gobiernan el reactor semicontinuo.

4.1. Balances de masa y energía

Los balances de masa y energía que deben utilizarse para el reactor semicontinuo son los balances generales que se plantearon para un reactor de mezcla perfecta. Es decir, el balance de masa será (7):

$$F_p - F_j - r_j \cdot V = \frac{dn_j}{d\theta} \quad (7)$$

Mientras que para el balance de energía podemos escribir de acuerdo con (21) y con las simplificaciones aceptadas para el tanque continuo (29), y para el discontinuo (52):

$$F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v \cdot (T_0 - T) + r_j \cdot V \cdot \Delta H / \nu_j - b \cdot (T - t_j) = V \cdot \overline{Cp}_v \cdot \frac{dT}{d\theta} \quad (82)$$

4.2. Diseño del reactor tanque semicontinuo

Con la solución de estas ecuaciones podemos abordar todos los casos posibles de operación semicontinua. Sin embargo, la solución matemática es normalmente bastante compleja y sólo en muy pocos casos puede accederse a la solución analítica de los sistemas planteados, debiéndose recurrir en la mayoría de ellos al cálculo numérico.

Antes de comenzar a trabajar con estos sistemas conviene hacer dos observaciones. El planteo del concepto de conversión normalmente trae aparejada una complicación en las ecuaciones, y se requiere además una correcta definición del mismo, no siempre muy visible, por ello se *recomienda la utilización de las concentraciones como variable dependiente*. La segunda observación se relaciona con el cambio de volumen de la mezcla reaccionante. *Es lo primero que debe observarse claramente, si el reactor trabaja a volumen constante o variable*. El volumen de la mezcla reaccionante puede cambiar por dos motivos, ya sea por agregado o quita de un caudal F_v o por cambio de densidad. Es lógico suponer que este último motivo es despreciable frente al primero, por ello podemos escribir para el volumen, V , de la mezcla reaccionante:

$$V = V^* \pm \int_0^\theta F_v(\theta) \cdot d\theta \quad (83)$$

en donde V^* es el volumen inicial. Si el caudal de entrada o salida es constante:

$$V = V^* \pm F_v \cdot \theta \quad (84)$$

Digamos también que *en todos los casos consideramos densidad constante*, por lo que el balance de masa más usual será:

$$F_{v_0} \cdot C_{j_0} - F_v \cdot C_j - r_j \cdot V = V \cdot \frac{dC_j}{d\theta} + C_j \frac{dV}{d\theta} \quad (85)$$

Fijadas las ecuaciones (82) y (85), el problema pasa a ser la resolución matemática de los balances que se plantean. Como ya se adelantó, son pocos los casos en que se obtienen ecuaciones diferenciales integrables fácilmente.

A continuación se discuten algunos casos particulares en que se *soluciona el balance de masa suponiendo que el reactor trabaja en forma isotérmica*, ya sea por escaso efecto térmico o por adecuado control automático. Además, salvo que se mencione especialmente lo contrario, supondremos que *estamos trabajando en sistemas en fase líquida*.

4.2.1. Puesta en marcha

a) Volumen variable

Vamos a suponer que nos encontramos en presencia de una reacción que tiene cualquier estequiometría pero responde a una cinética de primer orden: $r_A = k \cdot C_A$

Nuestra pretensión es saber qué sucede con la concentración de A en función del tiempo si queremos poner en marcha un reactor tanque continuo. Para ponernos en un caso general, supongamos que el reactor tiene una carga inicial de volumen V^* con concentración de A cualquiera, C_A^* , Figura 21. Comenzamos luego a llenar el reactor con un caudal constante F_{V_0} que tiene una concentración C_{A_0} . Para satisfacer nuestra pretensión, hacemos un balance de A. De (85):

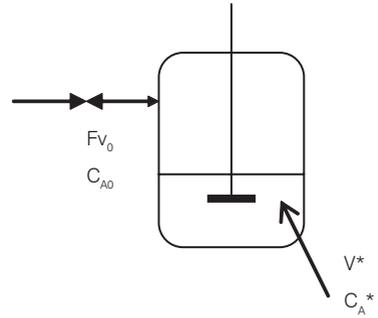


Figura 21. Puesta en marcha del reactor tanque continuo.

$$F_{V_0} \cdot C_{A_0} - k \cdot C_A \cdot V = V \cdot \frac{dC_A}{d\theta} + C_A \frac{dV}{d\theta} \quad (86)$$

de (84):

$$V = V^* + F_{V_0} \cdot \theta \quad (87) \quad \frac{dV}{d\theta} = F_{V_0} \quad (88)$$

Reemplazando (87), (88) en (86) y reagrupando tenemos:

$$\frac{dC_A}{d\theta} + \frac{F_{V_0} + V^* \cdot k + F_{V_0} \cdot k \cdot \theta}{V^* + F_{V_0} \cdot \theta} \cdot C_A = \frac{F_{V_0} \cdot C_{A_0}}{F_{V_0} \cdot \theta + V^*} \quad (89)$$

que es una ecuación diferencial lineal de primer orden del tipo:

$$\frac{dy}{dx} + X_1(x) \cdot y = X_2(x) \quad (90)$$

cuya integral general es:

$$y = e^{-\int X_1 dx} \left(\int X_2 \cdot e^{\int X_1 \cdot dx} \cdot dx + K \right) \quad (91)$$

La resolución de (89) conduce a:

$$C_A = \frac{C_{A_0} \cdot F_{V_0} + K}{k \cdot V} \cdot e^{\frac{k}{F_{V_0}} (V - V^*)} \quad (92)$$

Para el cálculo de la constante de integración K, recordamos que al inicio o cuando

$$V = V^* ; C_A = C_A^* \quad (93)$$

Luego:

$$K = V^* \cdot C_A^* - \frac{FV_0 \cdot C_{A0}}{k} \quad (94)$$

que reemplazada en (92) da:

$$C_A = \frac{C_{A0} \cdot FV_0}{V \cdot k} \left(1 - e^{-\frac{k}{FV_0} (V - V^*)} \right) + C_A^* \cdot \frac{V^*}{V} \cdot e^{-\frac{k}{FV_0} (V - V^*)} \quad (95)$$

que puede ponerse en función del tiempo:

$$C_A = \frac{C_{A0} \cdot FV_0}{(V^* + FV_0 \cdot \theta) \cdot k} \cdot (1 - e^{-k\theta}) + C_A^* \cdot \frac{V^*}{V^* + FV_0 \cdot \theta} \cdot e^{-k\theta} \quad (96)$$

Para cuando el reactor se llena $C_A = C_{A,llen}$, el volumen será V_{llen} , con lo que de (96):

$$C_{A,llen} = \frac{C_{A0} \cdot FV_0}{V_{llen} \cdot k} (1 - e^{-k \cdot \theta_{llen}}) + C_A^* \cdot \frac{V^*}{V_{llen}} \cdot e^{-k \cdot \theta_{llen}} \quad (97)$$

donde el tiempo de llenado θ_{llen} , vale:

$$\theta_{llen} = \frac{V_{llen} - V^*}{FV_0} \quad (98)$$

b) Volumen constante

Una vez que el reactor se ha llenado, comienza a rebasar con un caudal volumétrico F_V , idéntico al de entrada. La concentración de salida en el momento que comienza a rebasar será $C_{A,llen}$ y luego proseguirá modificándose hasta llegar a la concentración de salida estacionaria correspondiente al reactor tanque continuo. En este caso el balance de masa (85) toma la forma:

$$FV_0 \cdot (C_{A0} - C_A) - k \cdot C_A \cdot V_{llen} = \frac{dC_A}{d\theta} \cdot V_{llen} \quad (99)$$

ya que el volumen es constante. Dividiendo por FV_0 y reagrupando se tiene:

$$\frac{d\theta}{\theta_R} = \frac{dC_A}{C_{A0} - C_A \cdot (1 + k \cdot \theta_R)} \quad (100)$$

donde $\theta_R = \frac{V_{llen}}{FV_0}$ es el tiempo de residencia.

Como se ve, se obtuvo una ecuación diferencial a variables separables que puede integrarse con las siguientes condiciones de contorno:

$$\theta = \theta_{llen} \quad C_A = C_{A,llen} \quad \theta = \theta \quad C_A = C_A \quad (101)$$

$$\frac{\theta - \theta_{llen}}{\theta_R} = -\frac{1}{1 + k \cdot \theta_R} \cdot \ln \frac{C_{A0} - C_A (1 + k \cdot \theta_R)}{C_{A0} - C_{A,llen} (1 + k \cdot \theta_R)} \quad (102)$$

y eliminando logaritmos y ordenando nos conduce a:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \theta_R} \left[1 - e^{-\left(\frac{1+k \cdot \theta_R}{\theta_R}\right)(\theta - \theta_{llen})} \right] + C_{A,llen} \cdot e^{-\left(\frac{1+k \cdot \theta_R}{\theta_R}\right)(\theta - \theta_{llen})} \quad (103)$$

en la que podemos verificar que para $\theta = \theta_{llen}$ nos da $C_A = C_{A,llen}$ y para $\theta = \infty$.

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \theta_R}$$

que no es otra cosa que la condición límite o régimen estacionario, que cumple siempre el reactor tanque continuo.

En la Figura 22 se representan perfiles de concentración de A en función del tiempo. Las dos curvas se refieren a la misma reacción y condiciones, excepto que en la curva inferior $C_A^* = 0$, mientras que en la superior $C_A^* > \frac{C_{A0}}{(1 + k \cdot \theta_R)}$

Ambas curvas tienden a tiempo infinito al valor de concentración de salida correspondiente al reactor tanque continuo.

Los máximos que ofrecen las curvas C_A vs. θ , aunque comunes, pueden no aparecer. La condición para que tales máximos existan está dada por:

$$C_A^* < \frac{FV_0 \cdot C_{A0}}{FV_0 + V^* \cdot k} \quad (\text{para reacciones de primer orden irreversibles})$$

Si se partiera de un reactor lleno, la ecuación (103) sigue siendo válida, y en ese caso:

$\theta_{llen} = 0$ y $C_{A,llen} = C_A^*$ con lo que se tiene

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \theta_R} \left[1 - e^{-\left(\frac{1+k \cdot \theta_R}{\theta_R}\right) \cdot \theta} \right] + C_A^* \cdot e^{-\left(\frac{1+k \cdot \theta_R}{\theta_R}\right) \theta}$$

Las evoluciones de C_A en función del tiempo pueden ser las representadas en la Figura 23, donde la curva superior corresponde a $C_A^* > \frac{C_{A0}}{(1 + k \cdot \theta_R)}$ y la inferior a $C_A^* = 0$.

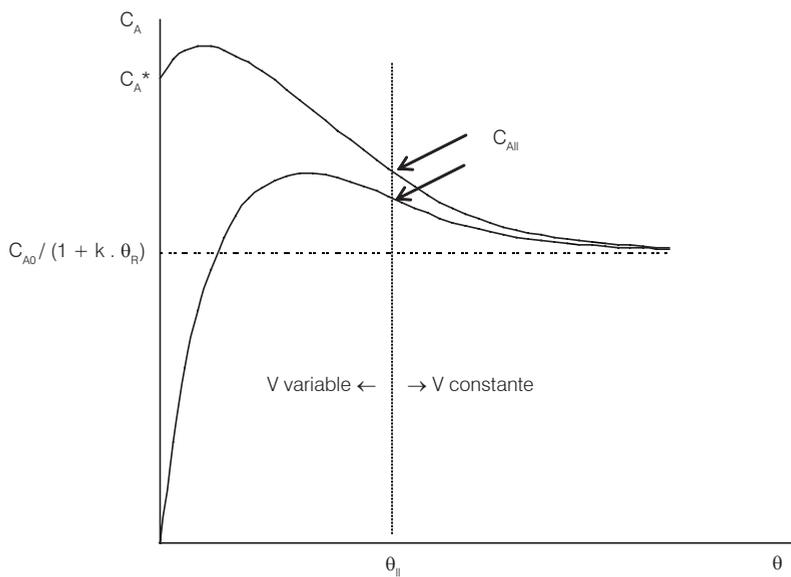


Figura 22. Puesta en marcha del reactor tanque continuo. Volumen variable.

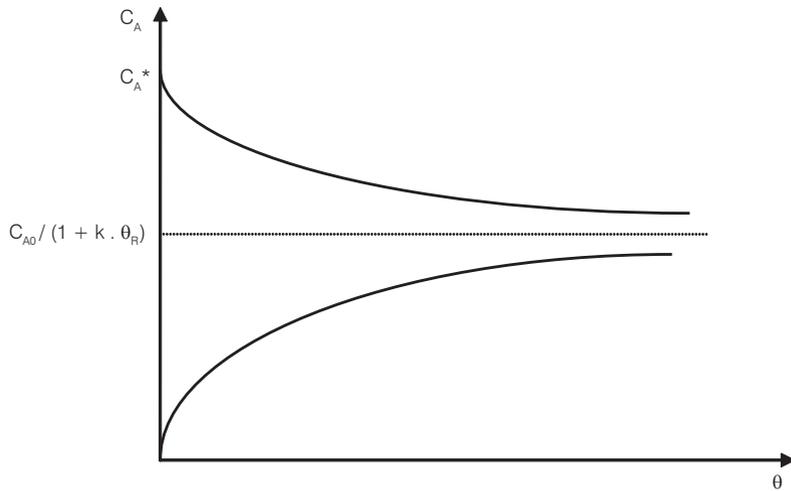


Figura 23. Puesta en marcha del reactor tanque continuo. Volumen constante.

- Ejemplo 10:

La puesta en marcha del reactor calculado en el Ejemplo 1 se realizó con 400 lt de solución de A con una concentración de 1 gmol/lt. Se desea conocer el tiempo de llenado y el tiempo requerido para la entrada en régimen suponiendo como tal el valor que toma la concentración de A al llegar a una diferencia del 1% de su valor estacionario.

Solución:

$$\theta_{llen} = \frac{V_{llen} - V^*}{FV_0} = \frac{460 - 400}{973,7} = 0,0616 \text{ h} = 3,7 \text{ min.}$$

Matemáticamente, el tiempo requerido para que A alcance su concentración de régimen es infinito; físicamente lo aceptamos cuando A llegue a una diferencia del 1% de su concentración de régimen. Ésta es:

$$C_A = \frac{F_A}{FV_0} = \frac{F_{A0} (1 - x)}{FV_0} = \frac{3510 \cdot (1 - 0,95)}{973,7} = 0,180 \text{ gmol A/lt}$$

La concentración aceptada para la supuesta entrada en régimen, C_A' será:

$$C_A' = C_A + 0,01 \cdot C_A = 0,18 + 0,0018 = 0,1818 \text{ gmol A/lt}$$

$$C_A' > C_A \text{ ya que } C_A^* > C_A$$

Para calcular θ (tiempo de entrada en régimen) recurrimos a la ecuación (102), en la que sólo desconocemos $C_{A,llen}$, valor que puede calcularse con el auxilio de (97).

$$C_{A,llen} = \frac{C_{A0} \cdot FV_0}{V_{llen} \cdot k} (1 - e^{-k \cdot \theta_{llen}}) + C_A^* \cdot \frac{V^*}{V_{llen}} \cdot e^{-k \cdot \theta_{llen}} \quad (97)$$

$$C_{A,llen} = \frac{3,6 \cdot 973,7 \cdot (1 - e^{-40,23 \cdot 0,0612})}{460 \cdot 40,23} + 1 \cdot \frac{400}{460} \cdot e^{-40,23 \cdot 0,0612} = 0,246 \text{ gmol A/lt}$$

De (102):

$$\theta = \theta_{llen} - \frac{\theta_R}{1 + k \cdot \theta_R} \ln \frac{C_{A0} - C_A (1 + k \cdot \theta_R)}{C_{A0} - C_{A,llen} (1 + k \cdot \theta_R)}$$

$$\theta_R = \frac{V_{llen}}{FV_0} = \frac{460}{973,7} = 0,4724 \text{ h.}$$

$$1 + k \cdot \theta_R = 20,005$$

$$\theta = 0,06162 - \frac{0,4724}{20,005} \cdot 2,303 \log \frac{3,6 - 0,1818 \cdot 20,005}{3,6 - 0,2484 \cdot 20,005}$$

$$\theta = 0,06162 + 0,08535 = 0,14697 \text{ h} = 8,8 \text{ min.}$$

4.2.2. Agregado de reactivos a caudal constante

La reacción de primer orden ya fue contemplada en el punto 4.2.1.a, por lo que aquí tendremos en cuenta el caso en que la expresión cinética puede tener cualquier forma. El reactor puede tener una carga inicial de volumen V^* y concentraciones C_j^* cualquiera y se alimenta con un caudal F_{V_0} que tiene concentraciones C_{j_0} cualquiera, ver Figura 24. Podemos plantear balances de masa para cada uno de los reactivos y/o productos que figuren en la expresión de la velocidad de reacción, y dichos balances son de (85):

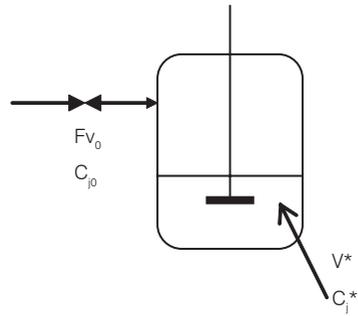


Figura 24. Reactor sin salida.

$$F_{V_0} \cdot C_{j_0} - r_j \cdot V = V \cdot \frac{dC_j}{d\theta} + C_j \frac{dV}{d\theta} \quad (105)$$

$$\text{Siendo } \frac{dV}{d\theta} = F_{V_0}$$

Se debe tener en cuenta que aparecerán tantos balances de masa como especies haya en la expresión de la velocidad de reacción. Además, hay que tener en cuenta que debe expresarse correctamente r_j para la especie j , o sea, considerar los coeficientes estequiométricos.

Reagrupando (86)

$$\frac{F_{V_0}}{V} \cdot (C_{j_0} - C_j) - \frac{dC_j}{d\theta} = r_j \quad (106)$$

Como $F_{V_0} = \text{cte.}$, podemos reemplazar V de (84), con lo que:

$$\frac{F_{V_0}}{V^* + F_{V_0} \cdot \theta} (C_{j_0} - C_j) - \frac{dC_j}{d\theta} = r_j \quad (107)$$

Si los componentes que entran en la velocidad de reacción son A, B, \dots, j, \dots, N ,

tendremos que resolver N ecuaciones diferenciales simultáneas. La única manera de resolver el sistema es por prueba y error a través del cálculo con incrementos finitos. Así, la ecuación (107) puede escribirse:

$$\frac{FV_0}{V^* + FV_0 \cdot \theta_n} (C_{j0} - \overline{C_{jn}}) - \frac{\Delta C_{jn}}{\Delta \theta_n} = \overline{r_{jn}} \quad (108)$$

donde el subíndice j indica la especie y n indica la etapa del cálculo que se está realizando. A continuación se detallan las nuevas variables utilizadas:

$$\overline{r_{jn}} = \frac{1}{2} (r_{jn} + r_{j(n-1)}) \quad (109) \quad r_{jn} = f(C_{A_n}, C_{B_n}, \dots, C_{j_n}, \dots, C_{N_n}) \quad (110)$$

$$\Delta C_{jn} = C_{jn} - C_{j(n-1)} \quad (111) \quad \Delta \theta_n = \theta_n - \theta_{(n-1)} \quad (112)$$

$$\overline{C_{jn}} = \frac{1}{2} (C_{jn} + C_{j(n-1)}) = \frac{1}{2} (\Delta C_{jn} + 2 \cdot C_{j(n-1)}) \quad (113)$$

$$\overline{\theta}_n = \frac{1}{2} (\theta_n + \theta_{(n-1)}) = \frac{1}{2} (\Delta \theta_n + 2 \cdot \theta_{(n-1)}) \quad (114)$$

si reemplazamos de acuerdo con (109)-(114) en (108), tenemos:

$$\overline{r_{j,n}} = 2 \cdot \alpha [C_{j0} - C_{j(n-1)}] - (1 + \alpha \cdot \Delta \theta_n) \cdot \frac{\Delta C_{j,n}}{\Delta \theta_n} \quad (115)$$

O despejando $\Delta C_{j,n}$:

$$\Delta C_{j,n} = \frac{\Delta \theta_n}{(1 + \alpha \cdot \Delta \theta_n)} [2 \cdot \alpha (C_{j0} - C_{j(n-1)}) - \overline{r_{j,n}}] \quad (116)$$

El valor de α en ambas ecuaciones es:

$$\alpha = FV_0 [2 \cdot V^* + FV_0 (\Delta \theta_n + 2 \cdot \theta_{(n-1)})] \quad (117)$$

Tenemos que (115) y (116) son una misma ecuación. Para realizar el cálculo se procede de la siguiente forma:

- a) Se fija un $\Delta \theta$.
- b) Se estima un ΔC_A , o de cualquier otro componente.
- c) A partir de la estimación hecha en b), con (115) se calcula $\overline{r_{A,n}}$.

- d) Se calculan los $(n - 1)$ restantes $\Delta C_{j,n}$ con (116).
- e) Con los $C_{j,n}$ obtenidos de d), se calcula $r_{A,n}$, según (110).
- f) Con $r_{A,n}$ de e) y $r_{A,(n-1)}$ se calcula según (109).
- g) Se compara el $\overline{r_{A,n}}$ de f) con el calculado en c).
- h) Se repite el esquema a partir de d) con el nuevo $\overline{r_{A,n}}$ hasta hallar coincidencia.
- i) Se hacen tantos ciclos como sea necesario hasta obtener la C_A deseada.

4.2.3. Eliminación de productos

- Ejemplo 11:

Se desea aumentar la producción del reactor calculado en el Ejemplo 6, para lo cual se estudia la posibilidad de la remoción continua del producto P. La instalación que se adopta es la indicada en la Figura a, donde se ve que el vapor que se produce a 100 °C abandona el reactor y se concentra en una columna de destilación por la cabeza de la cual sale un azeótropo con la siguiente composición:

$$w'_A = 0,084; \quad w'_P = 0,826; \quad w'_Q = 0,090$$

La velocidad neta de evaporación de la mezcla reaccionante es tal que mantiene un valor de w_P en la mezcla de 0,02. ¿En cuánto puede aumentarse la producción para un tiempo similar al calculado para el discontinuo?

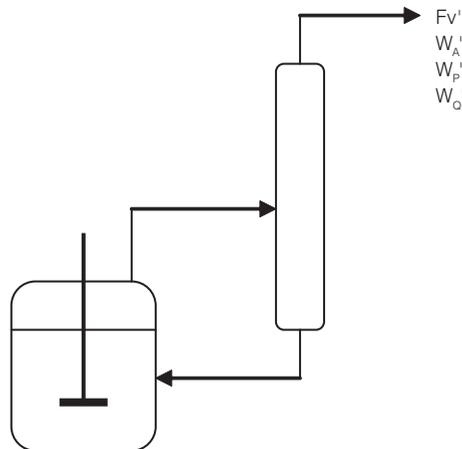


Figura a

Solución:

El reactor trabajará como semicontinuo cuando llegue a $w'_p=0,02$; hasta ese momento, al no haber evaporación, operará como discontinuo. La concentración de P correspondiente será:

$$C^*_p = \frac{w'_p \cdot \rho}{M_p} = \frac{0,02 \cdot 1020}{88} = 0,232 \text{ Kmol/m}^3$$

La conversión de B que corresponde a esta C^*_p puede calcularse de:

$$C^*_p = C_{p0} - C_{B0} \frac{v_p}{v_B} \cdot x_B \quad \therefore \quad x_B = 0,232/3,91 = 0,059$$

Con lo que es posible calcular el tiempo de trabajo como discontinuo:

$$\theta = C_{B0} \cdot \int_0^{0,059} \frac{dx}{r_B} = 690 \text{ s}$$

Las concentraciones iniciales de trabajo del reactor semicontinuo pueden calcularse con la quinta columna de la Tabla I del Ejemplo 6, para $x_B=0,059$, con lo que:

$$C^*_A = 9,97 \quad C^*_B = 3,68 \quad C^*_p = 0,23 \quad C^*_Q = 17,8$$

Todos los C_j se dan en Kmol j/m^3 .

Las concentraciones de salida (azeótropo) se calculan fácilmente con:

$$C'_j = \frac{w'_j \cdot \rho}{M_j} \quad C'_A = 18,63 \quad C'_p = 9,57 \quad C'_Q = 5,1$$

Se pueden realizar cuatro balances de masa, uno por cada elemento. Como todos los coeficientes estequiométricos son 1 ó -1, podemos utilizar siempre r_B solamente teniendo en cuenta el signo:

$$-Fv \cdot C_A - r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_A}{d\theta} + C_A \cdot \frac{dV}{d\theta} \quad (\text{b})$$

$$-r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_B}{d\theta} + C_B \cdot \frac{dV}{d\theta} \quad (\text{c})$$

ya que B no aparece en el azeótropo.

$$-Fv \cdot C_p + r_B \cdot V = C_p \cdot \frac{dV}{d\theta} \quad (\text{d})$$

ya que $CP = \text{cte.} = C^*_p = 0,232$

$$-F_V' \cdot C'_Q - r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_Q}{d\theta} + C_Q \cdot \frac{dV}{d\theta} \quad (e)$$

recordando que: $\frac{dV}{d\theta} = -F_V'$ (f)

que no implica $F_V' = \text{cte}$. Reemplazando (f) en las cuatro ecuaciones anteriores:

$$F_V' (C_A - C'_A) - r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_A}{d\theta} \quad (g)$$

$$F_V' (C_B) - r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_B}{d\theta} \quad (h)$$

$$F_V' (C_P - C'_P) + r_B \cdot V = 0 \quad (i)$$

$$F_V' (C_Q - C'_Q) + r_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_Q}{d\theta} \quad (j)$$

De (i):

$$F_V' = \frac{r_B \cdot V}{C'_P - C^*_P} = \frac{r_B \cdot V}{9,33} \quad (k)$$

Reemplazando (k) en (g), (h) y (j):

$$r_B \left(\frac{C_A - C'_A}{9,33} - 1 \right) = \frac{dC_A}{d\theta} \quad (l)$$

$$r_B \left(\frac{C_B}{9,33} - 1 \right) = \frac{dC_B}{d\theta} \quad (m)$$

$$r_B \left(\frac{C_Q - C'_Q}{9,33} + 1 \right) = \frac{dC_Q}{d\theta} \quad (n)$$

Se dispone de tres ecuaciones diferenciales simultáneas, ligadas además por la expresión de velocidad:

$$r_B = k \cdot \left(C_A \cdot C_B - \frac{C_P \cdot C_Q}{K} \right) = 2,706 \cdot 10^{-6} (2,93 \cdot C_A \cdot C_B - 0,23 \cdot C_Q) \quad (\tilde{n})$$

El sistema a resolver es (l), (m), (n) y (\tilde{n}), y las variables son C_A , C_B , C_Q y r_B . La resolución se hace por prueba y error con el método de incrementos finitos.

El sistema de ecuaciones, en donde ya se han reemplazado valores numéricos, queda expresado por:

$$\Delta C_{A_n} = \frac{\Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}}{18,66 + \Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}} (2 \cdot C_{A(n-1)} - 55,92) \quad (o)$$

$$\Delta C_{B_n} = \frac{\Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}}{18,66 + \Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}} (2 \cdot C_{B(n-1)} - 18,66) \quad (p)$$

$$\Delta C_{Q_n} = \frac{\Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}}{18,66 + \Delta\theta_n \cdot \bar{r}_{Bn}} (2 \cdot C_{Q(n-1)} + 8,46) \quad (q)$$

El sistema se resuelve de acuerdo con lo postulado en 4.2.2. y las significaciones de ΔC_{A_n} , ΔC_{B_n} , ΔC_{Q_n} , \bar{r}_{Bn} , $C_{A(n-1)}$, $C_{B(n-1)}$ y $C_{Q(n-1)}$ son las ya indicadas en la misma sección.

Si además se quisiera seguir la evolución del volumen de (f) y (k):

$$\frac{dV}{d\theta} = -\frac{r_B \cdot V}{9,33} \quad (r) \quad \frac{d \ln V}{d\theta} = -\frac{r_B}{9,33} \quad (s)$$

$$\Delta \ln V = \ln V_n - \ln V_{(n-1)} = -\bar{r}_{Bn} \frac{\Delta\theta}{9,33} \quad (t)$$

Algunos de los resultados se listan en la Tabla I.

<i>t</i> (s)	0	690	4000	7270
C_A (Kmol/m ³)	10,20	9,97	9,83	9,76
C_B (Kmol/m ³)	3,91	3,68	3,17	2,68
C_P (Kmol/m ³)	0	0,23	0,23	0,23
C_Q (Kmol/m ³)	17,6	17,8	19,9	21,6
V (m ³)	52	52	47,2	44,2

Debido al efecto combinado de la reacción, la reducción del volumen y la remoción parcial de A, P y Q, las concentraciones de A y B decrecen más lentamente y la concentración de Q se incrementa más rápidamente que en reactor discontinuo.

El éster producido en la operación semicontinua, para 7270 seg. es la suma de dos términos. El primero es el éster salido por la columna y el segundo es el que queda en el reactor.

$$P_{\text{semic}} = \Delta V \cdot C_p' + V \cdot 0,23 = 7,8 \cdot 9,57 + 0,23 \cdot 44,2 = 84,8 \text{ Kmol P}$$

La producción para igual tiempo en el discontinuo era de:

$$P_{\text{disc}} = V \cdot C_j = 52 \cdot 1,37 = 71,2 \text{ Kmol P}$$

El incremento de producción con la operación semicontinua alcanza al 19%.

4.2.4. Utilización de los balances de energía

Es evidente que al pretender resolver simultáneamente los balances de energía y de masa los problemas matemáticos se multiplican. Aquí se plantean únicamente los balances de energía a utilizar en cada caso con algunos comentarios aclaratorios pero sin postular en la mayoría de ellos los medios matemáticos para acceder a las soluciones.

4.2.4.a. Reactores con entrada y sin salida

El balance de energía es la expresión completa (82). Si el reactor trabaja con control automático a temperatura constante, la expresión se reduce a:

$$Fv_0 \cdot \overline{Cp}_v \cdot (T_0 - T) + r_j \cdot V \cdot \Delta H/v_j - b \cdot (T - t_1) = 0 \quad (118)$$

y en este caso puede calcularse el sistema de intercambio o la programación de alguna variable tal como t_1 o el caudal de refrigerante, en forma similar a lo hecho con reactores discontinuos. Si el reactor trabaja en forma adiabática, la expresión se reduce a:

$$Fv_0 \cdot \overline{Cp}_v \cdot (T_0 - T) + r_j \cdot V \cdot \Delta H/v_j = \overline{Cp}_v \cdot \frac{dT}{d\theta} \quad (119)$$

En este caso o en la solución del balance completo (82) a problemas como los planteados en 4.2.2 debe agregarse la variable T y las ecuaciones diferenciales (82) o (119).

4.2.4.b. Reactores con salida y sin entrada

El balance de energía general (ecuación 82) queda reducido a:

$$r_j \cdot V \cdot \Delta H/v_j - b(T - t_1) = \overline{Cp}_v \cdot V \cdot \frac{dT}{d\theta} \quad (120)$$

ya que $Fv_0 = 0$. Esta simplificación es debida a que la temperatura de la corriente de salida es la misma que la del reactor.

A partir de (120) pueden hacerse las consideraciones y simplificaciones, como ya se hicieron en 4.2.4.a.

4.2.4.c. Reacciones muy rápidas. Control de temperatura del reactor por agregado de un reactivo

Estamos ante un caso de indudable valor práctico, útil en aquellas ocasiones en que las reacciones son muy rápidas, como muchas exotérmicas e irreversibles. En estos casos no puede trabajarse en sistemas continuos o discontinuos (excepto con altas diluciones) debido a que el alto efecto térmico trae aparejada la imposibilidad de control de temperatura de la mezcla reaccionante.

El reactor semicontinuo muestra una alternativa muy interesante, como es cargar el reactor con un reactivo y agregar en forma medida el otro, de manera de gobernar adecuadamente la temperatura. Como la constante de velocidad de reacción puede considerarse infinita, todo lo que entra reacciona, con lo cual el balance de masa (7) queda reducido a:

$$F_{j0} = r_j \cdot V \quad (121)$$

ya que no hay acumulación.

Reemplazando (121) en alguna forma adecuada del balance de energía, como las planteadas en 4.2.4.a, se obtiene normalmente una ecuación perfectamente integrable.

Así, para la ecuación completa (82), reemplazando y separando variables puede plantearse la integral, teniendo en cuenta que T_0 es la temperatura de la corriente de entrada (F_{j0} y F_{V0}), y por lo tanto

$$V = V^* + F_{V0} \cdot \theta$$

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{V^* + F_{V0} \cdot \theta} = \int_{T^*}^T \frac{\overline{Cp}_v \cdot dT}{F_{V0} \cdot \overline{Cp}_v \cdot (T_0 - T) + F_{j0} \cdot \Delta H/v_j - b (T - t_1)} \quad (122)$$

donde se hizo la suposición b y t_1 constantes. T^* es la temperatura de carga del reactor correspondiente al tiempo cero. Integrando:

$$T = T^* \cdot A - \frac{F_{V0} \cdot \overline{Cp}_v \cdot T_0 + b \cdot t_1 + F_{j0} \cdot \Delta H/v_j}{F_{V0} \cdot \overline{Cp}_v + b} \cdot (A - 1) \quad (123)$$

en la que:

$$A = \left[\frac{V^* + F_{V0} \cdot \theta}{V^*} \right]^{-\frac{F_{V0} \cdot \overline{Cp}_v + b}{F_{V0} \cdot \overline{Cp}_v}} \quad (124)$$

La ecuación (123) nos da la evolución de la temperatura T del reactor partiendo de un agregado constante (F_{V0} y F_{j0}) del reactivo controlante.

Si nos planteamos el caso del reactor que trabaja adiabáticamente, solamente

debemos hacer $b = 0$ en la solución anterior, con lo que después de algunos agrupamientos

$$T = \frac{T^* \cdot V^* \cdot \overline{Cp}_v + (\overline{Cp}_v \cdot T_0 \cdot F_{V_0} + C_{j_0} \cdot F_{V_0} \cdot \Delta H/v_j) \cdot \theta}{\overline{Cp}_v \cdot (V^* + F_{V_0} \cdot \theta)} \quad (125)$$

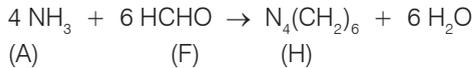
Para el caso del reactor isotérmico, reemplazando (121) en (118) se obtiene una ecuación donde el tiempo no aparece, ya que la temperatura es constante.

$$T = \frac{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v \cdot T_0 + F_{j_0} \cdot \Delta H/v_j + b \cdot t_1}{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v + b} \quad (126)$$

de donde podrá inferirse el valor de t_1 , b , o T_0 según el caso que debe tratarse en cada momento de la reacción.

- *Ejemplo 12:*

La hexametilentetramina es un catalizador para las resinas fenol-formol, se usa como aditivo en adhesivos y es un importante intermediario en la industria farmacéutica. Se la obtiene a partir de amoníaco y formol de acuerdo con la siguiente reacción:



La reacción es excepcionalmente exotérmica y el calor de reacción $\Delta H^0 = -74.600$ cal/gmol. Para poder controlarla se trabaja en un sistema semicontinuo en donde se agrega una solución acuosa de NH_3 al 25 % en peso con un caudal de 8 lt/min (25 °C) a 1000 lt de una solución a 50 °C de formalina (42 % en peso de formol en agua).

La temperatura de operación no podrá exceder los 100 °C (debido a la evaporación), por lo que se propone que la reacción se conduzca adiabáticamente hasta alcanzar los 100 °C manteniendo luego este nivel de temperatura hasta la finalización de la operación, momento en que se ha agotado todo el formol.

Para lograr la isotermicidad del reactor a 100 °C se dispone de un tubo de 3 cm de diámetro externo y como fluido refrigerante se utilizará agua disponible a 25 °C y a un caudal tal que su aumento de temperatura no sea mayor de 15 °C.

- La reacción es tan rápida que puede considerarse instantánea dentro de los niveles de temperatura usados.
- El calor de reacción puede considerarse constante.
- La densidad de la solución de amoníaco que se alimenta es $\rho_0 = 0,91$ g/cm³.
- La densidad de la solución de formol cargada es $\rho^* = 1,10$ g/cm³.

- La densidad de la solución final, hexametilentetramina en agua, es $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$.
- Las capacidades caloríficas de la alimentación, de la carga inicial, y de la solución final pueden considerarse iguales a $1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$.
- El coeficiente total de transferencia calórica $U = 500 \text{ Kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{h}$.

Calcular:

- I** - El volumen de mezcla reaccionante al final de la reacción.
- II** - Longitud del serpentín.
- III** - Tiempo de reacción.
- IV** - Tiempo de operación adiabático.
- V** - Producción.
- VI** - Caudal de agua de refrigeración.
- VII** - Fracción en peso de hexametilentetramina en la solución final.

Solución:

En primer lugar calcularemos el tiempo total de reacción (**III**), que será necesario para alimentar tanto NH_3 como el requerido por las moles de formol n_F^* existentes en el reactor:

$$n_F^* = \frac{V^* \cdot \rho^* \cdot w_F^*}{M_F} = \frac{1000 \cdot 1,10 \cdot 0,42 \cdot 1000}{30} = 15400 \text{ gmol F}$$

Las moles de NH_3 requeridas serán, de acuerdo con la estequiometría:

$$n_A = (4/6) \cdot 15400 = 10266 \text{ gmol A}$$

El caudal molar de NH_3 es:

$$F_{A0} = \frac{F_{V0} \cdot \rho_0 \cdot w_{A0}}{M_A} = \frac{8 \cdot 0,91 \cdot 0,25 \cdot 1000}{17} = 107 \text{ gmol A/min}$$

El tiempo total de reacción es: (punto **III**)

$$\theta = \frac{n_A}{F_{A0}} = \frac{10266}{107} = 95,9 \text{ min}$$

El volumen total de mezcla reaccionante al final (punto **I**) será:

$$V = \frac{V^* \cdot \rho^* + F_{V0} \cdot \theta \cdot \rho_0}{\rho} = \frac{1000 \cdot 1,10 + 8 \cdot 95,9 \cdot 0,91}{1,15} = 1564 \text{ lt}$$

En el cálculo de la producción (punto V) deberá tenerse en cuenta que sólo se puede informar de la cantidad de H que se obtiene en el tiempo de reacción. Para una información más concreta se requeriría tiempo de carga y descarga, etcétera.

$$m_H = \frac{n^*_F}{6} \cdot M_h = \frac{15400}{6} \cdot 140 = 359 \text{ kg H}$$

La fracción másica final de hexametilentetramina (punto VII) será:

$$w_H = \frac{m_H}{\rho \cdot V} = \frac{359}{1,15 \cdot 1564 \cdot 1000} = 0,20$$

En el cálculo del tiempo de reacción como adiabático (punto IV), despejando θ de (125), tenemos:

$$\theta_{adiab} = \frac{V^* \cdot \overline{Cp}_v (T - T^*)}{\overline{Cp}_v \cdot F_{V_0} (T_0 - T) + F_{V_0} \cdot C_{j_0} \cdot \Delta H / \nu_A}$$

$$V^* \cdot \overline{Cp}_v = 1000 \cdot 1 \cdot 910 = 910000 \text{ cal/}^\circ\text{C}$$

$$\overline{Cp}_v \cdot F_{V_0} = 1 \cdot 8 \cdot 910 = 7280 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{min}$$

$$F_{V_0} \cdot C_{A_0} = F_{A_0} = 107 \text{ gmol A/min}$$

$$\theta_{adiab} = \frac{910000 \cdot (100 - 50)}{7280 (25 - 100) + 107 \cdot 74600 / 4} = 31,4 \text{ min}$$

Para el cálculo de la longitud del serpentín para operación isotérmica (punto II), de (126) podemos despejar b, con lo que:

$$b = \frac{F_{V_0} \cdot \overline{Cp}_v (T_0 - T) + F_{j_0} \cdot \Delta H / \nu_j}{T - t_1} = 19327 \text{ cal/min} \cdot ^\circ\text{C}$$

Para el caso de serpentín interno, con $t_1 \neq t_2$, del Apéndice I:

$$b = G \cdot C_{pm} \cdot (1 - e^{-\phi}) \quad \text{Con } \phi = AU/GC_{pm}$$

Pero además:

$$Q = G \cdot C_{pm} \cdot (t_2 - t_1) = b \cdot (T - t_1) \quad \therefore \quad G = \frac{b \cdot (T - t_1)}{C_{pm} \cdot (t_2 - t_1)}$$

Por lo tanto, el caudal de agua de refrigeración (punto **VI**) será:

$$G = 96,6 \text{ kg/min.}$$

Para continuar con el cálculo de la longitud del serpentín, siendo $b = G \cdot C_{pm} \cdot (1 - e^{-\phi})$:

$$-\phi = \ln \left(1 - \frac{b}{G \cdot C_{pm}} \right) \quad \therefore \quad A = \frac{G \cdot C_{pm}}{U} 2,303 \log \frac{G \cdot C_{pm}}{G C_{pm} - b}$$

$$A = 2,58 \text{ m}^2$$

$$A = \pi \cdot D \cdot L$$

Por lo tanto, la longitud del serpentín (punto **II**) será:

$$L = \frac{2,58}{3,14 \cdot 0,03} = 27,4 \text{ m}$$

Nomenclatura. Capítulo 4

A	Área de transferencia térmica.
A	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius.
B	Parámetro de intercambio térmico.
C	Concentración molar.
C _p	Capacidad calorífica molar a presión constante.
C _{pm}	Capacidad calorífica másica a presión constante.
C _{p̄v}	Capacidad calorífica media a presión constante por unidad de volumen.
C _v	Capacidad calorífica molar a volumen constante.
E	Energía de activación.
F	Caudal molar.
F _v	Caudal volumétrico.
G	Caudal másico del fluido de intercambio.
h	Entalpía molar parcial.
ΔH	Calor de reacción.
k	Constante cinética específica de velocidad de reacción.
m	Masa.
M	Peso molecular.
n	Moles.
P	Producción.
P	Presión.
Q	Energía térmica transferida con el medio por unidad de tiempo.
r	Velocidad de reacción.
R	Constante de los gases.
t	Temperatura del fluido de intercambio.
T	Temperatura de la mezcla reaccionante.
U	Coefficiente global de transferencia térmica.
V	Volumen de mezcla reaccionante.
W	Fracción másica.
x	Conversión.
ρ	Densidad.
θ	Tiempo.
θ _R	Tiempo de residencia.
υ	Coefficiente estequiométrico.

Subíndices

j	Especie.
k	Componente clave.
llen	Condición de llenado.
o	Caracteriza la corriente de entrada al reactor.

Capítulo 5

Reactores tubulares

1. Introducción

En su forma más simple, el reactor tubular consiste en un tubo cilíndrico que estará lleno con partículas de catalizador en el caso de que en él deba llevarse a cabo una reacción catalizada por un sólido. Los reactivos pasan a lo largo del tubo y se convierten en productos en una cantidad que depende de los parámetros del sistema, tales como caudal de alimentación, concentraciones, temperatura, volumen del reactor, presión, etcétera.

El reactor tubular se ajusta al modelo de flujo denominado “flujo pistón”, el cual significa que la mezcla reaccionante se desplaza de un extremo al otro del reactor sin que se produzca mezclado ni en la dirección del flujo ni radialmente. En otras palabras, esta suposición significa que, en cualquier sección transversal normal al flujo, el caudal másico y las propiedades del fluido (tales como presión, temperatura y composición) son uniformes. Como consecuencia, las propiedades intensivas varían únicamente con la posición longitudinal del reactor, o sea:

$$P.I. = f(z) \quad (1)$$

Todo sucede como si a lo largo del reactor se fueran desplazando pequeños paquetes con el mismo tiempo de permanencia y siguiendo la misma secuencia de cambios de presión, temperatura y composición.

Las dificultades que se presentan en el diseño de un reactor dependen de la naturaleza de la reacción y de los requerimientos físicos necesarios para mantener una operación conveniente. Por ejemplo, cuando el calor de reacción es muy poco, el sistema resultante se aproximará al isotérmico, y su diseño será sencillo. Por otro lado, cuando las reacciones son altamente exotérmicas o endotérmicas y la tempera-

tura deba mantenerse entre límites establecidos, tendrán que transferirse cantidades considerables de calor entre el reactor y sus alrededores. Aquí, la solución analítica del conjunto de ecuaciones que rigen el sistema se torna compleja.

En muchos casos las propiedades intensivas del sistema no sólo podrán variar en el sentido longitudinal sino también en el radial. Por ejemplo, si la temperatura del reactor se controla por intercambio a través de la pared del tubo, habrá transferencia de calor en la dirección radial y por lo tanto no uniformidad de temperatura en dicha dirección para cada posición longitudinal del tubo.

Esto trae aparejada una desviación del modelo de flujo pistón antes mencionado y requiere la utilización de modelos bidimensionales.

Los casos que se analizarán aquí son aquellos en los que no existen perfiles radiales, ya que el tratamiento de sistemas bidimensionales está fuera del alcance de este libro.

En este tipo de reactores es común que las caídas de presión asociadas a la circulación del fluido no resulten demasiado importantes como para ser tenidas en cuenta en el diseño. Sin embargo, para caudales grandes, tubos de diámetro pequeño y longitud importante, o lechos compactos, se tienen condiciones como para que la variación de la presión deba ser tenida en cuenta. Por todo esto, es normal diseñar los reactores tubulares considerando la presión constante y verificar *a posteriori* tal hipótesis. Las correlaciones para determinar la caída de presión en tubos se discuten en el Apéndice II. De acuerdo con todo lo mencionado, las ecuaciones necesarias para el diseño del reactor se reducen a los balances de masa y energía que se desarrollan a continuación.

2. Balance de masa

Sea un elemento de volumen de un reactor de sección constante como el indicado en la Figura 1, donde:

$F_{j(z)}$ = caudal molar de la especie j a la distancia z de la entrada [moles j / tiempo]

A_t = área transversal del reactor

r_j = velocidad de reacción referida a la especie j [moles j desaparecidas / volumen reactor . tiempo]

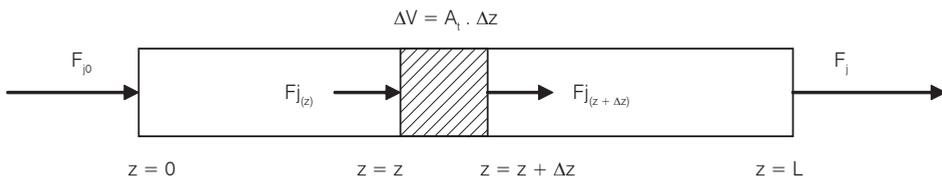


Figura 1. Esquema del reactor tubular.

Si se realiza un balance de masa para la especie j en el elemento de volumen ΔV se tiene:

$$\begin{pmatrix} \text{Moles de } j \\ \text{que entran} \\ \text{por unidad de} \\ \text{tiempo} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Moles de } j \\ \text{que salen} \\ \text{por unidad de} \\ \text{tiempo} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Moles de } j \text{ que} \\ \text{desaparecen por} \\ \text{unidad de tiempo por} \\ \text{reacción química} \end{pmatrix} = 0$$

$$F_{j(z)} - F_{j(z+\Delta z)} - r_j \cdot A_t \cdot \Delta z = 0 \quad (2)$$

dividiendo por $A_t \cdot \Delta z$ y haciendo $\Delta z \rightarrow 0$ se llega a:

$$\frac{1}{A_t} \cdot \frac{dF_j}{dz} = -r_j \quad (3) \quad \text{o sea:} \quad \frac{dF_j}{dV} = -r_j \quad (4)$$

El balance de masa en función de la conversión referida a la especie j es:

$$\frac{F_{j0}}{A_t} \cdot \frac{dx_j}{dz} \quad (5) \quad \text{o} \quad F_{j0} \cdot \frac{dx_j}{dV} = r_j \quad (6)$$

En el caso de reacciones catalizadas por sólidos, la velocidad de reacción generalmente se expresa por unidad de masa de catalizador, que denominaremos R_j . La relación entre las velocidades de reacción expresadas en base másica y volumétrica es:

$$r_j = \rho_b \cdot R_j \quad (7)$$

donde ρ_b es la densidad del lecho catalítico (masa de catalizador / volumen de lecho).

3. Balance de energía

El balance de energía se basa en el principio de conservación de la energía en sistemas abiertos, o sea:

$$\begin{pmatrix} \text{Energía que entra} \\ \text{con la corriente de} \\ \text{reactantes} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Energía que sale} \\ \text{con la corriente de} \\ \text{reactantes} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{Energía intercambiada} \\ \text{con el medio ambiente} \end{pmatrix} = 0$$

Despreciando la contribución de las energías potencial, cinética y de circulación, si consideramos solamente las entalpías, y suponemos comportamiento ideal y que las entalpías molares parciales son sólo función de la temperatura, se tiene, si efectuamos un balance en el elemento de volumen ΔV :

$$\sum F_{j(z)} \cdot h_{j(z)} - \sum F_{j(z+\Delta z)} \cdot h_{j(z+\Delta z)} - A_t \cdot Q_v \cdot \Delta z = 0 \quad (8)$$

donde:

h_j = entalpía molar parcial de la especie j

Q_v = energía térmica intercambiada por unidad de tiempo y de volumen de reactor (se toma como positiva cuando se extrae calor del reactor y negativa en caso contrario)

Dividiendo por $A_t \cdot \Delta z$ y haciendo $\Delta z \rightarrow 0$, se llega a:

$$\frac{d \sum F_j \cdot h_j}{dz} = -Q_v \cdot A_t \quad (9)$$

El miembro izquierdo de (9) puede ser descompuesto en dos sumandos:

$$\sum F_j \frac{dh_j}{dT} \cdot \frac{dT}{dz} + \sum h_j \cdot \frac{dF_j}{dz}$$

teniendo en cuenta que: $\frac{r_j}{v_j} = \frac{r_i}{v_i} = r$ y que según (3): $\frac{dF_j}{dz} = -A_t \cdot r_j$

el segundo sumando resulta:

$$\sum h_j \cdot \frac{dF_j}{dz} = \sum -h_j \cdot A_t \cdot v_j \cdot r = -r \cdot A_t \cdot \sum v_j \cdot h_j = -r \cdot A_t \cdot \Delta H \quad (10)$$

donde $\Delta H = \sum v_j \cdot h_j$ (calor de reacción)

Por otra parte, teniendo en cuenta que $\frac{dh_j}{dT} = Cp_j$

el primer sumando queda expresado como:

$$\sum F_j \frac{dh_j}{dT} \cdot \frac{dT}{dz} = \sum F_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{dz} \quad (11)$$

y finalmente la ecuación (9) puede ser expresada de la siguiente forma, de mayor utilidad para los cálculos:

$$\sum F_j \cdot Cp_j \cdot \frac{dT}{dz} - r \cdot A_t \cdot \Delta H = -Q_v \cdot A_t \quad (12)$$

o también:

$$\left(\sum F_j \cdot Cp_j \right) \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{r_j \cdot A_t \cdot \Delta H}{v_j} = -Q_v \cdot A_t \quad (13)$$

4. Diseño del reactor tubular

Para el diseño del reactor tubular se requiere la solución simultánea de los balances de masa y energía, debiéndose tener presente lo que acontece con la presión total a lo largo del reactor (ver Apéndice II). El grado de complejidad en el diseño del reactor tubular aumenta desde el caso más simple, el reactor isotérmico, pasando por el reactor adiabático y finalmente al mayor grado de dificultad que presenta el diseño del reactor con intercambio (no isotérmico ni adiabático, NINA).

Las ecuaciones más comunes de balance de masa utilizan el volumen del reactor como variable independiente –ecuaciones (4) y (6)–. Alternativamente puede utilizarse la longitud del reactor (z) como variable independiente en lugar del volumen. Las ecuaciones (4) y (6) pueden ser integradas, obteniéndose:

$$V = \int_0^V dV = - \int_{F_{j0}}^{F_j} \frac{dF_j}{r_j} \quad (14) \quad \text{o} \quad \frac{V}{F_{j0}} = \int_0^V \frac{dV}{F_{j0}} = \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} \quad (15)$$

y esta última es la de mayor utilidad práctica. Dado que $F_{j0} = -F_{v0} \cdot C_{j0}$, la ecuación (15) puede expresarse como:

$$\theta_R = \frac{V}{F_{v0}} = C_{j0} \cdot \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} \quad (16)$$

La relación V/F_{v0} se conoce como *tiempo de residencia* (θ_R) y da idea del tiempo de estadía de los reactivos en el reactor. En el caso de reactores catalíticos, dicha relación se conoce también como *tiempo de contacto* (θ_c), pues da una idea del tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador.

El tiempo de residencia o el tiempo de contacto pueden tener con frecuencia, y especialmente en el caso de reacciones en fase gaseosa, poco significado físico, debido a que θ_R o θ_c no son los tiempos reales que un elemento de volumen permanece dentro del reactor, sino sólo el resultado de la relación V/F_{v0} , ya que variaciones en la temperatura, presión o en el número de moles de la mezcla reaccionante pueden causar cambios en la densidad a lo largo del reactor.

La inversa del tiempo de residencia se conoce como *velocidad espacial*. Ésta indica el caudal volumétrico de alimentación que puede ser tratado por unidad de volumen de reactor para obtener una dada conversión en condiciones de reacción especificadas.

4.1. Diseño isotérmico

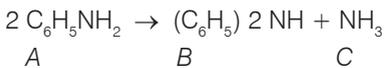
El caso más simple de diseño de un reactor es cuando éste opera isotérmicamente. Pero obviamente es casi imposible lograr en la práctica la operación isotérmica debido a que la mayoría de las reacciones tiene un efecto térmico significativo que puede no ser compensado totalmente por intercambio de calor con el medio

ambiente o amortiguado por la capacidad térmica del sistema. La cantidad de calor generada o consumida por la reacción química será en general una función de la posición axial en el reactor, y es muy difícil diseñar un sistema de intercambio que permita suministrar o extraer en cada punto dicha cantidad de calor exactamente como lo requiere la operación isotérmica. Por lo tanto, el diseño isotérmico está justificado sólo en el caso en que el efecto térmico de la reacción es despreciable o se da la presencia de inertes que aumenten considerablemente la capacidad térmica del fluido circulante.

Desde el punto de vista del reactor propiamente dicho (es decir, no incluyendo el sistema de intercambio de calor cuando éste es necesario para lograr la isotermia), al no existir variación de la temperatura en sentido axial y por ser las únicas variables la composición y eventualmente la presión, el diseño puede realizarse haciéndose uso solamente del balance de masa, considerando en primera instancia que la caída de presión no es significativa, hipótesis que deberá ser verificada *a posteriori*.

Conocida una expresión satisfactoria para la velocidad de reacción, el tamaño del reactor puede calcularse resolviendo la ecuación del balance de masa.

- *Ejemplo 1.* La síntesis de la difenilamina a partir de la anilina:



usando alúmina promovida con HCl como catalizador, responde a la siguiente ley cinética:

$$R_A = \frac{k \cdot p_A}{1 + K \cdot p_B} \quad [p_i] = \text{atm} \quad [R_A] = \text{mol A/g cat} \cdot \text{h}$$

siendo

$$\log k = 1,92 - \frac{13000}{2,3 \cdot RT} \quad [T] = \text{K} \quad [R] = \text{cal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\log K = -9,395 + \frac{36000}{2,3 \cdot RT} \quad [T] = \text{K} \quad [R] = \text{cal/mol} \cdot \text{K}$$

Se desea conducir dicha reacción en un reactor tubular isotérmico operado a 500 °C y 2 atm, exigiéndose una producción de 100 kg difenilamina/h y una conversión de anilina $x_A = 45\%$.

Las partículas de catalizador de 0,4 cm de diámetro conforman un lecho con una densidad de 0,8 g/cm³ y una porosidad de 0,40. Calcule el volumen de reactor nece-

sario para esa producción. Si el reactor estuviese formado por 30 tubos de 7,5 cm de diámetro, calcule la longitud de tubo necesaria. Considere despreciable la caída de presión a lo largo del reactor y verifique luego si dicha hipótesis es correcta.

Solución:

Para la producción exigida, el caudal molar de alimentación de A será:

$$F_{A0} = \frac{-v_A \cdot P_B}{v_B \cdot M_B \cdot x} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 10^3}{1 \cdot 169 \cdot 0,45} = 2629,8 \text{ mol A/h}$$

que es a su vez el caudal molar total (F_{total}) en cualquier posición dentro del reactor ya que la reacción es sin cambio en el número de moles.

Realizando un balance de masa es posible relacionar las presiones parciales de cada componente con la conversión, de donde:

$$p_A = 2 \cdot (1 - x) \quad p_B = p_C = 2 \cdot (x/2)$$

Para la temperatura de 500 °C los valores de k y K son:

$$k = 0,0174 \quad K = 6,24$$

Teniendo en cuenta la densidad del lecho (ρ_b), la velocidad de reacción por unidad de volumen será:

$$r_A \text{ (mol/h} \cdot \text{cm}^3 \text{ lecho)} = R_A \text{ (mol/h} \cdot \text{g cat.)} \cdot \rho_b \text{ (g cat./cm}^3 \text{ lecho)}$$

Por lo tanto:

$$r_A \frac{\text{gmolA}}{\text{h} \cdot \text{cm}^3 \text{lecho}} = \frac{0,0174 \cdot (1 - x) \cdot 2 \cdot 0,8}{1 + \frac{6,24x}{2} \cdot 2} = \frac{0,02748 (1 - x)}{1 + 6,24x}$$

De acuerdo con la ecuación del balance de masa, el volumen del reactor será:

$$V = F_{A0} \int_0^x \frac{dx}{r_A} = 2629,8 \cdot \int_0^{0,45} \frac{dx}{\frac{0,02784 (1 - x)}{(1 + 6,24x)}} = 143158 \text{ cm}^3$$

Si el reactor estuviese formado por 30 tubos conectados en paralelo, la longitud de cada tubo debería ser:

$$L = \frac{V}{n \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}} = \frac{143158}{3 \cdot 3,14 \cdot \frac{(7,5)^2}{4}} = 108 \text{ cm}$$

Verificación de la hipótesis de presión constante:

a) Viscosidad de la mezcla; con propósitos simplificantes, se considerará la viscosidad de la mezcla como igual a la anilina en las condiciones del reactor. La misma, estimada mediante correlaciones basadas en las propiedades críticas, resulta ser:

$$\mu \cong 0,1745 \cdot 10^{-3} \text{ poise}$$

b) Caudal másico por unidad de sección transversal (G); se calcula con el caudal de entrada de A y la sección transversal:

$$G = \frac{F_{A0} \cdot M_A}{\frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot n} = \frac{2629,8 \cdot 93,12}{\frac{3,14 \cdot (7,5)^2}{4} \cdot 30} = 184,86 \text{ g A/hora} \cdot \text{cm}^2$$

c) Velocidad del fluido en el tubo:

$$v = \frac{F_V}{\frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot n} = \frac{4 \cdot F_0 \cdot RT/P}{\pi \cdot D^2 \cdot n} = \frac{4 \cdot 2629,8 \cdot 0,082 \cdot 773}{3,14 \cdot (7,5)^2 \cdot 30 \cdot P \cdot 3600 \cdot 10^3} = \frac{34,954}{P(\text{atm})} \left(\frac{\text{cm}}{\text{seg}} \right)$$

d) Número de Reynolds:

$$Re = \frac{G \cdot d_p}{\mu} = \frac{184,86 \cdot 0,4}{0,1745 \cdot 10^{-3} \cdot 3600} = 117,7$$

e) Factor de fricción:

$$f = \frac{1 - \delta}{3} \left[1,75 + \frac{150(1 - \delta)}{Re} \right] = \frac{(1 - 0,4)}{(0,4)^3} \left[1,75 + \frac{150(1 - 0,4)}{117,7} \right] = 23,578$$

f) Caída de presión; conocidos todos los parámetros incluidos en la ecuación de caída de presión, ésta puede ser escrita como:

$$-\frac{dP}{dz} = f \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{gc \cdot dp} = f \cdot \frac{G \cdot v}{gc \cdot dp} = \frac{23,578 \cdot 184,864 \cdot 34,954/P}{981 \cdot 0,4 \cdot 3600 \cdot 1033} = \frac{0,0001044}{P}$$

e integrada:

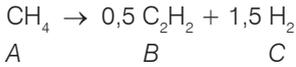
$$\int_{2\text{atm}}^P -P \cdot dP = 0,0001044 \cdot \int_0^{108} dz$$

de lo que resulta:

$$P_{\text{salida}} = 1,94 \text{ atm}$$

Como puede observarse, ocurriría una caída de presión del orden del 3 %, por lo que la hipótesis de presión total constante es aceptable. Si hubiese ocurrido lo contrario, debería haberse procedido a la resolución simultánea de la ecuación de balance de masa junto con la de caída de presión. Dicha resolución puede hacerse por algún método de prueba y error.

- *Ejemplo 2.* La reacción de pirólisis de metano:



responde a la siguiente cinética: $r_A \text{ (mol A/L} \cdot \text{s)} = k p_A$

siendo la funcionalidad de k con la temperatura:

$$k = 3,129 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{43200}{T}} \quad [k] = \text{mol/s} \cdot \text{L} \cdot \text{atm} \quad [T] = \text{K}$$

Se desea procesar en un reactor tubular isotérmico operando a 1 atm y 1700 °C una alimentación consistente en metano e hidrógeno en cantidades equimolares. La conversión de metano exigida es del 80 %.

Considerando la caída de presión despreciable a lo largo del reactor, calcule el tiempo de residencia necesario para alcanzar dicha conversión.

Solución:

La constante cinética a 1700 °C será:

$$k = 3,129 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{43200}{1973}} = 3,126 \cdot 10^5 \text{ gmol/seg} \cdot \text{lt} \cdot \text{atm}$$

Si realizamos un balance de masa se obtiene la presión parcial de metano en función de su conversión x:

$$F_A = F_{A0} (1 - x)$$

$$F_B = \frac{F_{A0} \cdot x}{2}$$

$$F_C = F_{C0} + \frac{3}{2} F_{A0} \cdot x = F_{A0} \left(1 + \frac{3}{2} \cdot x \right)$$

$$\Sigma F_j = F_{A0} \cdot (2 + x)$$

$$P_A = \frac{F_A}{\Sigma F_j} \cdot P_T = \frac{(1 - x)}{(2 + x)} \text{ atm}$$

El tiempo de residencia (θ_R) viene dado por la ecuación integrada:

$$\theta_R = \frac{V}{FV_0} = C_{A0} \cdot \int_0^{0,8} \frac{dx}{r_A}$$

y como la concentración inicial de A es:

$$C_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{0,5}{0,082 \cdot 1973} = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ gmol A/lit}$$

resulta

$$\theta_R = 3,09 \cdot 10^{-3} \int_0^{0,8} \frac{dx}{3,126 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1-x}{2+x}} = 400 \text{ seg}$$

4.2. Diseño adiabático

El reactor adiabático aparece más comúnmente en la práctica que el isotérmico. Como su nombre lo indica, todo el calor generado o absorbido como resultado de la reacción química se manifiesta en un cambio de entalpías de los componentes de la corriente de fluido. Para reacciones simples la temperatura varía monótonicamente a lo largo del reactor.

Para reacciones exotérmicas reversibles, la conversión de equilibrio decrece al aumentar la temperatura. Si se conduce adiabáticamente una reacción exotérmica, ésta producirá un incremento de temperatura y desfavorecerá, en consecuencia, el equilibrio. De modo similar, si se conduce una reacción endotérmica reversible adiabáticamente, la temperatura decrecerá con el avance de la reacción y por lo tanto la conversión de equilibrio también disminuirá en este caso. A primera vista, este tipo de operación sería indeseable ya que la reacción evoluciona hacia condiciones menos favorables termodinámicamente. Sin embargo, esta modalidad operativa tiene grandes ventajas de simplicidad, dado que no es necesario ningún sistema de transferencia de calor en el reactor, por lo que vale la pena su examen y aprovechamiento.

La reacción endotérmica no tiene las características interesantes que presentan las reacciones exotérmicas, ya que si la reacción avanza, la temperatura disminuye, y la velocidad de reacción caerá marcadamente debido a ambos efectos (disminución de la concentración de reactivos y de la temperatura).

El comportamiento de la velocidad de reacción en condiciones adiabáticas en el caso de las reacciones exotérmicas es más prometedor, ya que un incremento en la conversión está asociado a una elevación de temperatura, y este fenómeno puede causar un aumento en la velocidad de reacción, especialmente en condiciones alejadas del equilibrio.

Conocida la expresión de velocidad de reacción, el diseño del reactor adiabático se realiza resolviendo simultáneamente las ecuaciones de balance de calor y masa. Si la caída de presión es significativa también habrá que tenerla en cuenta.

Haciendo $Q_v = 0$ en la ecuación (13) y eliminando r_j entre ésta y la (5) se obtiene:

$$dT = \frac{\Delta H \cdot F_{j0} \cdot dx_j}{v_j \cdot \sum F_j \cdot C\rho_j} \quad (17)$$

En esta ecuación, la sumatoria, que representa la capacidad térmica de la mezcla reaccionante, es función de la composición y de la temperatura, y el calor de reacción es función de esta última. Por lo tanto, la ecuación (17) debería resolverse integrándola por métodos numéricos. Sin embargo, la relación $\Delta H/\sum F_j C\rho_j$ es con frecuencia tolerablemente constante en un amplio rango de temperatura y composición, por lo que considerarla constante es una suposición razonable. En consecuencia, la integración de (17), teniendo presente la mencionada simplificación, conduce a:

$$T = T_0 + \frac{\Delta H \cdot F_{j0}}{v_j \cdot \sum F_j \cdot C\rho_j} \cdot x_j \quad (18)$$

que indica una evolución lineal en la gráfica x_j vs. T , como se observa en las Figuras 2 y 3.

El volumen del reactor puede determinarse de la ecuación (15). Como la velocidad de reacción es función de la conversión y de la temperatura:

$$r_j = f_{(x_j, T)} \quad (19)$$

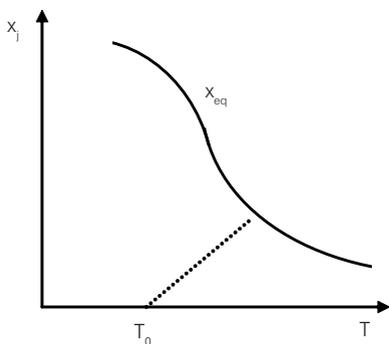


Figura 2. Evolución adiabática de una reacción exotérmica reversible.

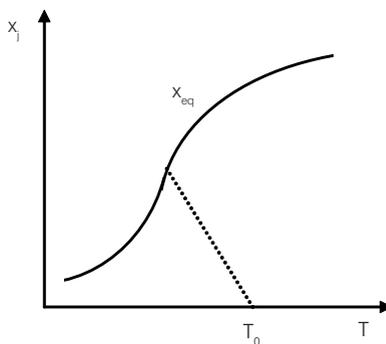


Figura 3. Evolución adiabática de una reacción endotérmica reversible.

y teniendo en cuenta la (18) resulta:

$$r_j = \varphi(x_j) \quad (20)$$

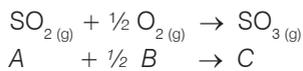
Si introducimos (20) en (15) tenemos, entonces:

$$V = F_{j0} \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{\varphi(x_j)} \quad (21)$$

Esta integral establece una relación biunívoca entre x_j y V , pero debido a la forma usualmente complicada de $\varphi(x_j)$, la resolución debe encararse por los métodos numéricos o gráficos que se discuten a continuación en los Ejemplos 3 y 4.

- Ejemplo 3

Se ha propuesto diseñar un reactor de planta piloto para la oxidación de SO_2 según:



La reacción se conducirá adiabáticamente en fase gaseosa. Para el catalizador de pentóxido de vanadio a utilizar, la cinética viene expresada como:

$$R_A = e^{-\frac{15500}{T} + 12,07} \cdot \frac{p_A \cdot p_B}{p_A^{1/2}} - e^{-\frac{26800}{T} + 22,75} \cdot \frac{p_C \cdot p_B^{1/2}}{p_A^{1/2}}$$

en tanto están expresados R_A en mol A/g cat . s , las presiones parciales en atm y la temperatura en grados Kelvin.

La alimentación al reactor consistirá en 100 mol/h de gases disponibles a 400 °C, cuya composición es: 8 % SO_2 , 13 % O_2 y 79 % N_2 (base volumétrica).

El diámetro interno del tubo a utilizar será de 5 cm y la densidad del lecho catalítico es $\rho_b = 0,74 \text{ g/cm}^3$ lecho.

Represente como una función de la conversión del SO_2 alcanzada en el reactor la progresión de la temperatura y de la velocidad de reacción, y también la longitud de tubo.

Solución:

a) Balance de energía:

En primer lugar se verificará si es correcta la hipótesis simplificante de constancia de $\Delta H / \sum F_j \cdot C_{p_j}$.

Las capacidades caloríficas de los distintos componentes pueden expresarse,

según la bibliografía, como:

$$Cp_j = a_j + b_j \cdot T + c_j \cdot T^2$$

Para las capacidades caloríficas expresadas en cal/mol . K y la temperatura expresada en K, pueden encontrarse los valores que se muestran en la Tabla I.

Los caudales molares (en mol/h) en función de la conversión x (referida a A) son:

$$F_A = F_{A0} \cdot (1 - x) = 8 \cdot (1 - x) \qquad F_B = F_{B0} - 1/2 \cdot F_{A0} \cdot x = 13 - 4 \cdot x$$

$$F_C = F_{A0} \cdot x = 8 \cdot x \qquad F_D = F_{D0} = 79$$

Por lo tanto, la sumatoria expresada en función de la conversión y de la temperatura queda:

$$\begin{aligned} \Sigma F_j \cdot Cp_j = & 645,184 + 230,98 \cdot 10^{-3} \cdot T - 48,868 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 20,396 \cdot x + \\ & + 60,292 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot x - 18,652 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \cdot x \end{aligned} \quad (a)$$

Por otra parte, el calor de reacción en función de la temperatura puede expresarse haciendo uso de la ecuación:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta Cp \cdot dT$$

y conocidos los calores de formación:

$$\Delta H_{fSO_2}^0 = -70960 \text{ cal/mol} \qquad \Delta H_{fSO_3}^0 = -94390 \text{ cal/mol}$$

resulta:

$$\Delta H = -22984 - 2,549 \cdot T + 3,769 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,777 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (b)$$

Así, la relación $\Delta H / \Sigma F_j \cdot Cp_j$ (en K/mol), para composiciones extremas y para un salto de temperatura de 200 °C puede calcularse y los resultados se muestran en la Tabla II, de donde se puede inferir que la hipótesis simplificante es aceptable, ya que la variación de dicha relación es baja.

Tabla I.

Gas	A	b . 10 ³	c . 10 ⁶
A SO ₂	6,945	10,01	-3,794
B O ₂	6,117	3,167	-1,005
C SO ₃	7,454	19,13	-6,628
D N ₂	6,457	1,389	-0,069

Tabla II.

x	T [K]	
	673	873
0	-29,8	-28,2
1	-29,4	-27,6

Adoptando, entonces, para $\Delta H/\Sigma F_j \cdot Cp_j$ el valor correspondiente a la entrada (-29,8 K/h . mol), la ecuación integrada del balance de energía (18) será:

$$T (K) = 673 + \frac{-29,8 \cdot 8}{-1} \cdot x \quad (c)$$

Dicha ecuación permite determinar el camino seguido por la temperatura con el avance de la conversión.

En la Tabla III figuran las temperaturas correspondientes a distintos niveles de conversión, y también están representadas en la Figura a.

b) Velocidad de reacción:

Las presiones parciales de cada componente en función de la conversión son:

$$\left. \begin{aligned} p_A &= \frac{F_{A0} (1-x)}{\Sigma F_j} \cdot P = \frac{8 (1-x)}{100-4x} \cdot 1 \text{ atm} \\ p_B &= \frac{F_{B0} - F_{A0} \cdot x / 2}{\Sigma F_j} \cdot P = \frac{13-4x}{100-4x} \cdot 1 \text{ atm} \\ p_C &= \frac{F_{A0} \cdot x}{\Sigma F_j} \cdot P = \frac{8x}{100-4x} \cdot 1 \text{ atm} \\ p_D &= \frac{F_{D0}}{\Sigma F_j} \cdot P = \frac{79}{100-4x} \cdot 1 \text{ atm} \end{aligned} \right\} \quad (d)$$

Teniendo presentes estas relaciones y la ecuación (7), resulta:

$$\begin{aligned} r_A = 0,74 \cdot R_A = 0,74 \left[e^{\left(\frac{-15500}{T} + 12,07 \right)} \frac{[8 (1-x)]^{1/2} [13-4x]}{[100-4x]^{3/2}} - \right. \\ \left. - e^{\left(\frac{-26800}{T} + 22,75 \right)} \frac{8x (13-4x)^{1/2}}{[8 (1-x)^{1/2}] (100-4x)} \right] \quad (e) \end{aligned}$$

La velocidad de reacción es función de la conversión y de la temperatura, pero ésta se relaciona a la conversión por la ecuación del balance de energía. Por lo tanto, a cada nivel de conversión le corresponderá un solo valor de T (ya determinado en la etapa anterior) y uno de la velocidad de reacción. Los valores de r_A versus x están indicados en la Tabla III y representados en la Figura a.

Como puede observarse, el avance de la reacción ocasiona un aumento de la velocidad como consecuencia del efecto sobre la temperatura. No obstante, al ser

la reacción exotérmica reversible y evolucionar hacia condiciones menos favorables termodinámicamente, llegará un momento en que la velocidad de reacción comenzará a disminuir para hacerse cero en el equilibrio.

c) Balance de masa:

El volumen V del reactor está vinculado con la longitud según:

$$V \text{ (cm}^3\text{)} = A_t \text{ (cm}^2\text{)} \cdot L \text{ (cm)} = (\pi \cdot 5^2/4) \cdot L \quad (\text{f})$$

por lo que la ecuación integrada del balance de masa (21) resulta:

$$L = \frac{F_{A0}}{A_t} \int_0^x \frac{dx}{r_A} \quad (\text{g})$$

La determinación de L vs. x debe realizarse con la resolución simultánea de las ecuaciones (c) y (g). Para ello se puede utilizar un método numérico o gráfico, debido a que frecuentemente las funciones son demasiado complejas como para resolverlas analíticamente. En este ejemplo se muestra la utilización de un método numérico simple y en el ejemplo siguiente la de uno gráfico.

El método numérico consiste en escribir la ecuación (g) en forma de diferencias para un pequeño cambio en la conversión e ir realizando la integración numérica (sumatoria) por etapas hasta llegar a las condiciones de contorno fijadas.

La ecuación (g) en forma de diferencias finitas será:

$$\Delta L = \frac{F_{A0}}{A_t} \left(\frac{1}{r_A} \right)_{prom} \cdot \Delta x \quad (\text{h})$$

El procedimiento a utilizar es el siguiente:

1) Se divide el intervalo total de conversión en un número de etapas pequeñas (cuanto más pequeñas sean las etapas más exacto será el resultado, pero como contrapartida mayor será la magnitud del cálculo).

2) Se toma el primer incremento de conversión. Para cada nivel de conversión (inferior y superior del incremento) se calcula la respectiva temperatura según la ecuación (c) y juntamente con ésta se calcula el valor de r_A y su inversa $1/r_A$.

3) Con los valores de $1/r_A$ correspondientes a los extremos del intervalo Δx se calcula un valor de $(1/r_A)_{promedio}$, igual a la semisuma de los valores extremos.

4) Usando el valor de $(1/r_A)_{promedio}$ calculado en 3) se calcula el valor de ΔL correspondiente con la ecuación (h).

5) Se prosigue de la misma manera con los siguientes incrementos hasta alcanzar el nivel de conversión solicitado.

6) La longitud de reactor requerida será la suma de todos los ΔL calculados.

En la Tabla III se resumen los resultados. La representación de la longitud de tubo necesaria en función de la conversión puede observarse en la Figura a.

Tabla III.

X	T (K) ec. (c)	$r_A \cdot 10^6$ ec. (e)	$(1 / r_A)_{Pr} \cdot 10^{-5}$	ΔL (cm) ec. (h)	L (cm)
0	673	0,542	-	-	-
0,10	697	1,086	13,819	21,14	21,14
0,20	721	2,047	7,046	10,78	31,92
0,30	745	3,661	3,808	5,83	37,75
0,40	769	6,125	2,181	3,33	41,08
0,50	792	9,522	1,341	2,05	43,13
0,60	816	12,927	0,911	1,39	44,52
0,70	840	11,412	0,825	1,28	45,80
0,75	852	10,590	0,910	1,39	47,19
0,79	862	0	∞	∞	∞

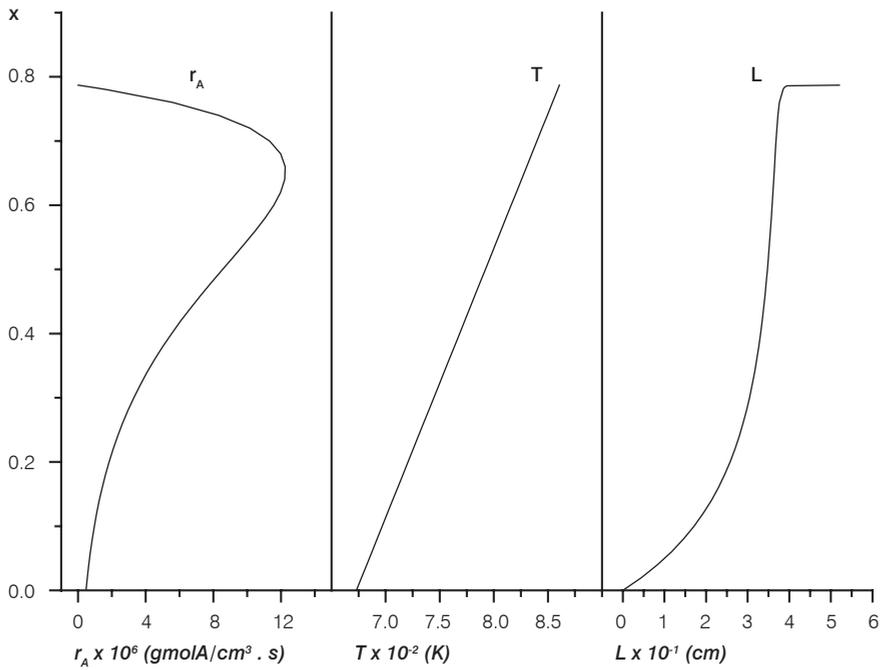
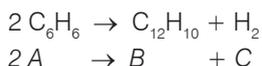


Figura a

- Ejemplo 4:

Una compañía desea producir difenilo por deshidrogenación pirolítica del benceno, según:



Para tal fin se dispone de un reactor adiabático tubular, tipo multitubo, formado por 500 tubos de 1,5 cm de diámetro y 1 m de longitud, además de instalaciones como para poder alimentar a dicho reactor con 6000 mol/h de benceno vaporizado a 1 atm y 800 °C.

Se conoce que:

$$r_A = k \cdot p_A^2 - \frac{p_B \cdot p_C}{K} \quad p_j \text{ (atm)}$$

$$-4,576 \log K = \frac{3363}{T} + 39,27 - 14,32 \log T + 3,24 \cdot 10^{-3} T - 0,39 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$k = 1,2 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{30190}{RT}} \text{ (gmol A/hora} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{atm}^2)$$

$$T: \text{ } ^\circ\text{K}; R = 1,987 \text{ cal/gmol} \cdot \text{ } ^\circ\text{K}$$

El calor de reacción a 298 K es $\Delta H^0 = 4950 \text{ cal/mol}$. Los coeficientes de la correlación polinómica para las capacidades caloríficas mencionada en el ejemplo anterior se muestran en la Tabla I:

Tabla I.

Compuesto	a	b . 10 ³	c . 10 ⁶
Benceno	0,23	77,83	-27,16
Difenilo	-0,20	149,11	-52,25
Hidrógeno	6,88	0,066	0,279

La caída de presión a lo largo del reactor puede considerarse despreciable. Se desea: **a)** conocer la conversión y producción que se alcanzará y **b)** representar el camino seguido por la velocidad de reacción en función de la conversión dentro del reactor.

Solución:

Teniendo presente que no hay cambio en el número de moles con el avance de la reacción y que la caída de presión es despreciable, la expresión de la velocidad de reacción puede escribirse en función de la conversión de A (x).

$$r_A = k \left[p_{A0}^2 \cdot (1-x)^2 - \frac{p_{A0}^2 \cdot x^2}{4K} \right] \quad (a)$$

donde p_{A0} es la presión inicial de benceno (1 atm en este caso).

El volumen del reactor es igual al área transversal formada por los 500 tubos multiplicada por la longitud del tubo, o sea:

$$V = 500 \cdot 0,25 \cdot \pi \cdot (1,5 \text{ cm})^2 \cdot 100 \text{ cm} = 8,83 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \quad (b)$$

La conversión obtenida en dicho reactor está vinculada al volumen según el balance de masa:

$$V = \int_0^x \frac{dx}{r_A} \quad (c)$$

Como la velocidad de reacción es función de x y T , y por ser el reactor adiabático, es necesario plantear el correspondiente balance de energía, cuya forma diferencial es:

$$dT = \frac{\Delta H \cdot F_{A0}}{v_A \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot dx \quad (d)$$

Haciendo uso de la información termodinámica, el calor de reacción en función de la temperatura resulta:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta Cp \cdot dT = 3363,6 + 6,22 T - 3,242 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,783 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

Y el término de capacidad térmica será:

$$\begin{aligned} \sum F_j \cdot Cp_j &= F_{A0} (1-x) Cp_A + \frac{F_{A0} \cdot x}{2} Cp_B + \frac{F_{A0} \cdot x}{2} Cp_C = 6000 (0,23 + 3,11 \cdot x + \\ &+ 77,83 \cdot 10^{-3} T - 3,25 \cdot 10^{-3} T \cdot x - 27,16 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,18 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \cdot x) \end{aligned}$$

La relación entre el calor de reacción y la capacidad térmica de la mezcla reaccionante $\Delta H / \sum F_j \cdot Cp_j$ en distintas condiciones se muestra en la Tabla II.

Tabla II.

x	T [K]	
	1000	1073
0	0,0233	0,0231
0,5	0,0231	0,0229

Tabla III.

X	T (K) ec. (c)	k	K	r_A ec. (a)	F_{A0}/r_A	V (cm ³)
0	1073	0,08369	0,3594	0,08369	71693	0
0,10	1066	0,07685	0,3486	0,06170	97244	8475
0,20	1059	0,06953	0,3438	0,04247	141276	20435
0,30	1052	0,06322	0,3360	0,02672	224550	38300
0,40	1045	0,05745	0,3283	0,01368	438596	69900
0,45	1042	0,05473	0,3247	0,08022	747943	99600
0,50	1038	0,05214	0,3209	0,002877	2085506	170400

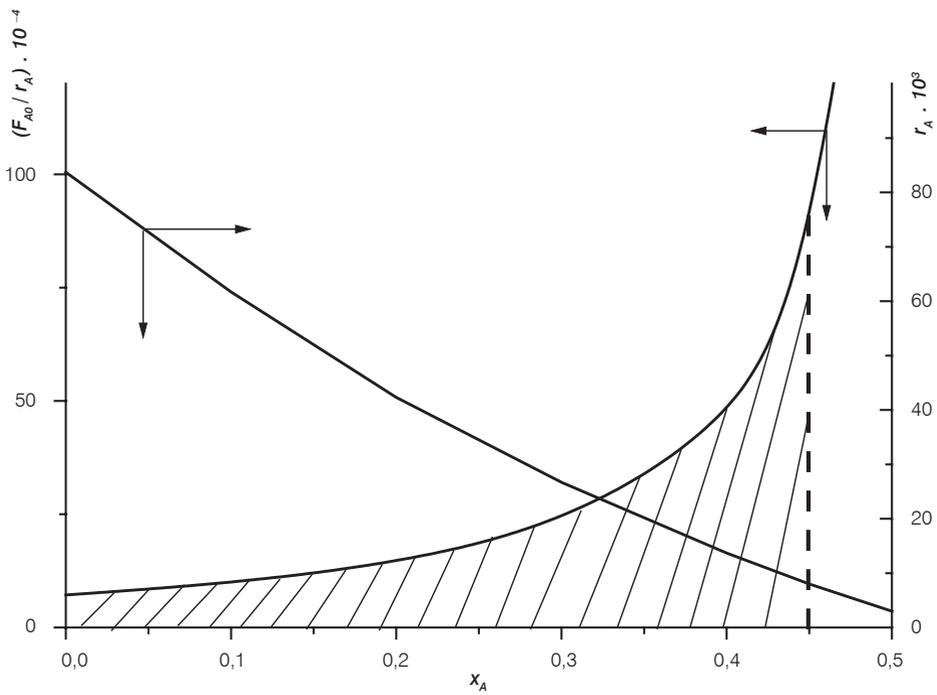


Figura a

Como se observa, la variación con la composición y la temperatura es despreciable, por lo cual puede tomarse el valor correspondiente a la entrada (0,0233) y suponerlo constante con un error muy pequeño. Por lo tanto, el balance de energía integrado será:

$$T = T_0 + \frac{\Delta H \cdot F_{A0}}{v_A \cdot \sum F_j \cdot C_{p_j}} \cdot x = 1073 - 69,3 \cdot x \quad (e)$$

La determinación de la conversión alcanzada en el reactor requiere la integración de la ecuación (c), teniendo presente el balance de energía (e). Dicha integración (imposible de realizar analíticamente por las formas funcionales involucradas) puede efectuarse mediante un método gráfico cuyos lineamientos son los siguientes:

- 1) Dentro del intervalo de conversión (fijado o supuesto), se toman distintos niveles de conversión intermedios.
- 2) Para cada nivel de conversión se determina la temperatura correspondiente con la ecuación del balance de energía (e).
- 3) Con la ecuación de velocidad de reacción (a) se determina el valor de r_A para cada par de valores $x - T$ y se calcula la relación F_{A0}/r_A .
- 4) Se representa gráficamente F_{A0}/r_A vs. x . El área encerrada bajo la curva dentro del intervalo de conversión corresponde al volumen del reactor de acuerdo con (c).

En la Tabla III está vertido el conjunto de valores determinados según se acaba de indicar.

En la figura se representa F_{A0}/r_A en función de x . El área encerrada debajo de la curva en el intervalo $0 < x < 0,435$ equivale a un volumen de $8,83 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$ que corresponde al del reactor disponible. Por lo tanto, en dicho reactor se alcanzaría una conversión de 0,435 y una producción $P_B = \frac{1}{2} \cdot F_{A0} \cdot x = \frac{1}{2} \cdot 6000 \cdot 0,435 = 1305 \text{ mol difenilo/h}$.

En la figura está también representado el camino seguido por la velocidad de reacción en función de la conversión. Como se observa, la velocidad de reacción es monotónicamente decreciente. Éste es el tipo de evolución que en los reactores tubulares adiabáticos corresponde a las reacciones endotérmicas (reversibles o irreversibles).

4.3. Diseño no isotérmico ni adiabático

Junto con los adiabáticos, éste es el tipo de reactor más usual. En estos reactores la temperatura cambia con el avance de la reacción, pero a diferencia del adiabático en este caso se produce un intercambio de energía con los alrededores.

La caída de temperatura asociada con una reacción endotérmica puede atenuarse intercambiando energía con el medio, y se minimizan de este modo los problemas de

equilibrio y velocidad de reacción asociados normalmente con las reacciones endotérmicas que se conducen en reactores adiabáticos.

En una reacción exotérmica conducida adiabáticamente, la temperatura aumenta con el avance de la reacción. Esto es deseable en condiciones alejadas del equilibrio, ya que el efecto sobre la cinética es positivo; pero cuando el camino de reacción evoluciona hacia zonas cercanas al equilibrio, el efecto se invierte debido a que la constante específica de velocidad de reacción inversa crece más rápidamente que la directa. El efecto aquí apuntado pudo observarse en el Ejemplo 3.

Otros factores tales como estabilidad de los catalizadores, reacciones laterales, resistencia de materiales, etc., también limitan las temperaturas máximas a las que pueden operarse estos reactores. Por lo enunciado, muchas veces se hace necesario prever una eliminación de calor en el caso de las reacciones exotérmicas.

La transferencia calórica necesaria en muchos procesos se puede realizar por medio de hornos, intercambiadores, etc., que utilizan fluidos de intercambio, llama o gases de combustión para satisfacer los requerimientos térmicos (ver Sección 4.3.1) En el caso de las reacciones exotérmicas suele utilizarse el calor de reacción para precalentar la alimentación, que normalmente se dispone a menor temperatura que la de reacción, y permite así una regulación de la temperatura dentro del reactor (ver Sección 4.3.2).

La transferencia de calor introduce dificultades en el diseño del reactor debido a la aparición de gradientes de temperatura perpendiculares a la dirección del flujo y como consecuencia gradientes de concentración en la misma dirección. Esto da lugar a la pérdida del carácter unidimensional del reactor, en tanto la temperatura y composición son funciones no sólo de la posición axial sino también de la radial. Sin embargo, es posible en ciertos casos aproximarse a la performance del reactor no isotérmico ni adiabático (NINA) mediante un modelo unidimensional y, por lo tanto, sobre la base de este modelo se analizarán estos tipos de reactores.

4.3.1. Diseño de reactores enfriados o calentados con fluido independiente

Dentro de esta modalidad pueden plantearse distintos modelos matemáticos que se ajustan a modelos físicos determinados. Así, por ejemplo, cuando se realiza intercambio térmico entre un reactor multitubo y un vapor condensante o un líquido hirviente, o cuando el medio de intercambio garantiza una temperatura aproximadamente constante debido a las características fluidodinámicas del sistema de intercambio, se puede suponer como una muy buena aproximación que *la temperatura de la pared del reactor es constante* (4.3.1.a).

Otras veces, el reactor está ubicado en el interior de un horno y la diferencia de temperatura entre el interior del reactor y el medio que lo rodea es lo suficientemente grande como para considerar que *el calor transferido es constante* e independiente de la posición longitudinal (4.3.1.b).

Sin embargo, las hipótesis simplificantes citadas anteriormente no siempre pueden utilizarse. Por ejemplo, en los casos de reactores diseñados como intercambiadores en co- o contracorriente y en donde el fluido de intercambio entrega o elimina energía a través del calor sensible, deberán ser considerados como casos de *temperatura de pared variable*, dando lugar a modelos más complejos (4.3.1.c).

4.3.1.a. Temperatura de pared constante

Las ecuaciones necesarias para describir la evolución de reacciones simples en estos reactores son el balance de masa y el de energía:

$$r_j = \frac{F_{j0} \cdot dx_j}{dV} = \frac{F_{j0} \cdot dx_j}{A_t \cdot dz} \quad (5-6) \quad \frac{\sum F_j \cdot Cp_j}{A_t} \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{r_j}{v_j} \cdot \Delta H = -Q_v \quad (13)$$

El calor total transferido por unidad de tiempo en un elemento diferencial de tubo (dz) será:

$$Q_v \cdot A_t \cdot dz = U \cdot (T - t) \cdot \pi \cdot D \cdot dz \quad (22)$$

siendo t la temperatura de pared, constante en este caso. De (22):

$$Q_v = \frac{4U}{D} (T - t) \quad (23)$$

La resolución de este sistema de ecuaciones debe hacerse por métodos numéricos debido a la complejidad o imposibilidad de una resolución analítica.

Operando con las ecuaciones (5-6), (13) y (23) puede llegarse a que:

$$\frac{dT}{dx_j} = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} - \frac{4 \cdot U (T - t) \cdot F_{j0}}{D \cdot r_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \quad (24)$$

Si introducimos el número adimensional que relaciona la capacidad del sistema para transferir calor con la capacidad térmica de la corriente reaccionante, conocido como Stanton:

$$St = \frac{U \cdot A_t}{\sum F_j \cdot Cp_j} \quad (25)$$

Reordenando (24) y teniendo en cuenta (25), se tiene finalmente:

$$\frac{dx_j}{dT} = \frac{1}{\frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \sum F_j \cdot Cp_j} - \frac{4 \cdot St}{D \cdot A_t} \cdot \frac{F_{j0} (T - t)}{r_j}} \quad (26)$$

Si se analiza la ecuación (26) para *reacciones reversibles exotérmicas*, encontramos que el primer término del denominador es positivo. Si, como es habitual, t es siempre menor que la temperatura de reacción T , el segundo término del denominador será también positivo. En estas circunstancias es fácil ver que los caminos de reacción en un gráfico $x_j - T$ se encontrarán siempre a la izquierda del camino adiabático:

$$\frac{dx_j}{dT} = \frac{v_j \sum F_j \cdot Cp_j}{F_{j0} \cdot \Delta H} \quad (17)$$

Sin embargo, según las magnitudes relativas de ambos miembros del denominador de (26), la pendiente del camino en el diagrama $x_j - T$ podrá tomar valores positivos, negativos, o infinito. Los casos que pueden presentarse se discuten a continuación.

En la Figura 4, un camino de reacción tal como el ABCD indica una reacción que comienza a la temperatura T_0 en el punto A y en donde la velocidad de generación de calor supera a la de transferencia, por lo que la temperatura aumenta. En el punto B se igualan los términos de generación y transferencia, y a partir de este último punto predomina la transferencia, haciendo descender la temperatura a lo largo del tubo.

La reacción terminará, por ejemplo, en C o entre C y D para longitudes finitas de reactor, pudiendo llegar a D solamente para una longitud infinita, en cuyo caso se alcanza el equilibrio químico ($x = x_{\text{equilibrio}}$), y el equilibrio físico ($T = t$). El punto de máxima temperatura (B) corresponde a la condición: $dx_j/dT = \infty$, o sea que el denominador de (26) se hace cero y, por lo tanto:

$$T_{\text{máx}} = t + \frac{D}{4 \cdot U} \cdot \frac{\Delta H \cdot r_j}{v_j} \quad (27)$$

En esta ecuación r_j es el valor de velocidad de reacción correspondiente a $T_{\text{máx}}$ y a la conversión en dicho punto caliente. Pero estos valores dependen de la evolución anterior del sistema, por lo cual la ecuación (27) no permite el cálculo directo de $T_{\text{máx}}$. En muchos casos de interés práctico $T_{\text{máx}}$ no debe superar cierto valor preestablecido debido a que pueden ocurrir reacciones laterales indeseables, deterioro del catalizador, etc. La ecuación (27) muestra claramente cómo debe actuarse para disminuir el valor de $T_{\text{máx}}$, bajando la temperatura de pared (t) y/o disminuyendo el diámetro de tubo (D).

En la misma Figura 4, una evolución tal como AFD corresponde a un intercambio térmico más eficiente. La evolución GHD muestra claramente el efecto de la disminución de la temperatura de alimentación, mientras que la trayectoria GID, para la misma temperatura de alimentación, al corresponder a un intercambio térmico más eficiente, ya no presenta un máximo de temperatura.

Queda claro que, a medida que nos movemos con caminos de reacción que se encuentran más sobre la izquierda del gráfico $x_j - T$, tendremos velocidades de reac-

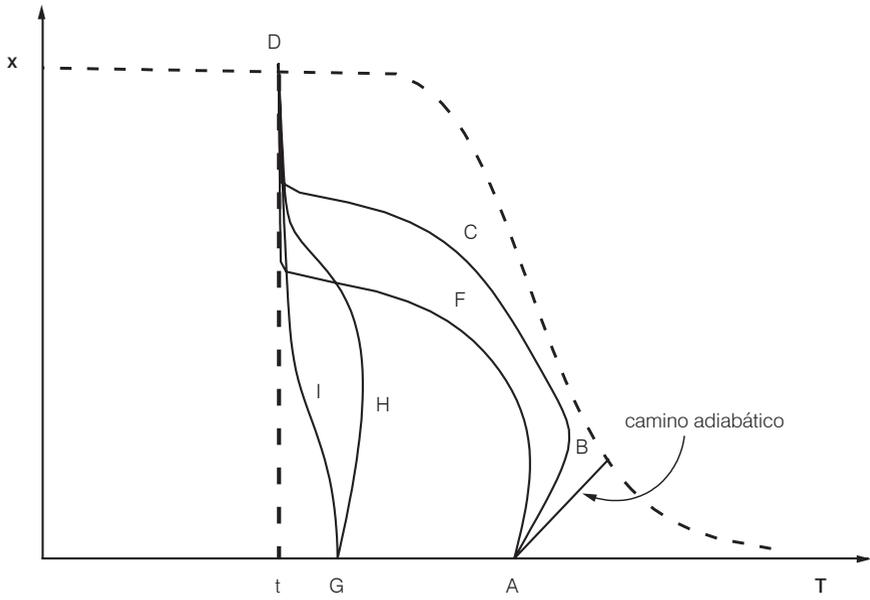


Figura 4. Caminos de reacción en reactores no isotérmicos ni adiabáticos con temperatura de pared constante para reacción exotérmica.

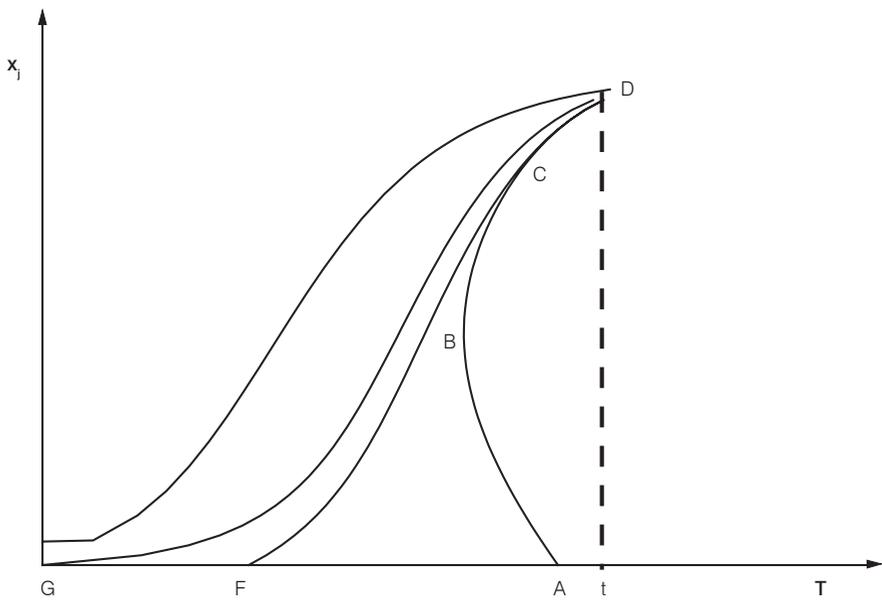


Figura 5. Caminos de reacción en reactores no isotérmicos ni adiabáticos con temperatura de pared constante para reacción endotérmica.

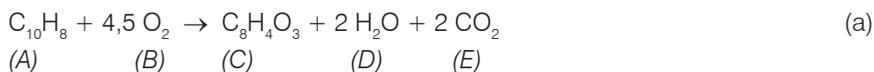
ción marcadamente menores y por ende longitudes de reactor mucho mayores que pueden llegar a órdenes de magnitud distintos para una misma conversión y alimentación. Para *reacciones exotérmicas irreversibles* son válidas las mismas conclusiones que para las reversibles.

Un análisis similar puede realizarse para *reacciones endotérmicas reversibles o irreversibles*. Si la alimentación entra relativamente fría, la zona inicial del reactor se comportará prácticamente como un intercambiador de calor, ya que la velocidad de reacción a esas temperaturas bajas será despreciable. Cuando se alcancen mayores temperaturas, la velocidad de reacción cobrará importancia y el cambio de temperatura estará gobernado por la competencia entre el efecto de calentamiento por intercambio térmico y el calor absorbido por la reacción. Estos casos producen evoluciones tales como GD o FD de la Figura 5.

En el caso en que la temperatura de entrada al reactor sea más alta, se puede tener una evolución tal como ABCD, en donde la zona AB corresponde a una mayor absorción de energía por reacción química respecto de la cantidad obtenida por transferencia, lo que da lugar a un mínimo en B a partir del cual la situación se invierte. Es conveniente conducir este tipo de reacciones en condiciones de buena transferencia de calor y con temperaturas de pared lo más altas posibles, compatibles con la resistencia de los materiales de construcción usados y con la posible aparición de reacciones indeseables o deterioro del catalizador.

- Ejemplo 5:

La oxidación catalítica de naftaleno para producir anhídrido ftálico según:



debe realizarse en un reactor tipo multitubular que será refrigerado mediante circulación de una sal fundida que mantiene la pared de los tubos a 340 °C.

La cinética de la reacción (a) en presencia de pentóxido de vanadio como catalizador responde a:

$$R_A [\text{mol/h} \cdot \text{g cat.}] = 305 \cdot 10^5 \cdot e^{-14000/T} \cdot (p_A)^{0,38} \quad \text{(b)}$$

siendo p_A la presión parcial de naftaleno (en atm) y T la temperatura (en K).

El catalizador consiste en partículas cilíndricas de 5 mm × 5 mm y la densidad del lecho relleno puede tomarse como 0,8 g/cm³.

La alimentación tiene 0,5 % de naftaleno y 99,5 % de aire (base molar), y entra al reactor a 350 °C y 1 atm de presión. El calor de reacción es $\Delta H = -448 \text{ kcal/mol}$ y puede considerarse constante. Las propiedades de la mezcla reaccionante pueden tomarse como iguales a las del aire debido a la alta dilución.

La conversión de naftaleno exigida es del 80 % y deben producirse 3000 kg anhídrido ftálico/día. Los tamaños de tubo disponibles para la construcción del reactor son de 2,5, 5 y 7,5 cm de diámetro interno. El caudal másico de los gases por unidad de sección transversal (G) está fijado en 0,2 kg/h . cm² a los efectos de mantener en niveles bajos la caída de presión. Por razones de selectividad, la temperatura de reacción no debe sobrepasar los 450 °C.

Determinar y representar en un gráfico conversión – temperatura el camino de reacción para cada tamaño de tubo. Analizar además el efecto de la temperatura de pared para los tubos de 5 cm de diámetro, considerando niveles de 320, 325, 327, 330 y 340 °C para la misma. Represente la longitud de tubo necesaria en función de la conversión para los tubos de 5 cm.

Solución:

La producción de C es: $P_C = \frac{-v_C}{v_A} \cdot F_{A0} \cdot X$

por lo que el caudal molar de alimentación de A y el caudal molar total serán, respectivamente:

$$F_{A0} = \frac{3000}{148 \cdot 0,8 \cdot 24} = 1,056 \text{ Kmol A / hora}$$

$$F_0 = \frac{F_{A0}}{y_{A0}} = \frac{1,056}{0,005} = 211,2 \text{ Kmol / h}$$

Como se indica en el enunciado, el peso molecular de la mezcla puede tomarse igual al peso molecular medio del aire (29 g/mol).

El número de tubos en paralelo necesarios para no superar el caudal másico por unidad de sección transversal fijado es, para cada diámetro disponible:

$$n = \frac{\text{caudal másico total}}{\text{caudal másico por tubo}} = \frac{211,2 \cdot 29}{0,2 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}}$$

Resulta entonces:

$$n = 6239 \text{ tubos de 2,5 cm} \quad n = 1560 \text{ tubos de 5 cm} \quad n = 693 \text{ tubos de 7,5 cm}$$

Los caudales molares de alimentación por tubo serán:

$$F'_0 = \frac{F_0}{n} = \frac{211,2}{6239} = 3,3836 \cdot 10^{-2} \text{ Kmol/h para 2,5 cm}$$

$$F'_{A0} = \frac{F_{A0}}{n} = \frac{1,056}{6239} = 1,6918 \cdot 10^{-4} \text{ Kmol A/h para 2,5 cm}$$

$$F'_{o} = 1,3534 \cdot 10^{-1} \text{ Kmol/h para 5 cm} \quad F'_{A0} = 6,767 \cdot 10^{-4} \text{ Kmol A / h para 5 cm}$$

$$F'_{o} = 3,0453 \cdot 10^{-1} \text{ Kmol/h para 7,5 cm} \quad F'_{A0} = 1,526 \cdot 10^{-3} \text{ Kmol A/h para 7,5 cm}$$

Las propiedades físicas del aire para 350 y 450 °C son, según tablas:

$$\mu_{350^{\circ}\text{C}} = 0,03 \text{ cp} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm} \cdot \text{h}$$

$$\mu_{450^{\circ}\text{C}} = 0,033 \text{ cp} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg/cm} \cdot \text{h}$$

$$Cp_{350^{\circ}\text{C}} = 0,260 \text{ kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C} = 7,54 \text{ kcal/kmol} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$Cp_{450^{\circ}\text{C}} = 0,262 \text{ kcal/kg} \cdot ^{\circ}\text{C} = 7,60 \text{ kcal/kmol} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$k_{350^{\circ}\text{C}} = 0,0289 \text{ BTU/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} = 0,4197 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/cm} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$k_{450^{\circ}\text{C}} = 0,0320 \text{ BTU/ft} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{F} = 0,4762 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/cm} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$$

El número de Reynolds para lechos rellenos (ver Apéndice II) está definido por:

$$Re = \frac{G \cdot dp}{\mu}$$

Como el caudal másico por unidad de sección transversal G está fijado y es independiente del tamaño de tubo, el N_{Re} también lo será. El diámetro equivalente a utilizar para su cálculo (diámetro de una esfera con la misma superficie externa que la partícula) resulta:

$$dp = 0,5 \sqrt{3/2} = 0,612 \text{ cm}$$

$$Re_{350^{\circ}\text{C}} = \frac{0,2 \cdot 0,612}{1,08 \cdot 10^{-3}} = 113$$

$$Re_{450^{\circ}\text{C}} = \frac{0,2 \cdot 0,612}{1,18 \cdot 10^{-3}} = 104$$

Como el número de Prandtl (Pr): $Pr = \frac{Cp_m \cdot \mu}{k}$

tampoco es función de diámetro de tubo, resulta:

$$Pr_{350^{\circ}\text{C}} = \frac{7,54 \cdot 1,08 \cdot 10^{-3}}{29 \cdot 0,4197 \cdot 10^{-3}} = 0,669$$

$$Pr_{450^{\circ}\text{C}} = \frac{7,60 \cdot 1,18 \cdot 10^{-3}}{29 \cdot 0,4762 \cdot 10^{-3}} = 0,657$$

El número de Stanton para lechos rellenos está definido por:

$$N_{St} = A \cdot (N_{Re})^{-2/3} \cdot (N_{Pr})^{-2/3} + B \cdot (N_{Re})^{-1/5} \cdot (N_{Pr})^{-3/5}$$

Con los valores de los números de Reynolds y Prandtl calculados anteriormente y teniendo presentes los valores de A y B (ver Apéndice II), se obtiene finalmente:

$$[N_{St}]_{350^{\circ}\text{C}} = 0,190 \qquad [N_{St}]_{450^{\circ}\text{C}} = 0,193$$

por lo que se tomará un valor promedio de 0,1915 para el mismo.

Por otra parte, la velocidad de reacción por unidad de volumen de lecho será:

$$r_A (\text{mol/h} \cdot \text{cm}^3 \text{ lecho}) = R_A (\text{mol/h} \cdot \text{g cat.}) \cdot \rho_b (\text{g cat./cm}^3 \text{ lecho})$$

La presión parcial de A en función de la conversión x, suponiendo que no existe una variación significativa del caudal molar total debido a la alta dilución con aire, será:

$$p_A = 0,005 \cdot (1 - x) \cdot 1$$

y por lo tanto:

$$r_A (\text{mol/h} \cdot \text{cm}^3) = 0,8 \cdot 305 \cdot 10^5 \cdot [0,005 (1 - x)]^{0,38} \cdot e^{-14000/T}$$

La ecuación diferencial que rige el camino de reacción es la (24), en la que si se introduce el número de Stanton resulta:

$$\frac{dT}{dx_j} = \frac{\Delta H \cdot F_{A0}}{v_A \cdot \sum F_j \cdot C_{p_j}} - \frac{4 \cdot St \cdot F_{A0} \cdot (T - t)}{D \cdot A_t \cdot r_A}$$

Dicha ecuación debe ser aplicada a cada tamaño de tubo. Para el tubo de 2,5 cm se obtiene:

$$\frac{dT}{dx_j} = 295,9 - \frac{3,3157 \cdot 10^{-9} (T - t)}{(1 - x)^{0,38} \cdot e^{-\frac{14000}{T + 273}}}$$

El camino de reacción se obtiene por integración de esta ecuación. Dado que la misma no puede ser integrada analíticamente, se utiliza un método numérico. Expresando la ecuación anterior con incrementos finitos:

$$\Delta T = \left[295,9 - \frac{3,3157 \cdot 10^{-9} (T - t)}{(1 - x)^{0,38} \cdot e^{-\frac{14000}{T + 273}}} \right]_{\text{promedio}} \cdot \Delta x = (A)_{\text{prom}} \cdot \Delta x$$

donde $(A)_{\text{prom}}$ es la semisuma de los términos entre corchetes evaluados en los límites inferior y superior del intervalo Δx considerado. De la misma manera, para el tubo de 5 cm se llega a:

$$\Delta T = \left[295,9 - \frac{1,6217 \cdot 10^{-9} (T - t)}{(1-x)^{0,38} \cdot e^{-\frac{14000}{T+273}}} \right]_{\text{promedio}} \cdot \Delta x$$

y para el tubo de 7,5 cm resulta:

$$\Delta T = \left[295,9 - \frac{1,0811 \cdot 10^{-9} (T - t)}{(1-x)^{0,38} \cdot e^{-\frac{14000}{T+273}}} \right]_{\text{promedio}} \cdot \Delta x$$

En la Tabla I se presentan los resultados, los cuales además se representan en la Figura a.

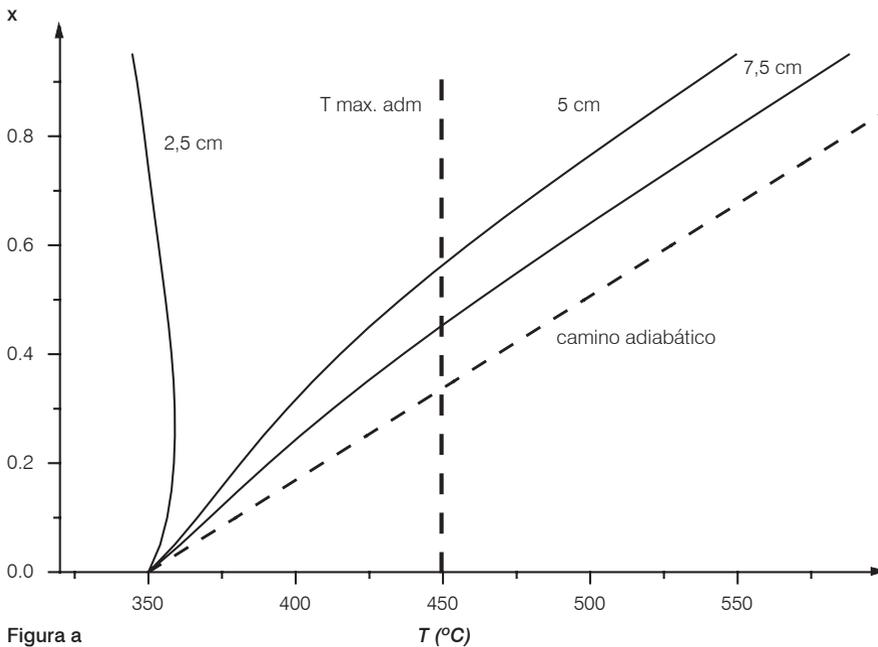


Figura a

Como puede verse en la Figura a, solamente con el tubo de 2,5 cm de diámetro sería posible lograr el 80 % de conversión sin superar los 450 °C operando el reactor con una temperatura de pared de 340 °C.

Los resultados del análisis del efecto que la temperatura de pared tiene sobre el camino de reacción para el caso del tubo de 5 cm están indicados en la Tabla II y en la Figura b. En ésta se evidencian las características de sensibilidad que presenta este reactor respecto de una variable operativa (la temperatura de pared), como se discute más adelante (sensibilidad paramétrica).

Tabla I.

X	$\Delta T_{estimado}$	T (°C)	A	(A) _{prom}	$\Delta T_{calculado}$
<i>Tubo de 2,5 cm</i>					
0	0	350	105,7	--	--
0,1	7	357	33,8	69,75	7
0,2	2,2	359,2	8,5	21,1	2,1
0,3	0	359,2	-6,4	1	0,1
0,4	-1,2	358	-18,1	-12,2	-1,2
0,5	-2	356	-24,6	-21,3	-2,1
0,6	-2,5	353,5	-26,3	-25,5	-2,5
0,7	-2,5	351	-23,5	-24,9	-2,5
0,8	-2,4	348,6	-24,6	-24,0	-2,4
0,9	-2,5	346,1	-25,3	-25,0	-2,5
<i>Tubo de 5 cm</i>					
0	0	350	202,9	--	--
0,1	17,7	367,7	151,4	177,1	17,7
0,2	15,3	383	155,3	153,4	15,3
0,3	16,5	399,5	174,1	164,7	16,5
0,4	18,5	418	199,1	186,6	18,7
0,5	21	439	224	211	21,1
0,6	23,4	462,4	243,9	234	23,4
0,7	25,1	487,5	258,9	251,4	25,1
0,8	26,5	514	268	263,5	26,4
0,9	27	541	272,9	270,4	27,0
<i>Tubo de 7,5 cm</i>					
0	0	350	233,9	--	--
0,1	21,5	371,5	199,8	216,8	21,7
0,2	20,5	392	211,1	205,4	20,5
0,3	22	414	230,9	221	22,1
0,4	24	438	250,1	240,5	24,0
0,5	26	464	264,8	257,5	25,8
0,6	27	491	274,8	269,8	27,0
0,7	28	519	281,3	278	27,8
0,8	28,5	547,5	285,3	283,3	28,3
0,9	28,6	576,1	287,0	286,1	28,6

Tabla II.

X	$\Delta T_{\text{estimado}}$	T (°C)	A	(A) _{prom}	$\Delta T_{\text{calculado}}$
<i>Temperatura de pared: 320 °C</i>					
0	0	350	16,9	--	--
0,1	1,1	351,1	5,9	11,4	1,1
0,2	-0,1	351	-7,5	-0,8	-0,1
0,3	-1,5	349,5	-24,7	-16,1	-1,6
0,4	-3,5	346	-44,3	-34,5	-3,5
0,5	-5	341	-57,8	-51,0	-5,1
0,6	-5,5	335,5	-53,2	-55,5	-5,5
0,7	-4,4	331,1	-35,0	-44,1	-4,4
0,8	-2,9	328,2	-22,9	-29,0	-2,9
0,9	-2,4	325,8	-26	-24,4	-2,4
<i>Temperatura de pared: 325 °C</i>					
0	0	350	63,4	--	--
0,1	6	356	54,1	58,8	5,9
0,2	5	361	48,2	51,1	5,1
0,3	4,7	365,7	45,6	46,9	4,7
0,4	4,5	370,2	43,4	44,5	4,5
0,5	4,1	374,3	38,4	40,9	4,1
0,6	3,5	377,8	29,3	33,9	3,4
0,7	1,9	379,7	6,1	17,7	1,8
0,8	-2,2	377,5	-52,2	-23,0	-2,3
0,9	-10	367,5	-145,2	-98,7	-9,9
<i>Temperatura de pared: 327 °C</i>					
0	0	350	82	--	--
0,1	7,6	357,6	69,7	75,9	7,6
0,2	6,8	364,4	67,1	68,4	6,8
0,3	6,9	371,3	70,4	68,8	6,9
0,4	7,4	378,7	78,3	74,3	7,4
0,5	8,3	387	89,7	84,0	8,4
0,6	9,6	396,6	103,4	96,6	9,7
0,7	11,0	407,6	118,8	111	11,1
0,8	12,4	420,0	131,1	125,0	12,5
0,9	13	433,0	127,2	129,1	12,9
<i>Temperatura de pared: 330 °C</i>					
0	0	350	109,9	--	--
0,1	10	360	92,0	100,9	10,1
0,2	9,2	369,2	92,4	92,2	9,2
0,3	9,7	378,9	101,8	97,1	9,7
0,4	11,1	390	121,1	111,4	11,1
0,5	13,2	403,2	144,7	132,9	13,3
0,6	15,6	418,8	170,6	157,6	15,8
0,7	18,5	437,3	195	182,8	18,3
0,8	20,6	457,9	216,4	205,7	20,6
0,9	22,1	480	227,2	221,8	22,2

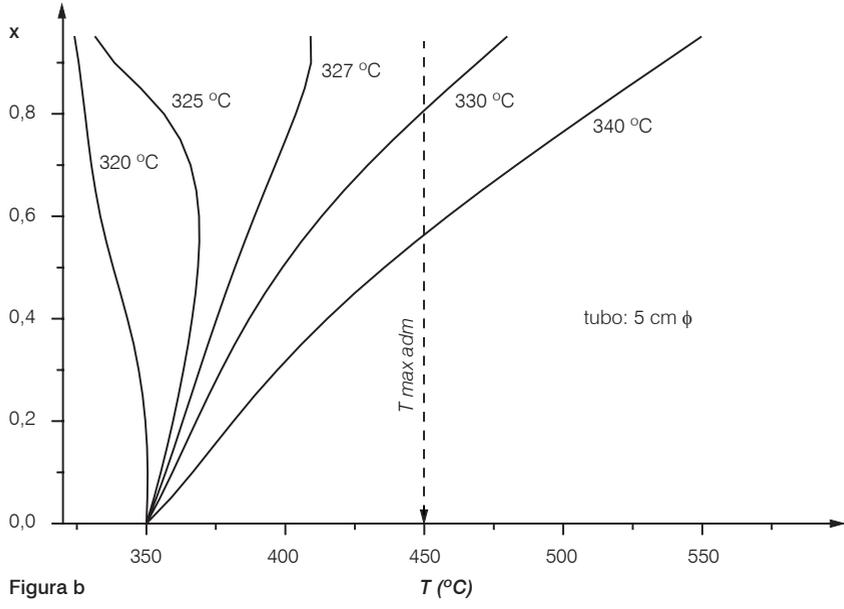


Figura b

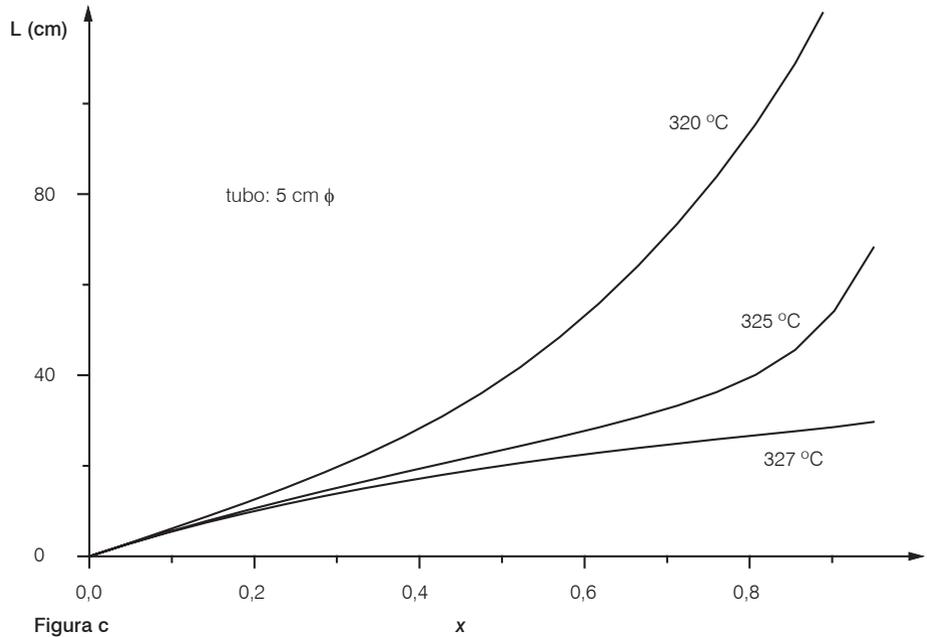


Figura c

Para el cálculo de la longitud del reactor con tubos de 5 cm de diámetro se deben resolver simultáneamente el balance de masa (5) y el balance de energía (24). Nuevamente, la (5) no admite solución analítica, por lo que se utiliza un método numérico. Expresando dicha ecuación en forma de diferencias finitas:

$$\Delta z = \frac{F_{j0}}{A_t} \left(\frac{1}{r_j} \right)_{prom} \cdot \Delta x_j$$

La ecuación (24) ya fue resuelta numéricamente para determinar el camino de reacción y por lo tanto se dispone de los valores que corresponden a T para cada nivel de conversión. De esta manera ya está allanado el camino para aplicar la ecuación del balance de masa en diferencias finitas. Los resultados de esta integración (no mostrados en las tablas) pueden verse en la Figura c.

4.3.1.b. Calor transferido constante

Cuando esta hipótesis puede aceptarse físicamente, el modelo matemático es más simple y queda comprendido en el caso discutido anteriormente. Para el diseño se resuelven simultáneamente los balances de masa y energía suponiendo Q_v constante. El análisis del reactor es similar al caso anterior. Normalmente se analiza el reactor en un gráfico $x - T$ para distintos valores de Q_v , y luego de elegirse un camino de reacción particular se diseña el intercambio (por ejemplo, un horno) para suministrar el Q_v necesario.

4.3.1.c. Temperatura de pared variable

En estos casos el modelo matemático que se obtiene es el más complejo dentro de los tipos de intercambio con fluido independiente. Existen dos formas operativas posibles: contracorriente y cocorriente. Aquí se discutirá solamente el caso de contracorriente debido a que es el más útil, aclarándose que el tratamiento para cocorriente es similar.

El esquema de contracorriente es el que puede verse en la Figura 6, en donde se han indicado las condiciones de contorno. Observe que la variable z va desde cero a L desde la entrada de los reactivos a la salida y por lo tanto la temperatura de entrada del fluido de intercambio se denomina t_L y la de salida t_0 .

La evolución de reacciones en este tipo de reactores siempre está descrita por las ecuaciones de balance de masa (6), la del balance de energía en el recinto de reacción (13), la ecuación de transferencia de calor (23) y además una ecuación de balance de energía que tenga en cuenta la variación de temperatura del fluido de intercambio:

$$G \cdot C_{p_m} \cdot dt = -Q_v \cdot A_t \cdot dz = \pi \cdot D \cdot U \cdot (T - t) \cdot dz \quad (28)$$

Reemplazando r_j de (6) y Q_v de (23) en (13) y reordenando tenemos:

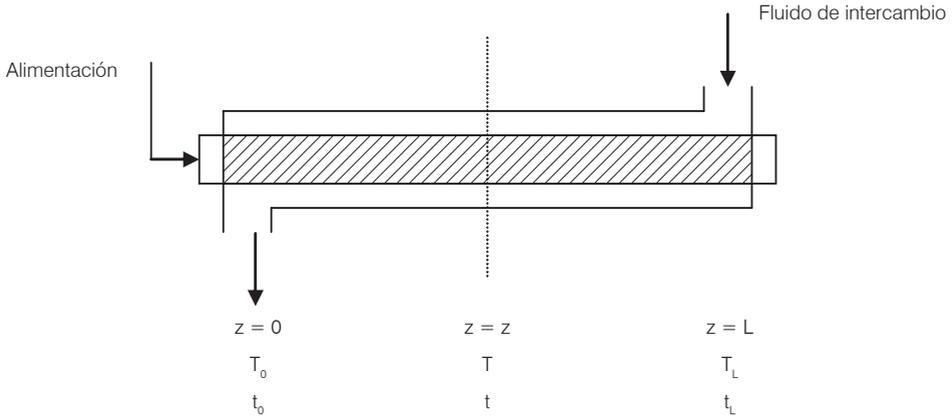


Figura 6. Reactor no isotérmico ni adiabático, temperatura de pared variable, intercambio en contracorriente.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot \frac{dx_j}{dz} - \frac{\pi \cdot D \cdot U}{\Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot (T - t) \quad (29)$$

Si reemplazamos luego el valor de $\pi \cdot D \cdot U \cdot (T - t)$ de (28) en (29) se llega a:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot \frac{dx_j}{dz} + \frac{G \cdot Cpm}{\Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot \frac{dt}{dz} \quad (30)$$

Esta ecuación puede integrarse, con las condiciones de entrada ($z = 0$) indicadas en la Figura 6, obteniéndose:

$$T - T_0 = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot x_j + \frac{G \cdot Cpm}{\Sigma F_j \cdot C\rho_j} \cdot (t - t_0) \quad (31)$$

o en forma simplificada:

$$T - T_0 = a \cdot x_j + \frac{(t - t_0)}{b} \quad (32)$$

en la cual están autodefinidos los parámetros a y b. Despejando t de (32) y reemplazando en (29):

$$\frac{dT}{dz} = a \cdot \frac{dx_j}{dz} - \frac{4 \cdot St}{D} [(1 - b) \cdot T - t_0 + b \cdot t_0 + a \cdot b \cdot x_j] \quad (33)$$

en donde St es el número de Stanton definido por (25) y D el diámetro del reactor.

La resolución del sistema se logra por aproximaciones sucesivas de (33) y el balance de masa (6), y los resultados obtenidos deben además ajustarse a las condiciones globales de contorno del sistema (32) para el sistema total:

$$T_L - T_o = a \cdot x_{jL} + \frac{(t_L - t_o)}{b} \quad (34)$$

4.3.2. Diseño de reactores con intercambiador sin fluido independiente (autotérmicos)

Cuando se lleva a cabo una *reacción exotérmica* resulta interesante emplear el calor liberado por la reacción de una manera útil. Ésta puede ser el precalentamiento de la alimentación del reactor, principalmente cuando la reacción debe ser conducida a altos niveles de temperatura y los reactivos están disponibles a temperaturas bajas.

Los sistemas en que el calor de reacción se utiliza para calentar la alimentación se dice que operan bajo condiciones *autotérmicas*. Este término nace del hecho de que tales sistemas son autosuficientes en sus requerimientos energéticos, de tal manera que es posible operarlos a temperaturas más altas que las de alimentación sin precalentar ésta por medios externos. Sin embargo, debido a que generalmente el nivel de temperatura de trabajo es elevado, y a que solamente a tal temperatura se produce la liberación del calor que se aprovecha, la puesta en marcha requiere un "encendido" del reactor. Este término indica que el reactor debe calentarse hasta un cierto nivel de temperatura por medios externos y luego, a partir de allí, puede automantenerse.

Los reactores autotérmicos, muy utilizados en la industria, se ajustan a tres modelos operativos distintos que se discuten a continuación.

4.3.2.a. Reactor adiabático con intercambiador externo

Este tipo de reactor se esquematiza en la Figura 7.

La evolución en un diagrama $x_j - T$ puede verse en la Figura 8 para una reacción exotérmica reversible. El diseño del reactor no difiere en nada de lo ya visto para el caso adiabático, completándose el mismo con el diseño del intercambiador de calor.

4.3.2.b. Reactor autotérmico con intercambiador interno en contracorriente

Este tipo de reactor es similar a los utilizados industrialmente para las síntesis de amoníaco y metanol. Un esquema se muestra en la Figura 9.

El diseño de estos reactores se ajusta al procedimiento ya indicado en 4.3.1.c, con las siguientes consideraciones: como el fluido de intercambio es la misma mezcla que entre al reactor, $G \cdot Cp_m = \Sigma F_{j0} \cdot Cp_j$, y suponiendo que la capacidad térmica no cambia sustancialmente con la temperatura y composición, resulta $b = 1$ en la (32).

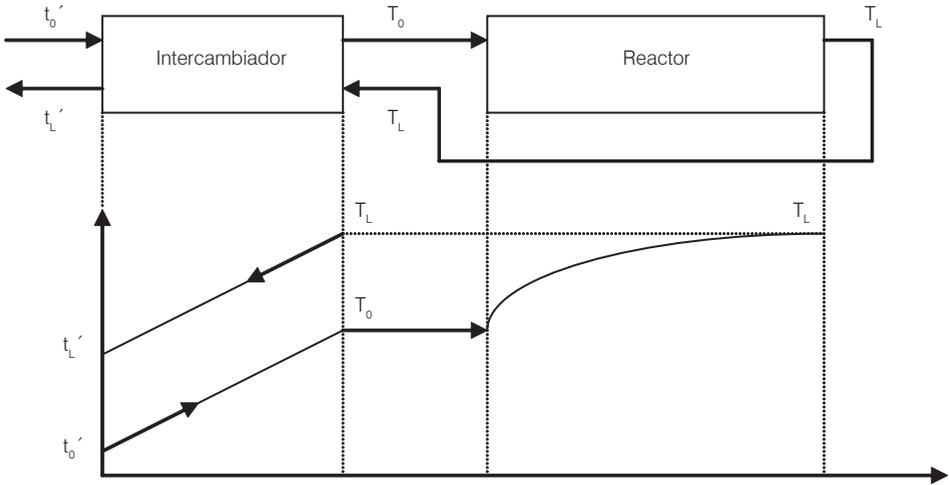


Figura 7. Sistema autotérmico formado por reactor adiabático e intercambiador externo.

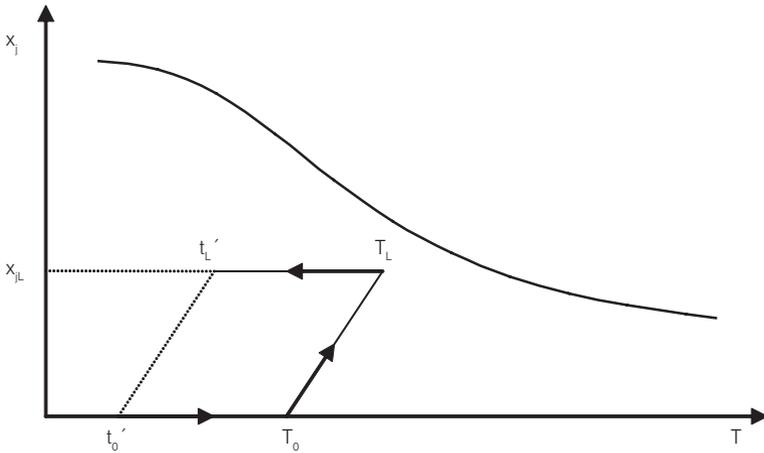


Figura 8. Evolución térmica del sistema autotérmico reactor adiabático / intercambiador externo.

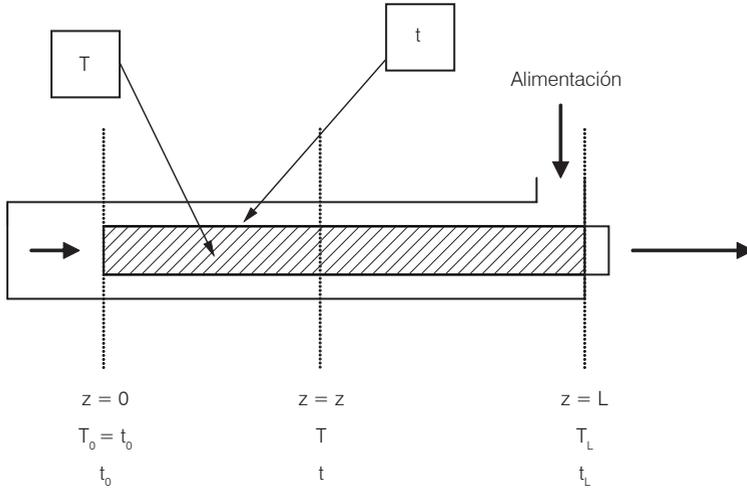


Figura 9. Reactor autotérmico con intercambiador interno en contracorriente.

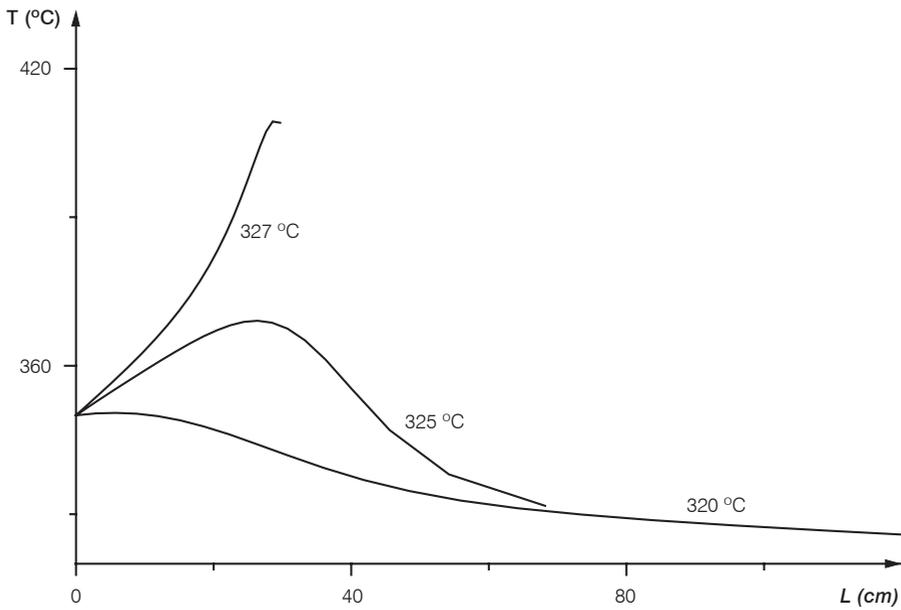


Figura 10. Sensibilidad paramétrica. Efecto de la temperatura de pared sobre el perfil térmico del reactor.

Asimismo, debe tenerse en cuenta que $t_o = T_o$. Por todo esto, la ecuación (33) se reduce a:

$$\frac{dT}{dz} = a \cdot \left(\frac{dx_j}{dz} - \frac{4 \cdot St}{D} \cdot x_j \right) \quad (35)$$

La resolución del sistema se logra por aproximaciones sucesivas de (35) y el balance de masa (6), en tanto que los resultados obtenidos tienen que ajustarse a las condiciones globales del sistema (32) aplicadas para el sistema total, con las nuevas condiciones ($b = 1$; $T_o = t_o$):

$$T_L = t_L + a \cdot x_{jL} \quad (36)$$

4.3.2.c. Reactor autotérmico con intercambiador interno en cocorriente

Tiene menor importancia práctica que el caso anterior y puede someterse a un análisis similar, por lo que no se lo discutirá en este texto.

5. Sensibilidad paramétrica

La sensibilidad paramétrica es una medida del cambio en la performance de un reactor frente a un cambio en una variable operativa. Un reactor que opera en condiciones de alta sensibilidad paramétrica puede ser muy difícil de controlar, por lo que no es conveniente operarlo en tales condiciones, donde una pequeña variación de un parámetro operativo puede causar un cambio inaceptablemente grande en el estado de régimen.

Un ejemplo clásico de la sensibilidad paramétrica es el comportamiento de una reacción simple, exotérmica e irreversible, conducida en un reactor tubular con intercambio de calor y cuyas paredes se mantienen a una temperatura constante t . Este caso es el correspondiente al Ejemplo 5 previamente resuelto. A partir de las Figuras b y c de dicho ejemplo puede construirse la Figura 10, en la que se representa la temperatura de reacción en función de la posición axial para distintas temperaturas de pared. En esta figura se ve claramente la enorme influencia de dicho parámetro operativo.

Para $t = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa sólo un ligero aumento de temperatura en el reactor respecto de la de entrada, a partir del cual se nota que la velocidad de eliminación de calor es más importante que la de su generación por reacción química.

Para $t = 325 \text{ }^\circ\text{C}$ ya puede observarse un drástico cambio del perfil y un importante punto caliente de aproximadamente $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si se aumenta la temperatura de pared en sólo $2 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 327 \text{ }^\circ\text{C}$), puede apreciarse que la reacción escapa de control.

En la Figura 11, donde se representan las temperaturas máximas dentro del reactor en función de la temperatura de pared, puede observarse claramente la zona crítica o de alta sensibilidad paramétrica.

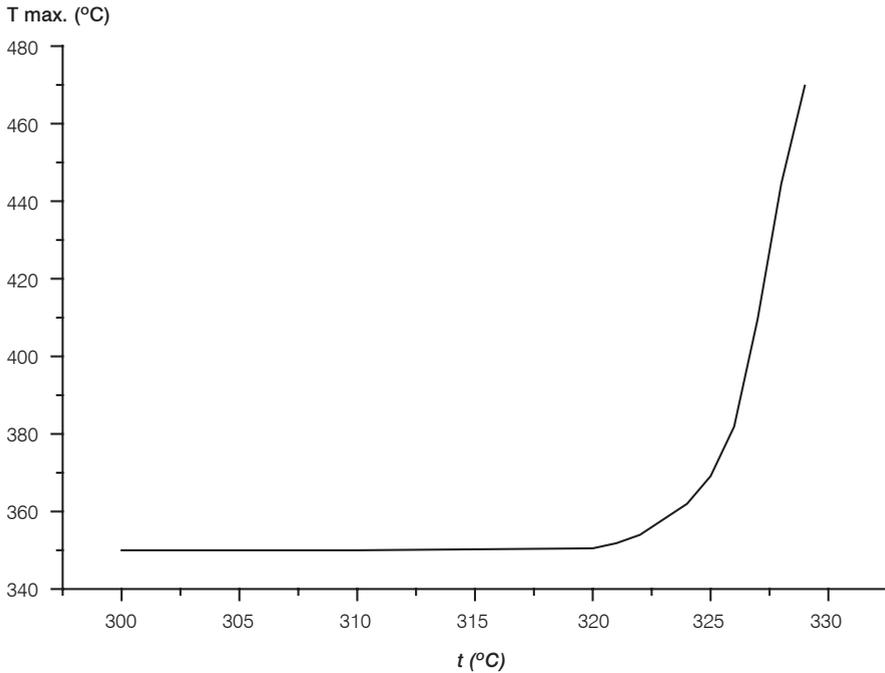


Figura 11. Sensibilidad paramétrica. Temperaturas máximas del reactor correspondientes a distintas temperatura de pared.

Las temperaturas máximas pueden ser muy altas y por lo tanto ocasionar inconvenientes. Si la reacción es catalizada puede producirse el deterioro del catalizador; si hay posibilidad de reacciones laterales puede ser afectada la selectividad del proceso; es factible que se produzcan reacciones de degradación térmica de los reactivos y productos y hasta la resistencia de los materiales de construcción del reactor quizás se vea afectada.

6. Estabilidad de reactores tubulares

El análisis de la estabilidad de un reactor es de suma importancia para su diseño, ya que al estar vinculado a otras etapas dentro de una planta química sus problemas de estabilidad y sensibilidad afectan directamente al funcionamiento correcto de la misma. Un reactor continuo en estado de régimen opera en condiciones estables cuando, al ocurrir perturbaciones suficientemente pequeñas en su estado, el mismo tiende a anularlas. Una condición de operación estable, no obstante, puede ser todavía muy sensible a una variable en particular. Por otro lado, una condición inestable es aquella en que la menor perturbación provoca un cambio finito en las variables operativas.

Análogamente a lo encontrado para reactores tanque continuos, el reactor tubular puede presentar problemas de estabilidad. Sin embargo, en este caso se da una condición para que pueda haber problemas de estabilidad. Dicha condición es que exista una realimentación de la energía generada por reacción a la mezcla reaccionante o, dicho en otras palabras, que se trate de reactores autotérmicos. A continuación se discutirá el caso del reactor adiabático con intercambiador externo (ver Sección 4.3.2.a).

Este sistema autotérmico, representado en la Figura 7, está constituido por un reactor adiabático, de dimensiones fijas (L, A_t) que procesa un caudal determinado (ΣF_{j0}), y por un intercambiador que posee un área de intercambio A .

Las ecuaciones que rigen el sistema son:

- El balance de energía (18) que, si se tienen en cuenta los límites indicados en la Figura 7, es:

$$T_L - T_o = \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \Sigma F_j \cdot Cp_j} \cdot x_{jL} \quad (37)$$

- El balance de energía en el intercambiador:

$$\Sigma F_j \cdot Cp_j \cdot (t_o - t_o') = A \cdot U \cdot (T_L - T_o) = A \cdot U \cdot (t_L' - t_o') \quad (38)$$

considérese que $T_L - T_o = t_L' - t_o' = \Delta T = cte.$, debido a que se supone que la capacidad térmica de los fluidos que intercambian calor en contracorriente es la misma.

- La ecuación de balance de masa integrada:

$$\frac{A_t \cdot L}{F_{j0}} = \int_0^{x_{jL}} \frac{dx_j}{r_j} = cte. \quad (15)$$

Como r_j es función de x_j y T , y por tratarse de un reactor adiabático T es función de T_o y x_j , en definitiva la (15) podrá escribirse como:

$$\frac{A_t \cdot L}{F_{j0}} = \varphi(x_{jL}, T_o) = cte. \quad (39)$$

que establece una relación biunívoca entre x_{jL} y T_o . Para cada valor de T_o , x_{jL} puede calcularse con (39) por medio de los métodos ya conocidos del reactor adiabático. Representado x_{jL} en función de T_o , como se ve en la Figura 12, se obtienen curvas típicas para reacciones exotérmicas reversibles o irreversibles.

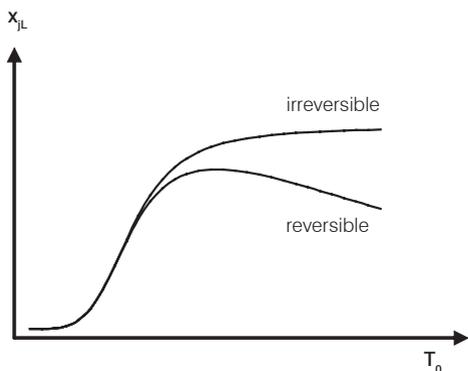


Figura 12. Representación de la ecuación 39.

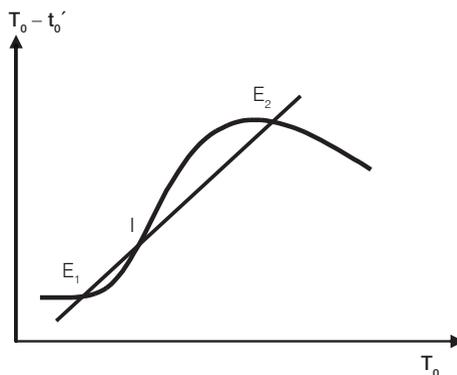


Figura 13. Estabilidad del sistema autodérmico.

Despejando $T_L - T_0$ de (38) y reemplazando en (37) se tiene:

$$T_0 - t'_0 = \frac{A \cdot U}{\sum F_j \cdot Cp_j} \cdot \frac{F_{j0} \cdot \Delta H}{v_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot x_{jL} \quad (40)$$

La representación de la ecuación (40) en una gráfica $(T_0 - t'_0)$ vs. T_0 se ve en la Figura 13.

El primer miembro de (40) es una recta. El segundo miembro es función del valor que tome x_{jL} , ya que es proporcional a él (el resto es constante), por lo que la forma del segundo miembro es la representada en la Figura 13, en la que se muestra el caso de una reacción exotérmica reversible.

Los puntos de intersección representan las soluciones del conjunto de ecuaciones que rigen el sistema y por lo tanto los posibles puntos de operación. En la figura se representa el caso en que existen tres intersecciones.

La intersección indicada como I corresponde a un estado inestable y las indicadas como E_1 y E_2 a estados de funcionamiento del sistema estables. Esto puede demostrarse fácilmente del modo siguiente: la recta corresponde al término de la izquierda de la ecuación (40) y es proporcional al calor tomado por la alimentación en el intercambiador. La curva representa el término de la derecha, y es proporcional a la generación de calor por la reacción química. Si el sistema hipotéticamente operara en el estado I y fuera perturbado de tal manera que aumentase el valor de T_0 , entonces habría mayor generación de calor y por lo tanto mayor transferencia a la alimentación, haciendo que T_0 continúe elevándose hasta alcanzar el estado estacionario E_2 . Si la perturbación hubiese, en cambio, ocasionado una disminución de T_0 , habría menor generación de calor, se transferiría menos energía a la alimentación y por lo tanto T_0

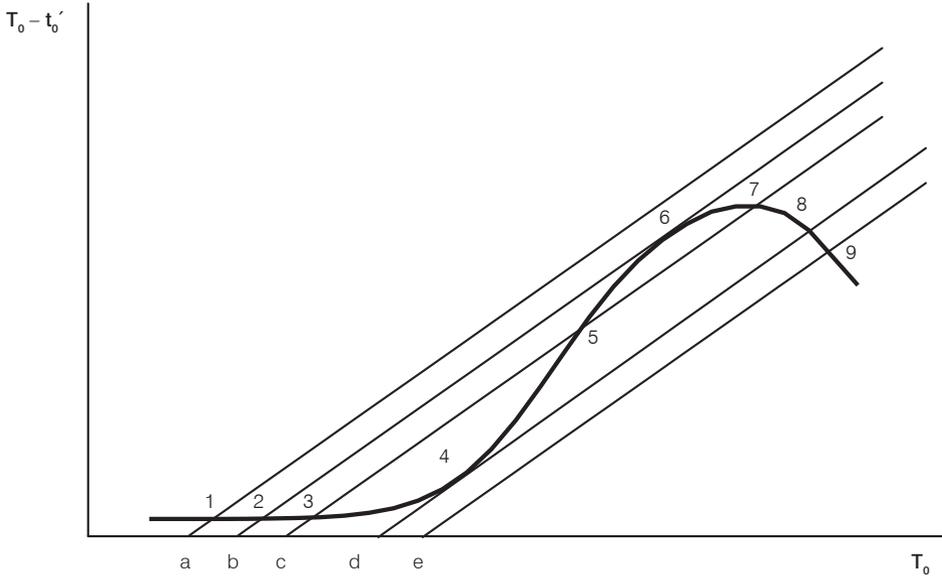


Figura 14. Estabilidad e histéresis.

continuaría descendiendo hasta alcanzar el punto estable E_1 . Con el mismo argumento se demuestra que E_1 y E_2 son estables. Un aumento de T_0 en dichos puntos trae como consecuencia una menor generación de calor, y por lo tanto es menor el calor transferido a la alimentación, lo que ocasiona una disminución de T_0 . O sea que el sistema responde de modo de anular la perturbación ocasionada.

Las posiciones relativas de la recta de transferencia y la sigmoide de la generación de calor no siempre dan lugar a tres intercepciones, como se discutió anteriormente, sino que pueden existir solamente uno o dos puntos de corte, como se ve en la Figura 14.

Para distintas temperaturas de entrada al intercambiador (t_0'), tales como las representadas como a, b, c, d y e, se obtienen rectas paramétricas como las indicadas en la Figura 14. La sigmoide de generación de calor permanece fija puesto que no depende de t_0' .

Si el reactor estuviese funcionando en el punto 1, que corresponde a una temperatura de alimentación al intercambiador representada por el punto a, y se comenzase a aumentar muy lentamente dicha temperatura de modo de mantener prácticamente en todo momento el estado estacionario hasta llegar a la temperatura correspondiente al punto d, obtendríamos la evolución del sistema indicada por la trayectoria 1-2-3-4. Recuérdese que la ordenada es proporcional a x_{LL} .

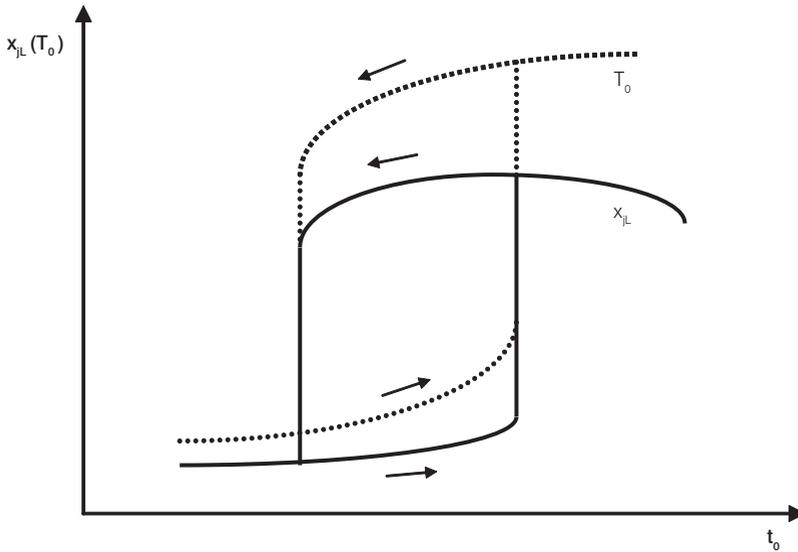


Figura 15. Histéresis en el reactor tubular por cambios en la temperatura de alimentación.

Una vez alcanzado el punto de funcionamiento 4, un aumento infinitesimal de t_o' hará que el sistema cambie bruscamente hasta el punto 8. Físicamente, se dice que la reacción o el reactor fue “encendido” mediante una alimentación suficientemente caliente. Incrementos posteriores de la temperatura de alimentación provocarían una evolución más suave, tal como la 8-9 indicada en la figura (para una reacción exotérmica reversible).

Si se comienza entonces a transitar el camino inverso (disminución lenta de la temperatura de alimentación t_o') desde el punto 9, a la disminución de t_o' e-d-c-b corresponderá la secuencia de estados de funcionamiento 9-8-7-6. Como se ve, en 8 no aparece la discontinuidad encontrada anteriormente, la cual recién aparece en el punto 6, donde T_o y x_{jL} caen bruscamente hasta los niveles correspondientes al punto 2. Se dice que la reacción o el reactor fue “apagado” por una alimentación demasiado fría. Una disminución ulterior de dicha temperatura provocaría una evolución suave tal como la 2-1.

Puede observarse también que el camino 4-5-6 o su inverso no contiene puntos de funcionamiento posibles del reactor, debiéndose esto a que son puntos de funcionamiento inestables.

En la Figura 15 se representan, para distintos valores de t_o' , los valores de x_{jL} y T_o correspondientes. De esta manera puede observarse más claramente el ciclo de histéresis que presentan estos sistemas como respuesta a cambios en la temperatura de alimentación.

De aquí se visualiza la necesidad de suministrar inicialmente a este tipo de sistemas la energía necesaria para alcanzar un punto de operación de alta conversión y conocer, por otra parte, cuál es la energía máxima que luego debemos aportar para mantener ese nivel sin que se “apague” la reacción.

Nomenclatura. Capítulo 5

A_t	Área transversal del reactor	R	Velocidad de reacción por unidad de masa
C	Concentración molar	R	Constante de los gases
C_p	Capacidad calorífica molar a presión constante	Re_p	Número de Reynolds para lechos rellenos
C_{pm}	Capacidad calorífica masica a presión constante	St	Número de Stanton
D	Diámetro del tubo	t	Temperatura del fluido de intercambio
d_p	Diámetro de partícula	T	Temperatura de la mezcla reaccionante
F	Caudal molar	U	Coefficiente global de transferencia térmica
f	Factor de fricción para lechos rellenos	v	Velocidad del fluido
F_v	Caudal volumétrico	V	Volumen del reactor
G	Caudal másico superficial	x	Conversión
g_c	Factor gravitacional	y	Fracción molar
h	Entalpía molar parcial	z	Distancia tomada desde la entrada del reactor
ΔH	Calor de reacción	δ	Porosidad del lecho
k	Constante cinética específica de velocidad de reacción	ρ	Densidad del fluido
k	Conductividad térmica	ρ_b	Densidad del lecho
K	Constante de equilibrio	θ_C	Tiempo de contacto
L	Longitud del reactor	θ_R	Tiempo de residencia
M	Peso molecular	v	Coefficiente estequiométrico
n	Número de tubos	μ	Viscosidad del fluido
p	Presión parcial		
P	Presión total		
P	Producción		
Pr	Número de Prandtl		
Q_v	Energía térmica intercambiada por unidad de volumen y tiempo	<i>Subíndices</i>	
r	Velocidad de reacción	j	Especie química
		L	Posición de salida del reactor
		0	Posición de entrada del reactor
		z	Posición axial generica en el reactor

Capítulo 6

Reactores continuos, sistemas múltiples

1. Introducción

En el presente capítulo se hace referencia a los modelos de reactores continuos ya estudiados, es decir, al reactor tanque continuo y al tubular, pero desde el punto de vista de su utilización en disposiciones más o menos complejas que aparecen en la industria química. En tal sentido, es muy común encontrar los reactores tanque continuo dispuestos en serie, los reactores tubulares trabajando en etapas adiabáticas, o ambos tipos de reactores operando con reciclos, etcétera.

No se pretende en este capítulo hacer una clasificación sistemática de combinaciones de reactor en serie, paralelo o mixto, sino que se pondrá énfasis en los casos de mayor interés práctico. Tampoco se pretende cubrir el vasto e importante campo de la optimización de reactores, sino que los casos discutidos llevan como único fin servir de puente o apoyatura a temas de real interés. Asimismo, se podrán afianzar los conceptos de los dos tipos de reactores continuos, sobre todo en forma comparativa.

2. Reactores tanque en serie. Cascada isotérmica

Como es sabido, todas las propiedades intensivas en un reactor tanque son inmutables en el tiempo y el espacio e idénticas a las que se tienen en la corriente de salida. Esto trae aparejado que la velocidad de reacción tenga un valor bajo debido a las bajas concentraciones de salida de los reactivos. Como es lógico suponer, a menor velocidad de reacción mayor será el volumen necesario del reactor.

En el reactor tubular, como se recordará, las propiedades intensivas cambian punto a punto a lo largo del eje del reactor. En un tubular isotérmico, la velocidad de reacción decrecerá continuamente desde la entrada hasta la salida a medida que se produzca el avance de la reacción.

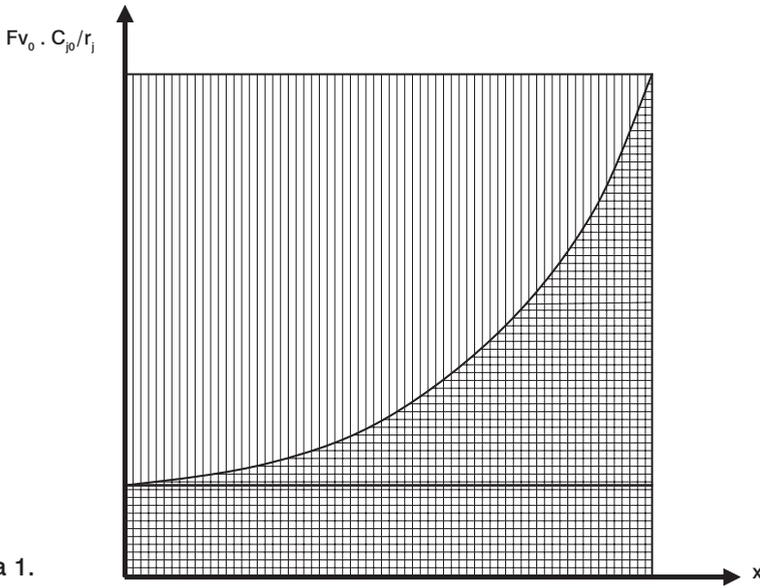


Figura 1.

Esta diferencia fundamental hace que el reactor tanque, para una misma producción a una misma conversión y operando a idéntica temperatura, tenga un volumen mayor que el tubular:

$$\text{Tanque: } V = Fv_0 \cdot C_{j0} \cdot x_j / r_j$$

$$\text{Tubular: } V = Fv_0 \cdot C_{j0} \cdot \int_0^{x_j} dx_j / r_j$$

En la Figura 1 el rayado horizontal indica el volumen del reactor tubular, mientras que el rayado vertical indica el volumen del reactor tanque para una reacción típica. La diferencia entre los volúmenes es función de la expresión cinética y fundamentalmente de la conversión deseada.

Para disminuir el volumen de reacción necesario en un reactor tanque, en la práctica generalmente se trabaja con una batería de reactores tanque, lográndose de esta manera una drástica disminución del volumen necesario, como puede verse en la Figura 2 para el caso de tres reactores tanque.

Una batería de tanques en serie o cascada de tanques es una sucesión de reactores a mezcla perfecta con la salida de un reactor conectada a la entrada del otro. El esquema de la instalación puede verse en la Figura 3. Los reactores se numeran 1, 2 ... , n ... , N, en la dirección del flujo, y las propiedades de la corriente que sale del reactor n llevan el subíndice n.

El volumen de los reactores puede ser cualquiera, aunque en la práctica es sumamente común verlos de igual tamaño por razones económicas. El número de tanques

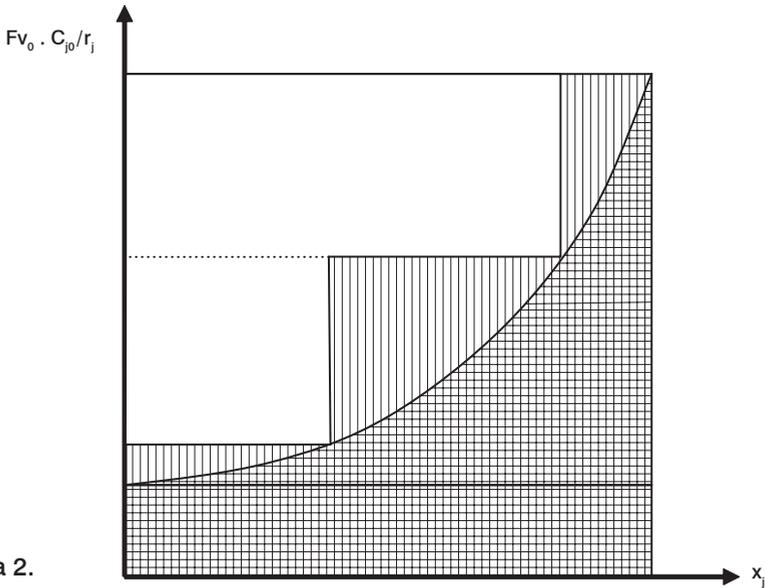


Figura 2.

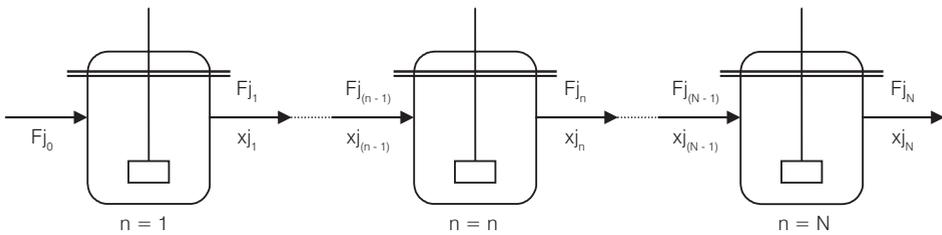


Figura 3. Cascada de tanques en serie.

de la batería puede ser cualquiera aunque es normal la utilización de tres o cuatro. Sin embargo, hay ejemplos industriales importantes con diez o más reactores. El balance de masa para el reactor n establece:

$$F_{j(n-1)} - F_{jn} = r_{jn} \cdot V_n \quad (1)$$

La conversión para el tanque n se define con referencia a la corriente de entrada, es decir:

$$X_{jn} = \frac{F_{j0} - F_{jn}}{F_{j0}} \quad (2)$$

La conversión total es:

$$x_{jN} = \frac{F_{j0} - F_{jN}}{F_{j0}} \quad (3)$$

Puede demostrarse que cuando n se acerca a infinito una cascada de N reactores se comporta en forma idéntica a un reactor tubular de igual volumen que el total de la batería.

De (1), sumando y restando F_{j0} :

$$(F_{j0} - F_{jn}) - (F_{j0} - F_{j(n-1)}) = r_{jn} \cdot V_n \quad (4)$$

Dividiendo ambos miembros por F_{j0} , tenemos:

$$x_{jn} - x_{j(n-1)} = \frac{r_{jn} \cdot V_n}{F_{j0}} \quad (5) \quad \frac{\Delta x_{jn}}{r_{jn}} = \frac{V_n}{F_{j0}} \quad (6)$$

Aplicando sumatoria y haciendo $N \rightarrow \infty$, ó $\Delta x_j \rightarrow 0$ tenemos:

$$\Delta x_j \xrightarrow{\text{lim}} 0 \quad \sum_{N=1}^{n=N} \frac{\Delta x_{jn}}{r_{jn}} = \int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j} = N \xrightarrow{\text{lim}} \infty \quad \frac{1}{F_{j0}} \sum_{N=1}^{n=N} = \frac{V}{F_{j0}} \quad (7)$$

donde V es el volumen de los N tanques. Queda claro que se ha obtenido la misma expresión correspondiente al reactor tubular continuo. El concepto fundamental que debe obtenerse de esta demostración es que la batería de reactores tanque continuos tiene un comportamiento intermedio entre el reactor tanque agitado ($N = 1$) y el reactor tubular ($N = \infty$).

2.1. Método de cálculo algebraico

Aun con expresiones relativamente simples para la velocidad de reacción, el conjunto de ecuaciones que describen una cascada no puede ser resuelto analíticamente. Una de las pocas excepciones es el caso de reacción de primer orden reversible o irreversible.

Tomemos el caso de la reacción reversible de primer orden, a densidad constante.

$$r_A = k \cdot C_A - k' C_R \quad (8)$$

$$r_A = k \left[C_{A0} (1 - x) - \frac{1}{K} (C_{R0} + C_{A0} \cdot x) \right] \quad (9)$$

$$r_A = k \cdot C_{A0} \left(\frac{K + 1}{K} \right) \cdot \left[\frac{C_{A0} - (1/K) \cdot C_{R0}}{C_{A0} (1 + K) / K} - x \right] \quad (10)$$

La conversión de equilibrio se obtiene haciendo $r_A = 0$

$$x_e = \frac{C_{A0} - (1/K) \cdot C_{R0}}{C_{A0} (1 + K) / K} \quad (11)$$

reemplazando en (10):

$$r_A = k \cdot C_{A0} \left(\frac{K+1}{K} \right) \cdot (x_e - x) = k \cdot C_{A0} \left(\frac{K+1}{K} \right) x_e \left(1 - \frac{x}{x_e} \right) \quad (12)$$

Si reemplazamos en (5) y consideramos todos los tanques de igual volumen:

$$x_n - x_{(n-1)} = k \cdot \left(\frac{K+1}{K} \right) \cdot \theta_R \cdot x_e \left(1 - \frac{x_n}{x_e} \right) \quad (13)$$

Dividimos por x_e y sumamos y restamos 1 a la izquierda del signo igual, tenemos:

$$1 - \frac{x_{(n-1)}}{x_e} - \left(1 - \frac{x_n}{x_e} \right) = k \cdot \left(\frac{K+1}{K} \right) \cdot \theta_R \cdot \left(1 - \frac{x_n}{x_e} \right) \quad (14)$$

Reordenamos:

$$\frac{1 - x_n/x_e}{1 - x_{(n-1)}/x_e} = \frac{1}{1 + k \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \theta_R} \quad (15)$$

Si efectuamos una productoria a lo largo de las N etapas se tiene:

$$\prod_{n=1}^{n=N} \frac{1 - x_n/x_e}{1 - x_{(n-1)}/x_e} = \left[\frac{1}{1 + k \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \theta_R} \right]^N = 1 - \frac{x_N}{x_e} \quad (16)$$

De donde puede obtenerse fácilmente la conversión final o derivarse simplemente al número de etapas:

$$N = - \frac{\log (1 - x_N/x_e)}{\log \left[1 + k \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \theta_R \right]} \quad (17)$$

En el caso de que la reacción fuera irreversible $x_e = 1$ y $(K+1)/K = 1$, tenemos:

$$N = - \frac{\log(1 - x_N)}{\log \left[1 + k \cdot \frac{K + 1}{K} \cdot \theta_R \right]} \quad (18)$$

Estas expresiones permiten el cálculo analítico para reacciones de primer orden reversibles o irreversibles y para reacciones de pseudo primer orden. Las restricciones son: densidad constante, igual volumen de los N reactores e isotermita de la cascada.

Para reacciones distintas de las de primer orden o pseudo primer orden, una expresión explícita de la concentración o la conversión de salida del último tanque en función del tiempo de residencia, concentraciones iniciales y parámetros cinéticos, sería bastante complicada. Sin embargo, el cálculo numérico no es dificultoso de hacer, por etapas, para un número razonable de tanques.

Tomemos, por ejemplo, una reacción de estequiometría cualquiera pero que responda a una expresión cinética simple, del tipo $r = k C^2$ (se dejan de lado los subíndices de r y C para facilitar la escritura). Si hacemos un balance para el primer tanque de la batería y suponemos densidad constante:

$$C_0 - C_1 = k \cdot C_1^2 \cdot \theta_{R1} \quad (19)$$

$$C_1 = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \theta_{R1} \cdot C_0}}{2 \cdot k \cdot \theta_{R1}} \quad (20)$$

Para el segundo tanque:

$$C_1 - C_2 = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \theta_{R1} \cdot C_0}}{2 \cdot k \cdot \theta_{R1}} - C_2 = k \cdot C_2^2 \cdot \theta_{R2} \quad (21)$$

$$C_2 = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \theta_{R2} \cdot \left(\frac{-1 \pm \sqrt{4 \cdot k \cdot \theta_{R1} \cdot C_0}}{2 \cdot k \cdot \theta_{R1}} \right)}}{2 \cdot k \cdot \theta_{R2}} \quad (22)$$

y así siguiendo. Queda suficientemente claro que una expresión general para la concentración en el último tanque, C_N , sería bastante poco práctica, pero también es visible que el cálculo por etapas no es complicado.

- Ejemplo 1:

Para las mismas condiciones del Ejemplo IV.1 calcule el volumen de tres reactores tanques iguales que operan en serie. Suponga que el sistema está adecuado térmicamente de manera que los tres reactores trabajen a 50 °C. Utilice el método algebraico.

Solución:

Las condiciones se ajustan a:

- reacción de pseudo primer orden
- densidad constante
- igual volumen
- isotermita de la cascada

por lo que de (18):

$$N = - \frac{\log(1 - x_N)}{\log(1 + k \cdot \theta_R)}$$

$$3 = - \frac{\log(1 - 0,95)}{\log(1 + k \cdot \theta_R)}$$

$$\log(1 + k \cdot \theta_R) = 0,4366$$

$$V = (2,71 - 1) \frac{FV_0}{k} = 41,4 \text{ L}$$

Se necesitan tres reactores de 41,4 L, lo que representa un volumen total de 124,2 L. Si comparamos este valor con el calculado en el Ejemplo 1 para obtener la misma producción, el volumen total es sensiblemente menor.

- *Ejemplo 2:*

Se dispone de tres tanques de igual volumen: $V_1 = V_2 = V_3 = 100 \text{ L}$, que se utilizan en cascada para efectuar la reacción:



La ecuación cinética es: $r_A = 6,853 \cdot e^{-\frac{18280}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B \text{ g mol A/L} \cdot \text{s}$

Los tres tanques operan a 50 °C. Calcular la conversión respecto de A a la salida del último reactor si el sistema se alimenta con dos soluciones de igual caudal (12,5 L/s), una que contiene 0,4 g mol A/L y la otra 0,8 g mol B/L. Suponer densidad constante y aplicar el método algebraico.

Solución

Cálculo de las concentraciones de entrada:

$$C_{A0} = \frac{FV' \cdot C'_{A0}}{FV_0} = \frac{12,5 \cdot 0,4}{25} = 0,2 \text{ g mol A/L}$$

$$C_{B0} = \frac{FV'' \cdot C''_{B0}}{FV_0} = \frac{12,5 \cdot 0,8}{25} = 0,4 \text{ g mol B/L}$$

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Como la alimentación es estequiométrica $C_{B0} = 2 C_{A0}$, luego $C_B = 2 C_A$ con lo que

$$r_A = 2 \cdot k \cdot C_A^2$$

Calculando k a 50 °C se obtiene: $k_{50} = 0,299 \text{ L/gmol} \cdot \text{s}$

$$k' = 2 \cdot k_{50}$$

Si aplicamos el balance de masa a cada uno de los tanques tenemos:

$$C_{A0} - C_{A1} = k' \cdot C_{A1}^2 \cdot \theta_R \quad (\text{a}) \quad C_{A1} - C_{A2} = k' \cdot C_{A2}^2 \cdot \theta_R \quad (\text{b})$$

$$C_{A2} - C_{A3} = k' \cdot C_{A3}^2 \cdot \theta_R \quad (\text{c})$$

Si aplicamos la resolvente de segundo grado para (a), tenemos:

$$C_{A1} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \cdot k' \cdot \theta_R \cdot C_{0A}}}{2 \cdot k' \cdot \theta_R} = 0,148 \text{ g mol A / L}$$

donde: $\theta_R = \frac{V}{FV} = 4 \text{ s}$

Si aplicamos la resolvente para (b):

$$C_{A2} = 0,116 \text{ g mol A / l}$$

Si aplicamos la resolvente para (c):

$$C_{A3} = 0,095 \text{ g mol A / L}$$

Por lo tanto, la conversión será:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_{A3}}{C_{A0}} = \frac{0,2 - 0,095}{0,2} = 0,525$$

2.2. Método gráfico

Cuando el número de tanques supera a dos o tres y la reacción no es de primer orden, prácticamente el diseño se realiza por método gráfico. Recordando (5) tenemos:

$$x_n - x_{(n-1)} = \frac{r_n \cdot V_n}{FV_0 \cdot C_0} \quad (23)$$

$$r_n = k \cdot f(x_n) = -\frac{FV_0 \cdot C_0}{V_n} \cdot x_{(n-1)} + \frac{FV_0 \cdot C_0}{V_n} \cdot x_n \quad (24)$$

Suponiendo que la batería de tanques trabaje a temperatura constante, puede trazarse un gráfico $r_n = k f(x_n)$ en función de x_n , Figura 4.

Las rectas trazadas en la misma figura corresponden al término a la derecha del signo igual de (24). Las pendientes de las rectas son función del tiempo de residencia y, si los volúmenes de los reactores son iguales, todas las rectas tendrán igual

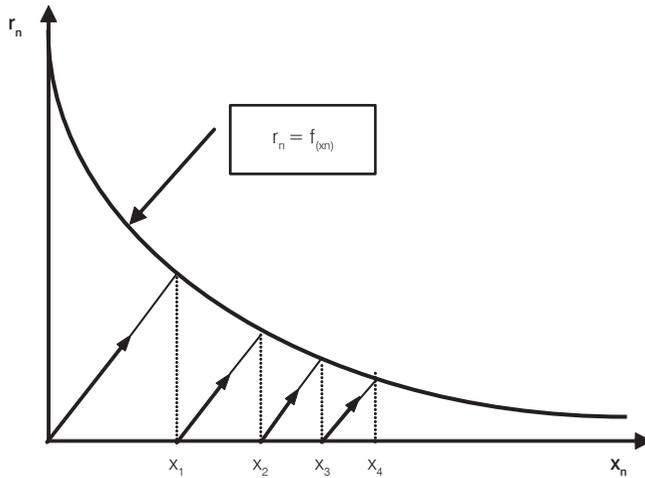


Figura 4. Método gráfico de resolución para un sistema de tanques en serie.

pendiente. En estos casos de pendiente constante ($\theta_R = cte$), si adoptamos el tiempo de residencia puede calcularse el número de reactores para obtener una dada conversión o producción. A veces, a la inversa, para un número fijo de reactores y conversión final fija puede determinarse el tiempo de residencia y de allí el volumen necesario.

Por razones económicas, es normal que una batería de tanques esté compuesta por reactores de igual tamaño. Hay veces que se dispone de reactores y habrá que analizar si conviene colocar uno de mayor tamaño antes o después de uno menor. Desde el punto de vista de la relación óptima de volúmenes (siempre a temperatura constante), digamos que dicha relación depende del orden de la reacción considerada. Para el caso muy importante de la reacción de primer orden, la relación óptima de volúmenes indica que lo ideal es mantener volúmenes iguales.

- Ejemplo 3:

Se dispone de dos reactores tanque, uno de 10 y otro de 100 L. en los que se produce la reacción del Ejemplo 2, a la misma temperatura, alimentando con las mismas soluciones pero con caudales $Fv' = Fv'' = 0,5 \text{ L/seg}$. Determine la secuencia en que dispondrá los reactores para lograr una mayor conversión. Utilice el método gráfico.

Solución:

Como los caudales Fv' y Fv'' son iguales, las concentraciones iniciales serán las calculadas en el Ejemplo 2 y la velocidad de reacción podrá expresarse:

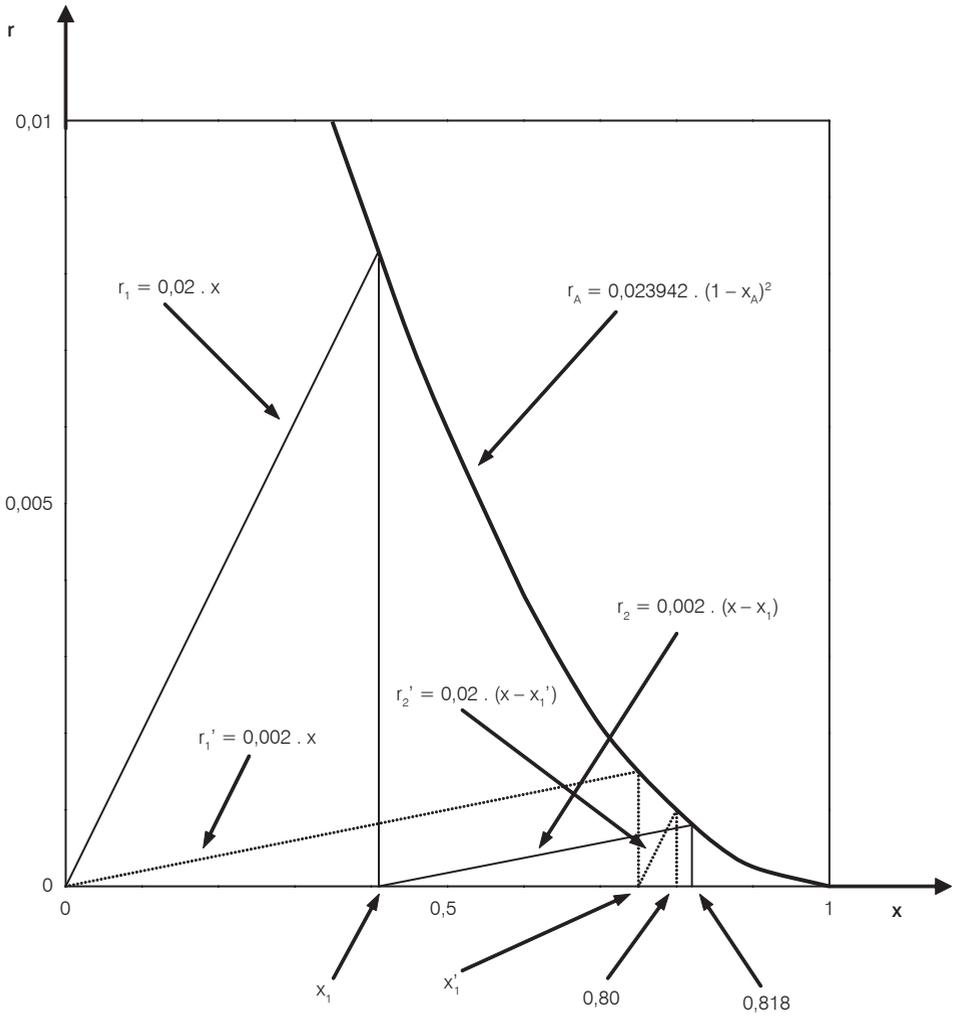


Figura 5. Resolución gráfica del Ejemplo 3.

$$r_A = 2 \cdot k \cdot C_A^2 = 2 \cdot k \cdot C_{A0}^2 (1-x)^2 = 2,3492 \cdot 10^{-2} (1-x)^2 \quad (\text{a})$$

Si aplicamos el balance de masa a los tanques (1) y (2) y dejamos de lado el subíndice A, siendo $Fv_0 = Fv' + Fv''$

$$r_1 = \frac{Fv_0 \cdot C_0}{V_1} \cdot x_1 \quad (\text{b}) \quad r_2 = \frac{Fv_0 \cdot C_0}{V_2} \cdot (x_2 - x_1) \quad (\text{c})$$

Si suponemos que el primer tanque es el más pequeño:

$$r_1 = \frac{Fv_0 \cdot C_0}{V_1} \cdot x_1 = \frac{1 \cdot 0,2}{10} \cdot x_1 = 0,02 x_1 \quad (\text{d})$$

$$r_2 = \frac{Fv_0 \cdot C_0}{V_2} \cdot (x_2 - x_1) = \frac{1 \cdot 0,2}{100} \cdot (x_2 - x_1) = 0,002 (x_2 - x_1) \quad (\text{e})$$

En la Figura 5 se muestran las evoluciones, con (d) y (e) recorreremos el camino señalado con línea llena y se alcanzan la conversión $x_2 = 0,818$. Si tomamos la secuencia inversa, o sea, el tanque mayor adelante, tenemos:

$$r_1 = \frac{1 \cdot 0,2}{100} \cdot x_1 = 0,002 x_1 \quad (\text{f})$$

$$r_2 = \frac{1 \cdot 0,2}{10} \cdot (x_2 - x_1) = 0,02 (x_2 - x_1) \quad (\text{g})$$

Con (f) y (g) recorreremos el camino señalado con línea de trazos, llegándose a la conversión $x_2 = 0,80$. Se observa que con la primera disposición se logra casi un 10% más de la conversión de salida.

3. Cascada adiabática

Cuando el calor evolucionado por reacción no es tan despreciable como para que se mantenga la misma temperatura en cada uno de los reactores de la cascada, y si ésta es adiabática, el calor generado o requerido por la reacción química se traducirá en un aumento o disminución de la temperatura de la mezcla reaccionante. Dicha temperatura será distinta pero única en cada tanque por sus características de mezcla perfecta, y existe además una única conversión posible para cada temperatura.

El balance de energía aplicado para el reactor N nos da la expresión siguiente:

$$T_N = T_{(N-1)} + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{C_{pv} \cdot v_j} [x_{jN} - x_{j(N-1)}] \quad (\text{26})$$

Para el reactor $N = 1$ será:

$$T_{(N-1)} = T_{(N-2)} + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{C_{pv} \cdot v_j} [x_{j(N-1)} - x_{j(N-2)}] \quad (27)$$

Y así sucesivamente hasta llegar al reactor 1, donde la conversión inicial es $x_{j0} = 0$, luego:

$$T_1 = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{C_{pv} \cdot v_j} \cdot x_{j1} \quad (28)$$

Los ΔH y los C_{pv} en las ecuaciones (26), (27) y (28) deberían ser evaluados a T_N , $T_{(N-1)}$ y T_1 respectivamente, sin embargo, aquí debe recordarse lo visto en reactores tubulares, en donde se mostró que la relación $\Delta H_{(T)}/\overline{C_{pv}}$ es tolerablemente constante dentro de apreciables cambios de composición y temperatura. Con lo dicho, para los N reactores puede suponerse un $C_{j0} \cdot \Delta H_{(T)}/\overline{C_{pv}} \cdot v_j$ único y constante. Reemplazando $T_{(N-1)}$ de (27) en (26); $T_{(N-2)}$ de una fórmula no escrita en (27), y así sucesivamente hasta llegar al reactor 1, obtenemos:

$$T_N = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{C_{pv} \cdot v_j} \cdot x_{jN} \quad (29)$$

Lo hasta aquí dicho queda representado en la Figura 6 para una reacción exotérmica.

La fórmula (29) es una de las N ecuaciones similares que pueden obtenerse, y la expresión genérica es:

$$T_n = T_0 + \frac{C_{j0} \cdot \Delta H}{C_{pv} \cdot v_j} \cdot x_{jn} \quad (30)$$

La velocidad de reacción en el tanque n viene expresada como:

$$r_{jn} = \varphi(T_n, x_{jn}) \quad (31)$$

si reemplazamos (30) en (31) puede establecerse una relación biunívoca entre r_{jn} y x_{jn} :

$$r_{jn} = \varphi'(x_{jn}) \quad (32)$$

y de esta forma el problema matemático a resolver es idéntico al que se tenía con la cascada isotérmica. Por lo tanto, la solución admite el método gráfico o el analítico.

- Ejemplo 4:

Se dispone de una cascada adiabática de tres reactores tanque en serie con un volumen de 100 L cada uno. La reacción que se conduce es la propuesta en el Ejemplo 2.

La batería se alimenta con dos corrientes. Una de 50 L/min. de A con una concentración de 0,272 gmol A/L y otra de 83,33 L/min. de B con una concentración de 0,326 gmol B/L.

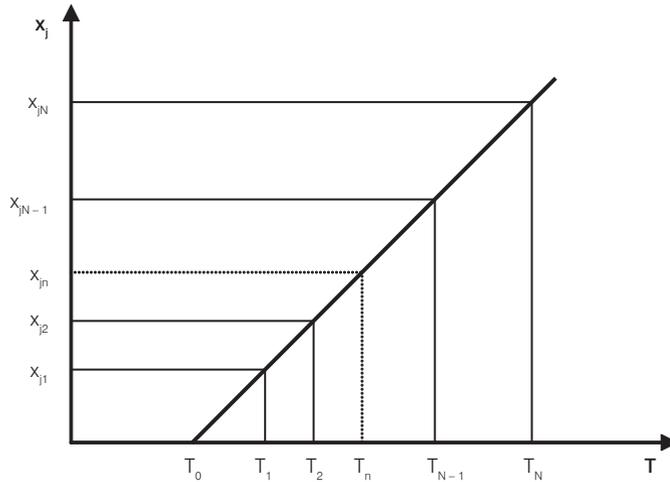


Figura 6. Conversión vs. temperatura para una cascada de tanques adiabáticos con reacción exotérmica.

La densidad y capacidades caloríficas de ambas soluciones, y asimismo de los productos de la reacción, pueden considerarse iguales a las del agua.

Alimentando estas soluciones a 38,8 °C se obtuvo una temperatura de 50 °C en el último reactor. ¿Es correcto este resultado?

El calor de reacción es $\Delta H = -137$ Kcal/gmol y puede considerarse constante dentro del rango de temperatura utilizado.

Solución:

En primer término calcularemos las concentraciones de entrada al reactor C_{A0} y C_{B0} y el caudal volumétrico F_{V0} .

$$F_{V0} = 50 + 83,33 = 133,33 \text{ L/min}$$

$$C_{A0} = \frac{50 \cdot 0,272}{133,33} = 0,102 \text{ g mol A/L} \quad C_{B0} = \frac{83,33 \cdot 0,326}{133,33} = 0,204 \text{ g mol B/L}$$

Como vemos, la alimentación es estequiométrica, por lo que:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B = 2 \cdot k \cdot C_A^2 = 2 \cdot k \cdot C_{A0}^2 (1 - x_A)^2$$

En cada uno de los reactores podemos escribir el balance de masa:

$$\frac{x_{jn} - x_{j(n-1)}}{r_{jn}} = \frac{V_n}{F_{j0}}$$

por lo tanto:

$$\frac{x_1 - x_0}{k_1 (1 - x_1)^2} = \frac{2 \cdot V_1 \cdot C_{A0}}{F_{V0}} = \frac{2 \cdot 100 \cdot 0,102}{133,33} = 0,153 \text{ g mol A} \cdot \text{min/L} \quad (\text{a})$$

$$\frac{x_2 - x_1}{k_2 (1 - x_2)^2} = 0,153 \quad (\text{b}) \quad \frac{x_3 - x_2}{k_3 (1 - x_3)^2} = 0,153 \quad (\text{c})$$

Un balance de energía genérico, para cualquier tanque, es:

$$F_{V0} \cdot \overline{C_{pv}} \cdot (T_{n-1} - T_n) + r_{jn} \cdot V_n \cdot \Delta H / v_j = 0$$

o de otra manera:

$$T_{n-1} = T_n - \frac{C_{A0} \cdot \Delta H}{v_A \cdot \overline{C_{pv}}} \cdot (x_n - x_{n-1}) = T_n - 13,974 (x_n - x_{n-1})$$

aplicándolo a cada uno de los tanques:

$$T_0 = T_1 - 13,974 \cdot x_1 \quad (\text{d}) \quad T_1 = T_2 - 13,974 \cdot (x_2 - x_1) \quad (\text{e})$$

$$T_2 = T_3 - 13,974 \cdot (x_3 - x_2) \quad (\text{f})$$

Sumando miembro a miembro:

$$T_0 = T_3 - 13,974 \cdot x_3 \quad x_3 = \frac{T_3 - T_0}{13,974} = 0,80$$

la constante específica a 50 °C vale:

$$k_{50} = 17,94 \text{ L/gmol} \cdot \text{min}$$

Reemplazando este valor y x_3 en (c) puede calcularse x_2 :

$$x_2 = x_3 - 0,153 \cdot k_3 \cdot (1 - x_3)^2 = 0,69$$

Reemplazando x_2 en (f) puede calcularse T_2 :

$$T_2 = 50 - 13,974 \cdot 0,11 = 48,5 \text{ °C}$$

la constante específica a 48,5 °C vale:

$$k_{48,5} = 15,150 \text{ L/g mol} \cdot \text{min}$$

Reemplazando este valor y x_2 en (b) podemos calcular x_1 :

$$x_1 = x_2 - 0,153 \cdot k_2 \cdot (1 - x_2)^2 = 0,47$$

y reemplazando x_1 en (e) se puede calcular T_1 :

$$T_1 = 48,5 - 13,974 \cdot 0,22 = 45,5 \text{ °C}$$

A continuación puede verificarse si el T_0 citado en el enunciado está de acuerdo con los otros datos del sistema, reemplazando T_1 en (d):

$$T_0 = 45,5 - 13,974 \cdot 0,47 = 38,9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

se considera excelente acuerdo entre ambos valores.

4. Cascada con intercambio

Se deberán plantear las ecuaciones de balance de masa y calor para cada uno de los reactores. La solución, normalmente analítica, depende de la información que se disponga.

5. Secuencia óptima de temperatura en tanques

La transferencia de calor con el medio ambiente es a menudo necesaria para mantener un deseado nivel de temperatura en el reactor. Cuando el calor de reacción cedido o absorbido por la reacción es grande, debe ser considerado como un factor decisivo en el diseño y operación de los reactores. Siempre que pueda evitarse el intercambio térmico se prefiere, ya que los reactores adiabáticos son más simples de construir y de operar. Sin embargo, la necesidad o no de intercambio térmico provendrá del estudio de las características energéticas de la reacción y de la temperatura a que ésta deba desarrollarse.

Si nos preguntamos, dado un tiempo de residencia determinado, qué temperatura nos dará una mayor conversión, la respuesta, intuitivamente, será aquella a la que la velocidad de reacción sea máxima. Esta respuesta intuitiva puede justificarse matemáticamente, del balance de masa:

$$\theta_R \cdot r_j = C_{j0} \cdot x_j \quad (33)$$

$$\text{diferenciando: } \theta_R \left(\frac{\partial r_j}{\partial T} \right)_{x_j} \cdot dT + \theta_R \left(\frac{\partial r_j}{\partial x_j} \right)_T \cdot dx_j = C_{j0} \cdot dx_j \quad (34)$$

$$\text{dividiendo por } dT \text{ y agrupando: } \frac{dx_j}{dT} = \frac{\theta_R \left(\frac{\partial r_j}{\partial T} \right)_{x_j}}{C_{j0} - \left(\frac{\partial r_j}{\partial T} \right)_{x_j}} \quad (35)$$

que solamente puede hacerse cero (o sea, máximo de x_j) cuando $(\partial r_j / \partial T)_x = 0$, es decir cuando r_j es máxima.

Para reacciones irreversibles o reversibles endotérmicas, r_j aumenta siempre con T . En caso de reacciones exotérmicas reversibles, habrá un máximo de r_j con T , ya que a $x_j = \text{cte.}$, r_j aumenta con T y llega un momento en que tendrá que ser cero, cuando

la temperatura sea la correspondiente a la de equilibrio para la conversión dada. En la Figura 7 puede verse una representación típica de una expresión cinética $r_j = f(T) x_j$ para una reacción exotérmica reversible. Las tres curvas se refieren a tres conversiones fijas, derivadas de la misma composición inicial. Considerando cualquier curva, se ve que la velocidad primero se eleva al aumentar la temperatura, alcanza un máximo, después descende rápidamente y, llega a ser cero a la temperatura T_e , correspondiente al equilibrio termodinámico. Para todos los valores $T > T_e$, la velocidad se hace negativa, es decir, la reacción se desplaza hacia la izquierda.

Donde $x_{j_1} < x_{j_2} < x_{j_3}$

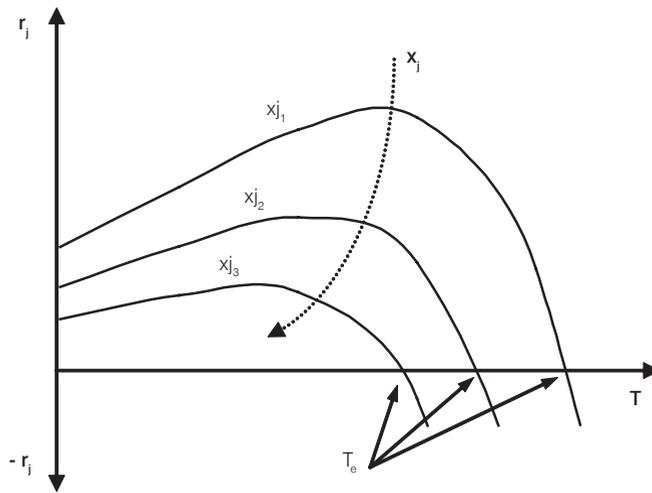


Figura 7. Velocidad de reacción en función de la temperatura a conversión constante para reacciones exotérmicas reversibles.

Por otra parte, dado el balance de masa del reactor tanque:

$$\theta_R = C_{j0} \cdot \frac{x_j}{r_j(T, x_j)} \quad (33)$$

a tiempo de residencia constante, existirá una relación biunívoca entre x_j y T que da lugar normalmente a curvas como las que se ven en la Figura 8.

En líneas de punto se grafica la conversión de equilibrio en función de T y en línea llena la conversión que surge del balance de masa.

En concreto, después de lo visto queda claro que para reacciones irreversibles y endotérmicas reversibles la temperatura óptima de trabajo de un reactor tanque será la máxima admisible (ver Figura 9). Para reacciones exotérmicas reversibles, si se

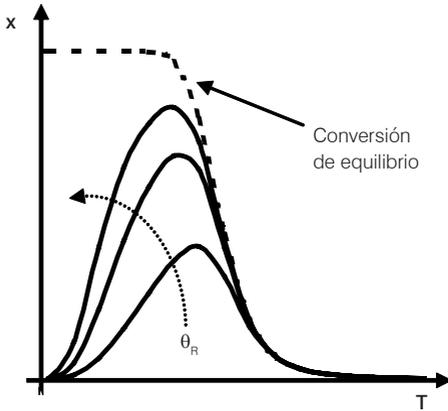


Figura 8. Reacción exotérmica reversible.

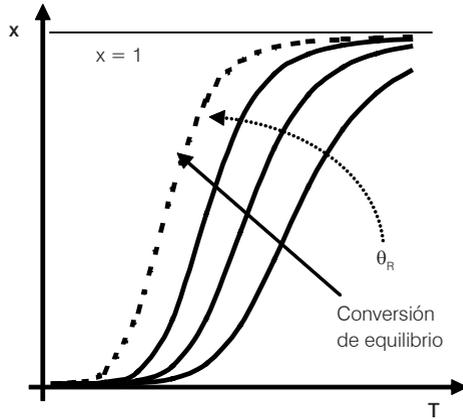


Figura 9. Reacción endotérmica reversible y reacciones irreversibles.

ha fijado el tiempo de residencia de dicho reactor, la curva $x - T$ nos da el valor de máxima conversión y por ende el de temperatura de operación óptima. Si la conversión de salida es fija, la Figura 8 nos dará la temperatura a la cual r_j es máxima. Dicha temperatura puede también calcularse analíticamente haciendo

$$\left(\frac{\partial r_j}{\partial T} \right)_{x_j = cte} = 0$$

Cuando se trata de una secuencia de tanques, para reacciones irreversibles y endotérmicas reversibles, la temperatura óptima de trabajo de cada uno de los tanques será la máxima admisible. Si la reacción es exotérmica reversible, el sistema aceptará una secuencia óptima de temperaturas.

Si la reacción en cuestión responde a una cinética:

$$r_j = \varphi(T, x_j) \quad (36) \quad \text{puede graficarse } r_j = f(x_j)_T \quad (37)$$

como puede verse en la Figura 10, donde $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$.

La envolvente de todas las curvas r_j vs. x_j a $T = cte$. nos dará la curva de velocidad de reacción máxima para cada x_j . Disponiendo de dicha curva, el método de diseño es en todo similar al discutido previamente para secuencia de tanques isotérmicos. Si diseñamos así sobre esta curva de $r_{máx}$ (envolvente) tenemos la garantía de que a tiempo de residencia fijo obtenemos la máxima conversión o, lo que es lo mismo, a conversión fija obtenemos un mínimo tiempo de residencia total.

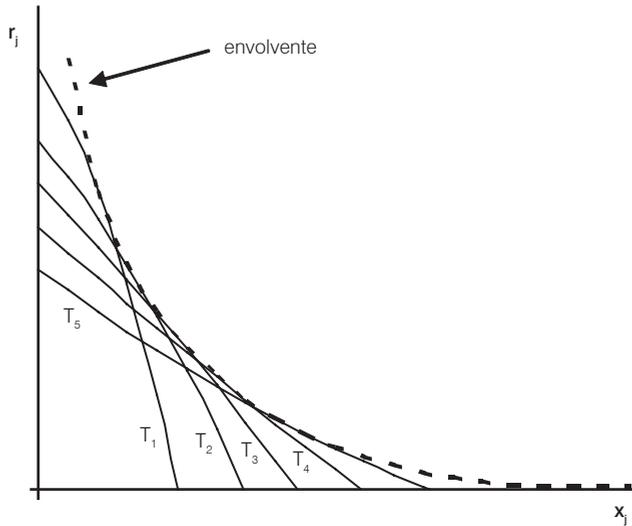


Figura 10. Envolvente de máximas velocidades de reacción para una reacción exotérmica reversible.

- Ejemplo 5:

Se pretende obtener una secuencia óptima de temperatura de trabajo para dos reactores en serie de igual volumen en los que se realiza la siguiente reacción reversible $A \leftrightarrow B$, cuya ecuación cinética es:

$$r = k \left(C_A - \frac{C_B}{K} \right), \text{ siendo } k = 3 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{11600}{RT}} \text{ (min}^{-1}\text{) y } \ln K = \frac{9060}{T} - 27,46$$

Si la concentración inicial de A es $C_{A0} = 1$ gmol/L y se quiere obtener una conversión final de $x = 0,6$, ¿cuáles son el tiempo de residencia necesario, la conversión y la temperatura aproximada de cada tanque? La máxima temperatura permisible es 65°C y puede considerarse densidad constante.

Solución:

$$C_A = C_{A0} (1 - x) \qquad C_B = C_{A0} \cdot x \qquad r = k \cdot C_{A0} (1 - x) - \frac{C_{A0} \cdot x}{K}$$

reagrupando:

$$r = k \cdot C_{A0} - k \cdot C_{A0} \left(\frac{K + 1}{K} \right) \cdot x$$

Nos queda la ecuación de una recta para cada temperatura $r = f(x)_T$.

Construiremos las Figuras 11.a y 11.b para cinco temperaturas diferentes sobre la base de la siguiente tabla:

Temperatura		k	K	$r = f(x)_T$
°C	K	min. (-1)		g mol/L . min
25	298,2	0,0947	18,575	$0,0947-0,0997 x$
35	308,2	0,1786	6,934	$0,1786-0,2044 x$
45	318,2	0,3240	2,753	$0,3240-0,4417 x$
55	328,2	0,5666	1,156	$0,5666-1,0567 x$
65	338,2	0,9586	0,511	$0,9586-2,8345 x$

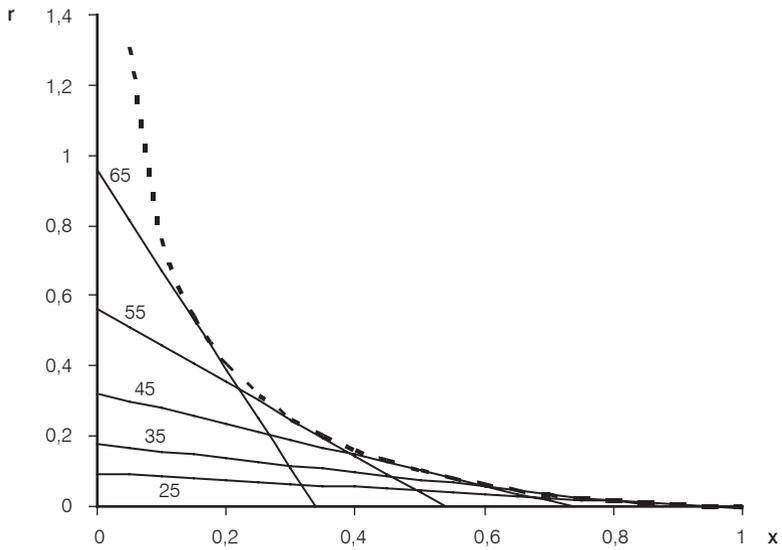


Figura 11.a.

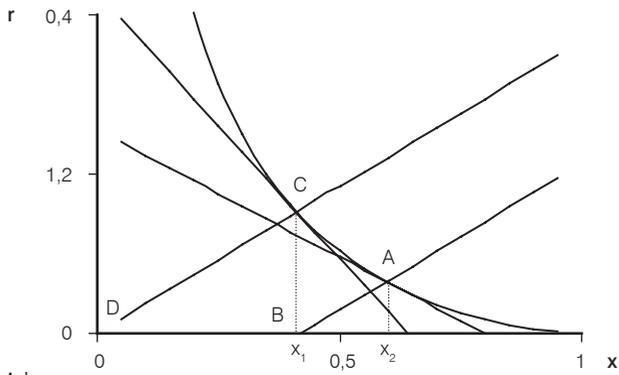


Figura 11.b.

Graficando las cinco rectas y trazando la envolvente de las misma obtendremos la curva que nos da la máxima velocidad de reacción para cada conversión. Dicha envolvente puede verse juntamente con las rectas en la Figura 11.a. En la Figura 11.b se observa una ampliación de dicha envolvente en la zona de trabajo.

Sabiendo que $x_2 = 0,6$ y que $x_0 = 0$, intersectamos $x_2 = 0,6$ con la curva de $r_{\text{máx}}$ en el punto A. Trabajamos ahora por prueba y error hasta obtener igual pendiente en las rectas DC y BA. El punto B corresponde a la conversión de salida del primer reactor: $x_1 = 0,42$. Según la ecuación de diseño:

$$\frac{F_{AO}}{V} = \frac{r}{x} \quad \text{la pendiente obtenida será:} \quad \frac{F_{AO}}{V} = 0,3685 \text{ g mol/L} \cdot \text{min}$$

$$\text{luego, el tiempo de residencia vale: } \frac{V}{F_{V_0}} = \frac{V \cdot C_{AO}}{F_{AO}} = \frac{1}{0,3685} = 2,714 \text{ min.}$$

Trazando las tangentes a la envolvente en C y en A obtendremos las rectas correspondientes a las temperaturas de trabajo en el primer y segundo reactor respectivamente. Por interpolación con los datos de la tabla pueden estimarse dichas temperaturas en 50 y 41 °C, respectivamente.

6. Reactores tubulares adiabáticos en serie

Como se vio en el punto 4.2 del Capítulo V, la evolución a lo largo de un reactor operado adiabáticamente, tanto en reacciones reversibles endotérmicas o exotérmicas, conduce hacia condiciones desfavorables desde el punto de vista termodinámico. En cuanto al cinético, la endotérmica avanza hacia velocidades de reacción decrecientes, en tanto que la exotérmica, en condiciones alejadas del equilibrio, crece, pasa por un máximo y luego decrece debido a la limitación termodinámica.

Para el caso de las reacciones endotérmicas irreversibles, la sola dificultad es la disminución constante de la velocidad de reacción.

Las exotérmicas irreversibles no presentan ninguna dificultad ni cinética ni termodinámica, excepto que la evolución conduzca a temperaturas tan elevadas que hagan peligrar la estabilidad del catalizador, la resistencia de los materiales, o el rendimiento por la aparición de reacciones paralelas, dificultades que también pueden ocurrir en reacciones exotérmicas reversibles.

A los efectos de superar las dificultades indicadas, las reacciones pueden conducirse en una secuencia de etapas adiabáticas en serie con calentamiento o enfriamiento entre ellas, como se ve en la Figura 12.

Las correspondientes evoluciones en un diagrama x_j vs. T son las representadas en las Figuras 13.a y 13.b, donde se ha considerado que no existe reacción en el intercambiador, cosa válida para reacciones catalíticas heterogéneas.

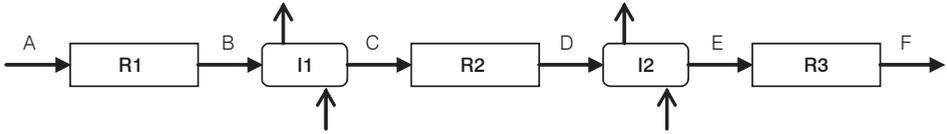


Figura 12. Reactores tubulares en serie con intercambio intermedio.

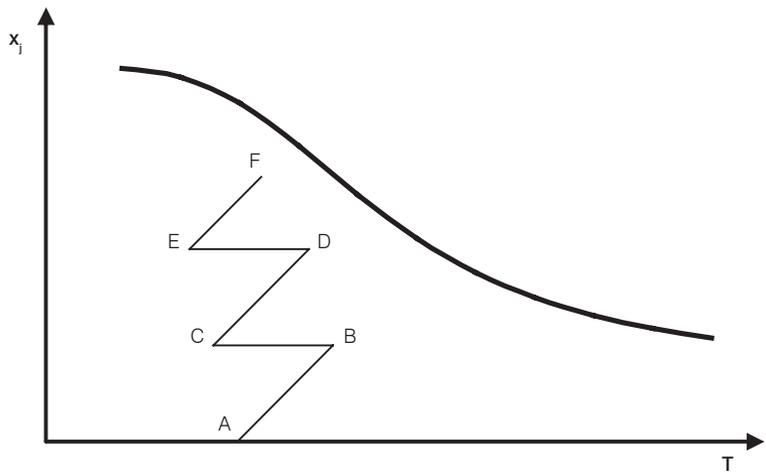


Figura 13.a. Reacción exotérmica.

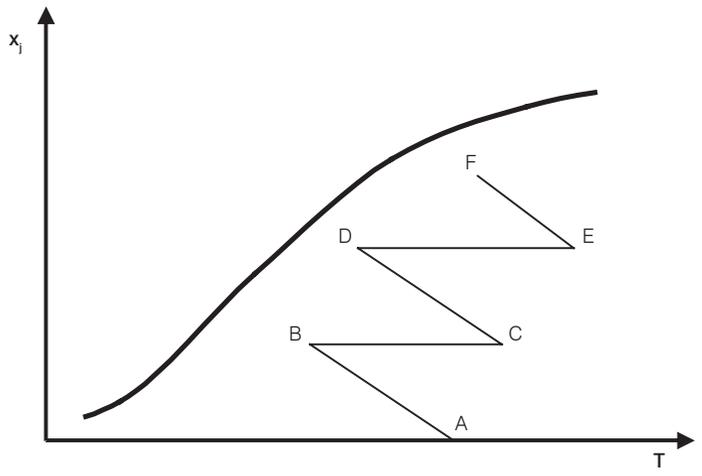


Figura 13.b. Reacción endotérmica.

El diseño de estos sistemas requiere la utilización de los balances de masa y energía en cada reactor y un balance de energía en cada intercambiador, o sea, para la primera etapa:

$$V_1 = F_{j0} \int_0^{x_{jB}} \frac{dx_j}{r_j} \quad (38) \quad T_B = T_A + \frac{\Delta H \cdot F_{j0}}{v_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot x_{jB} \quad (39)$$

$$Q_1^{inter} = \sum F_j \cdot Cp_j \cdot (T_C - T_B) \quad (40)$$

Para la segunda etapa corresponde:

$$V_2 = F_{j0} \int_{x_{jB=x_{jC}}}^{x_{jD}} \frac{dx_j}{r_j} \quad (41) \quad T_D = T_C + \frac{\Delta H \cdot F_{j0}}{v_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot (x_{jD} - x_{jC}) \quad (42)$$

$$Q_2^{inter} = \sum F_j \cdot Cp_j \cdot (T_D - T_E) \quad (43)$$

Para las etapas siguientes, el conjunto de ecuaciones es similar. Las pendientes de las etapas adiabáticas no varían, tal como fue anteriormente discutido. Como las reacciones exotérmicas generalmente se conducen a temperaturas mucho mayores que la que se encuentra la alimentación, es necesario precalentarla antes de entrar al primer reactor.

Otra forma operativa que suele encontrarse prácticamente para reacciones exotérmicas es aprovechar la disponibilidad de alimentación con temperaturas bajas para producir un enfriamiento de la salida de los reactores por mezcla con alimentación fresca. De esta manera se eliminan los intercambiadores intermedios. En la Figura 14 se observa este modo operativo, para tres reactores, donde α y β son fracciones de la alimentación fría que se mezclan con los efluentes del primero y del segundo reactor, respectivamente, y la fracción $(1 - \alpha - \beta)$ se precalienta antes de entrar al primero.

La evolución en un gráfico x_j vs. T correspondiente al sistema anterior está representada en la Figura 15.

Para el primer reactor los balances de masa y energía son:

$$V_1 = (1 - \alpha - \beta) \cdot F_{j0} \int_0^{x_{jC}} \frac{dx_j}{r_j} \quad (44)$$

$$T_C = T_B + \frac{\Delta H (1 - \alpha - \beta) \cdot F_{j0}}{v_j (1 - \alpha - \beta) \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot x_{jC} \quad (45)$$

Nótese que la conversión x_j está referida al caudal molar del reactivo j alimentado hasta ese punto.

El punto D, que es la resultante de la mezcla de A ($x = 0, T = T_A$) y C ($x = x_C$ y $T = T_C$) puede caracterizarse por balances elementales de masa y energía. Para el

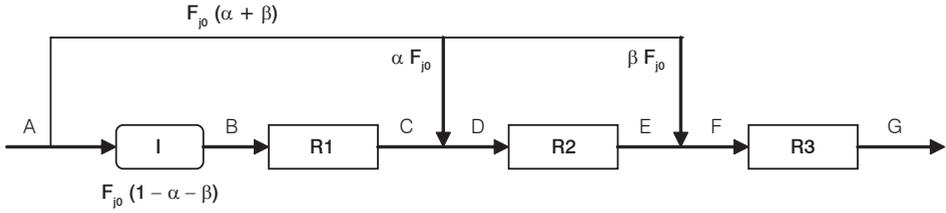


Figura 14. Enfriamiento por alimentación fría.

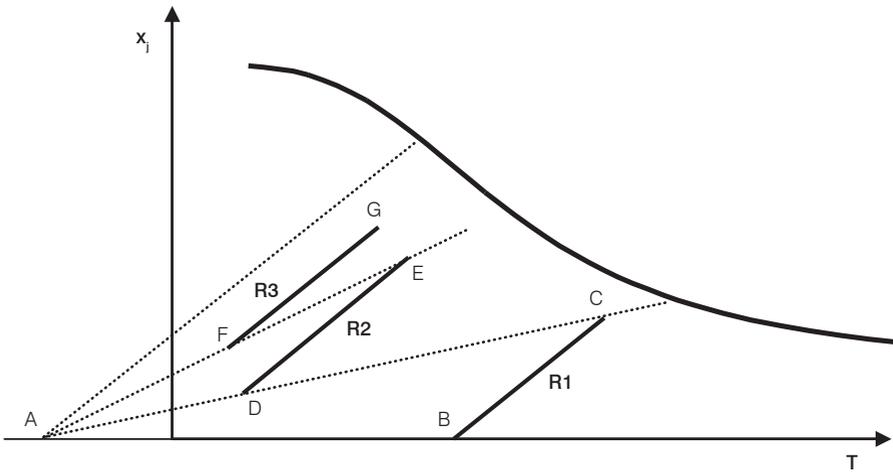


Figura 15. Enfriamiento por alimentación fría. Evolución en un diagrama x - T.

balance de energía podemos escribir:

$$\alpha \cdot \sum F_{j0} Cp_{j0} \cdot T_A + (\sum F_j \cdot Cp_j)_C \cdot T_C = (\sum F_j \cdot Cp_j)_D \cdot T_D \quad (46)$$

suponiendo con buena aproximación que:

$$(\sum F_j \cdot Cp_j)_C = (1 - \alpha - \beta) \sum F_{j0} Cp_{j0} \quad (47)$$

$$(\sum F_j \cdot Cp_j)_D = (1 - \beta) \sum F_{j0} Cp_{j0} \quad (48)$$

de (46) obtenemos:

$$T_D = \frac{\alpha}{1 - \beta} T_A + \frac{1 - \alpha - \beta}{1 - \beta} T_C \quad (49)$$

$$\text{Para el balance de masa de la especie } j: (1 - \alpha - \beta) F_{j0} \cdot x_C = (1 - \beta) F_{j0} \cdot x_D \quad (50)$$

ya que x_j en A vale cero. Luego:

$$x_D = \frac{(1 - \alpha - \beta)}{(1 - \beta)} x_C \quad (51)$$

Para el segundo reactor, las ecuaciones correspondientes serán:

$$V_2 = (1 - \beta) F_{j0} \int_{x_{jD}}^{x_{jE}} \frac{dx_j}{r_j} \quad (52)$$

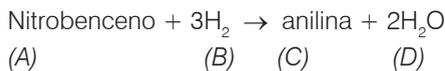
$$T_E = T_D + \frac{\Delta H (1 - \beta) \cdot F_{j0}}{\nu_j (1 - \beta) \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot (x_{jE} - x_{jD}) \quad (53)$$

De las ecuaciones (45) y (53) se observa nuevamente que las pendientes de las adiabáticas siempre son las mismas. Esto lleva a establecer en la Figura 15 dos zonas bien diferenciadas, separadas por la recta que pasa por A y lleva la pendiente de la adiabática. Por encima de dicha recta es imposible evolucionar, por lo que da los límites posibles una vez fijadas las características de la mezcla reaccionante y el punto A.

Los casos prácticos de aplicación de enfriamiento por alimentación se dan cuando T_A es mucho menor que la temperatura de reacción y además cuando ésta no varía entre rangos muy grandes.

- Ejemplo 6:

Se desea conducir la reacción catalítica en fase gas:



Es en un sistema de reactor tubular adiabático. La alimentación a procesar tiene una relación molar de H₂/nitrobenceno de 5, una temperatura de 220 °C y una presión de 2 atm. La conversión y producción exigidas son del 96% referida al nitrobenceno y 900 g mol/hora de anilina, respectivamente. El calor de reacción es de -113,16 Kcal/g mol considerándose constante, como también la capacidad térmica de la mezcla reaccionante $\sum F_j Cp_j$ que es igual a 73.800 cal/hora.°C.

La temperatura máxima permisible es fijada en 450 °C.

¿Es posible cumplimentar las exigencias de conversión y producción con una sola etapa adiabática?

En caso negativo, ¿cuántas etapas de reacción adiabática serán necesarias, considerando que a cada una se ingresa a la misma temperatura y se evoluciona hasta la temperatura máxima?

Solución:

La ecuación (42) permite calcular la temperatura final de una etapa adiabática, o sea:

$$T = T_0 + \frac{\Delta H \cdot F_{j0}}{v_j \cdot \sum F_j \cdot Cp_j} \cdot (x_j - x_{j0})$$

La producción de anilina está dada por:

$$P_c \text{ (g mol/h)} = F_{A0} \text{ (g mol/h)} \cdot x_A = 900 \text{ g mol/h}$$

$$\text{por lo tanto: } T = 220^\circ\text{C} + \frac{(-113160) \cdot 900}{-1 \cdot 73800} = 1600^\circ\text{C}$$

En consecuencia, es imposible utilizar una sola etapa.

El cálculo del número de etapas puede hacerse relacionando el salto total de temperatura para alcanzar dicha producción con el salto máximo por etapa, es decir:

$$N^\circ \text{ de etapas} = \frac{T - T_0}{T_{\max} - T_0} = \frac{1600 - 220}{450 - 220} = 6$$

7. Progresión óptima de temperatura en un reactor tubular

El problema de la optimización de temperatura en los reactores químicos ya fue discutido desde el punto de vista de la cascada de reactores tanques. Muchas conclusiones allí obtenidas son válidas para el caso de reactores tubulares. Así, por ejemplo, para *reacciones endotérmicas reversibles o irreversibles y para las exotérmicas irreversibles* la temperatura óptima de operación del reactor para alcanzar la máxima conversión a un dado tiempo de residencia (o para una dada conversión el mínimo tiempo de residencia) será la más alta posible debido a los beneficios cinéticos y termodinámicos en esas condiciones.

La temperatura máxima de operación puede estar limitada por problemas de resistencia de los materiales empleados, destrucción del catalizador, aparición de reacciones laterales, etc. Fijada la T máxima de operación, se exigiría que a lo largo del reactor se mantuviera dicha temperatura máxima, o sea, una operación isotérmica a la máxima temperatura. Pero esta condición es poco factible de lograr en escala industrial.

Las *reacciones exotérmicas reversibles* requieren un tratamiento especial, y se mostrará la existencia de un perfil óptimo de temperatura. En este tipo de reacciones se plantea un enfrentamiento entre la cinética y la termodinámica. Mientras que a altas temperaturas pueden tenerse velocidades de reacción elevadas, la conversión que se podría alcanzar termodinámicamente sería muy baja. Lo contrario sucede a bajas temperaturas. La observación de este simple hecho nos lleva a plantear una estrategia elemental. A la entrada del reactor es conveniente una temperatura relativamente alta para aprovechar los beneficios cinéticos, mientras que a la salida la conveniencia es que la temperatura sea relativamente baja, de manera de evitar limitaciones termo-

dinámicas debido al avance de la reacción. Esto indica la conveniencia de operar el reactor con un perfil decreciente de temperatura. Por supuesto que pueden plantearse infinitos caminos decrecientes de T en un gráfico x-T ; sin embargo habrá una progresión óptima de temperatura que conducirá a volumen mínimo de reactor (o masa de catalizador) para una progresión dada.

Existen poderosas técnicas matemáticas para determinar ese camino óptimo. Aquí se recurre a un razonamiento intuitivo (que tiene justificación matemática) que establece que *en cada posición del reactor la temperatura deberá ser tal que la velocidad de reacción tenga un valor máximo.*

De la Figura 7 observamos que para cada valor de x_j existe una temperatura T_m que hace máxima la velocidad de reacción. Como el volumen del reactor es proporcional al valor de la integral $\int_0^{x_j} \frac{dx_j}{r_j}$, el volumen mínimo del reactor se tendrá cuando

las condiciones de operación sean tales que la velocidad de reacción sea permanentemente máxima a lo largo del camino $x_j = 0$ a $x_j = x$ salida.

Veamos cómo podemos obtener dicho camino óptimo. La velocidad de reacción en función de la temperatura a conversión constante:

$$r_j = f(T)_{x_j} \tag{54}$$

puede presentarse tal como se hizo en la ya mencionada Figura 7 y donde puede observarse el camino $x_j - T$ óptimo en líneas de trazos, notándose que ese camino queda dictado únicamente por la cinética. A menudo, y debido a las grandes variaciones que tiene r_j , se suele representar:

$$\log r_j = \phi(T)_{x_j} \tag{55}$$

La posición de los máximos (en cualquiera de las representaciones mencionadas) puede obtenerse analíticamente haciendo:

$$\left(\frac{\partial r_j}{\partial T} \right)_{x_j} = 0 \tag{56}$$

Tomemos un ejemplo para aclarar lo expuesto. Sea una reacción gaseosa simple:



cuya cinética es:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B - k' C_R \cdot C_S \tag{58}$$

Supongamos que A y B se alimentan en cantidades estequiométricas y que la presión se mantiene constante. En estas condiciones r_A puede expresarse:

$$r_A = \left(\frac{P}{2RT} \right)^2 [k(1-x)^2 - k'x^2] \quad (59)$$

$$r_A = \left(\frac{P}{2RT} \right)^2 [A \cdot e^{-E/RT} (1-x)^2 - A' \cdot e^{-E'/RT} \cdot x^2] \quad (60)$$

Con esta expresión de r_A pueden trazarse las curvas ya mencionadas de $r_A = f(T)_x$, pero también podemos hallar analíticamente la condición de velocidad máxima. Si derivamos la ecuación con respecto a T e igualamos a cero tenemos:

$$A \cdot e^{-E/RT_m} (1-x)^2 \cdot \left(\frac{E}{RT_m} - 2 \right) - A' \cdot e^{-E'/RT_m} x^2 \left(\frac{E'}{RT_m} - 2 \right) = 0 \quad (61)$$

$$\frac{Ae^{-E/RT} (E - 2RT_m)}{A'e^{-E'/RT} (E' - 2RT_m)} = \frac{x^2}{(1-x)^2} \quad (62)$$

Una solución por tanteo de esta ecuación permite calcular la temperatura óptima para cualquier valor de la conversión. Para relacionar esta temperatura óptima con la posición longitudinal del reactor disponemos del balance de masa, realizándose el cálculo de la siguiente forma:

- a) Se toman incrementos de x suficientemente pequeños desde cero hasta x de salida.
- b) Para cada valor de x se determina T_m . Esto puede hacerse con el gráfico obtenido a partir de la ecuación (54) o (55) o matemáticamente de acuerdo con (56). [En el ejemplo (62)].
- c) Para cada x y T_m se resuelve la ecuación $r_m = f(T_m, x)$. [En ejemplo (59)]. Si se trabaja con gráficos (54) o (55) éstos dan directamente el valor de r_m .
- d) Se representa F_{jo} / r_m frente a x y se determina el área bajo la curva para cada valor de x.

Si se lleva a cabo este programa se encontrará que los valores de T_m cercanos a la entrada del reactor son extremadamente altos. Si nos remitimos al ejemplo, de (62), para $x = 0$ tenemos $T_m = E/2R$. Para valores normales de E (10.000 a 50.000 cal/gmol) la temperatura resultante es más elevada que la que puede soportar cualquier material utilizado corrientemente en diseño de reactores. Por ello, la línea de operación se modifica y el perfil óptimo definitivo queda establecido de la siguiente manera: a la entrada del reactor se trabajará a la temperatura máxima admisible hasta encontrar la línea de óptimo, de allí en adelante se seguirá por este camino.

Ningún reactor industrial trabaja a lo largo del camino óptimo, sin embargo es lo primero que debe hacerse para ajustar las posibilidades reales al objetivo enunciado.

- Ejemplo 7:

Se desea calcular la cantidad de catalizador necesario para producir 100 ton/día de ácido sulfúrico de 98 % en peso utilizando un reactor tubular que trabaja de acuerdo con el perfil ideal de temperatura y a presión atmosférica. La temperatura máxima admisible es de 600 °C y la alimentación está compuesta por 7,9% de SO₂, 79% de N₂ y 13,1% de O₂. El catalizador a utilizar será el mismo pentóxido de vanadio del ejemplo V-3 y por lo tanto se utilizará la misma expresión cinética. La conversión requerida de SO₂ es 97,6%.

Solución:

a) Cálculo de la curva x-T óptima: el problema puede atacarse gráficamente (ecuaciones (54), (55) o analíticamente (ecuación (56)). Con fines didácticos se muestran los dos métodos. Haciendo un balance de masa y teniendo en cuenta las concentraciones de alimentación y la estequiometría, podemos expresar:

$$p_A = p_{\text{SO}_2} = y_{\text{SO}_2} \cdot P = \frac{1-x}{12,658-x/2} \cdot P \quad (\text{a})$$

$$p_B = p_{\text{O}_2} = y_{\text{O}_2} \cdot P = \frac{1,658-x/2}{12,658-x/2} \cdot P \quad (\text{b})$$

$$p_C = p_{\text{SO}_3} = y_{\text{SO}_3} \cdot P = \frac{x}{12,658-x/2} \cdot P \quad (\text{c})$$

Estas expresiones de las presiones parciales pueden reemplazarse en la expresión cinética dada, que aquí se reproduce por comodidad:

$$R_A \text{ (g mol A/g cat. s)} = e^{-(15500/T) + 12,07} \cdot \left[\frac{p_A p_B}{p_A^{1/2}} \right] - e^{-(26800/T) + 22,75} \cdot \left[\frac{p_C p_B^{1/2}}{p_A^{1/2}} \right] \quad (\text{d})$$

Con esta ecuación pueden tabularse valores de $R_A = f(T)_{x_A}$. Dicha tabulación dio lugar a las curvas de la Figura 16a. Debido a los cambios de órdenes de R_A se utilizó una representación semilogarítmica. De esa forma puede hallarse para cada x_A la T_m que hace $R_{A, \text{máx}}$. y así disponer del camino óptimo.

El mismo objetivo puede lograrse analíticamente, generalmente de modo más fácil. Para ello es necesario hacer:

$$\left(\frac{\partial R_A}{\partial T} \right)_{x_A} = 0 \quad (\text{e})$$

Como en estas condiciones las ecuaciones (a), (b) y (c) son constantes, la derivada es sencilla. Si se deriva y se reagrupa, obtenemos:

$$T_{opt} = \frac{11300}{10,68 - \ln \left[\frac{(1,658 - \frac{x}{2})^{1/2} (1-x) P^{1/2}}{(12,658 - \frac{x}{2})^{1/2} 1,729 x} \right]} \quad (f)$$

A continuación se tabulan algunos valores seleccionados de la curva óptima x-T:

x	0,2	0,4	0,6	0,7	0,75	0,8	0,85	0,88	0,91	0,94	0,96	0,98
T °K	1038	950	887	856	840	822	801	786	769	746	726	694
T °C	765	677	614	583	567	549	528	513	496	473	453	421

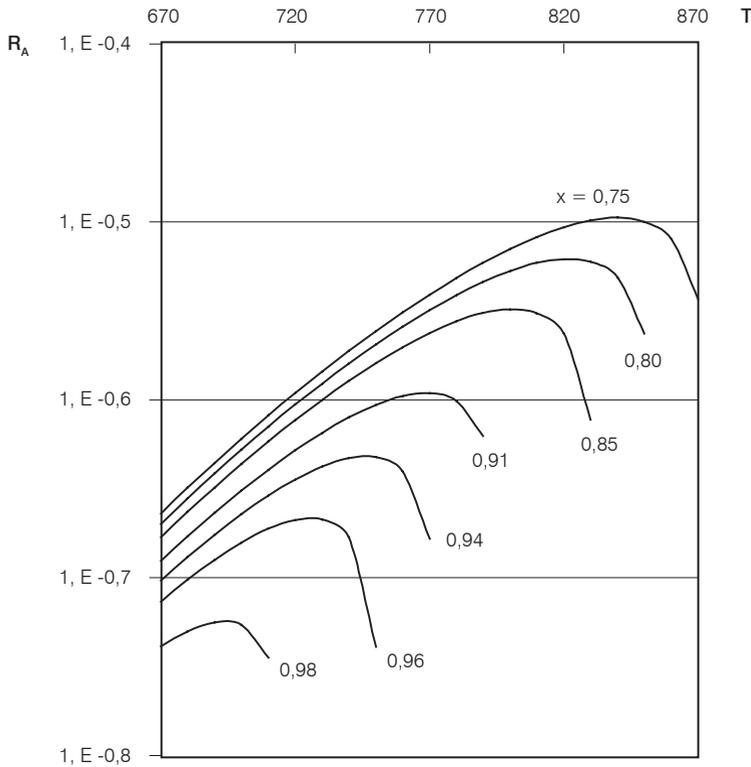


Figura 16.a.

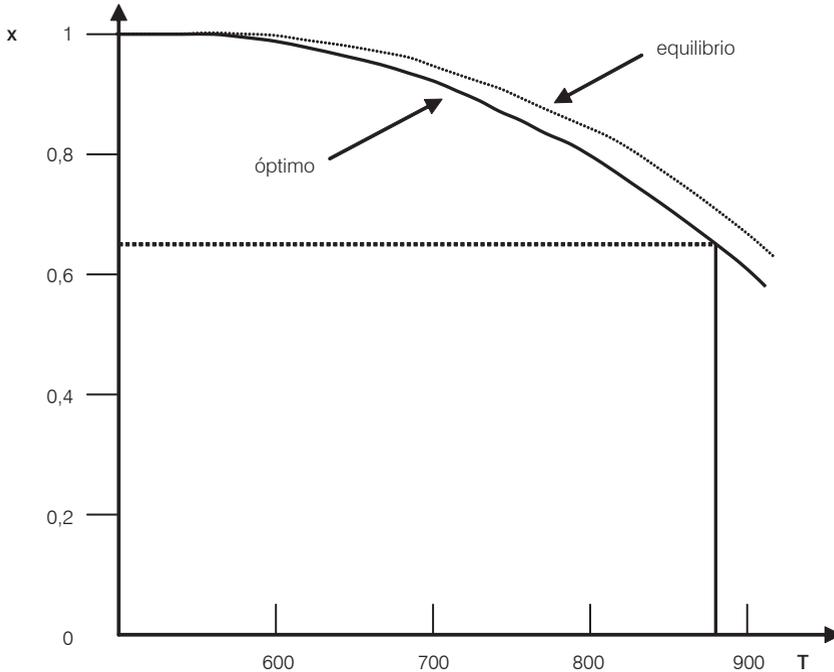


Figura 16.b.

En la Figura 16.b se han trazado la curva de equilibrio y la curva de óptimo. Como se observa, y tal cual se había previsto, la curva de óptimo se ve rápidamente limitada por la $T_{\text{máx}}$ admisible.

En consecuencia, el diseño óptimo requerirá que el reactor opere en los primeros tramos en forma isotérmica a 600 °C hasta que se alcance la curva de óptimo ($x=0,645$) y desde ese momento continuar el camino de reacción sobre dicha curva, hasta alcanzar la conversión exigida de 0,976. Evidentemente esta estrategia de operación es independiente de la producción.

Cálculo de la cantidad de catalizador necesaria:

Fijada la estrategia x, T , el cálculo es relativamente sencillo, ya que deberá calcularse un reactor isotérmico a 600 °C desde $x_A = 0$ hasta $x_A = 0,645$ y luego uno no isotérmico ni adiabático desde $x_A = 0,645$ hasta $x_A = 0,976$, con la estrategia de temperatura preestablecida. El cálculo de la masa de catalizador necesario se hace de acuerdo con:

$$W = F_{A0} \left[\int_0^{0,645} \frac{dx}{(R_A)_{600^\circ\text{C}}} + \int_{0,645}^{0,976} \frac{dx}{(R_A)_{\text{opt}}} \right] \quad (g)$$

Producir 100 ton de H_2SO_4 al 98% en peso por día es equivalente a producir 98 ton de H_2SO_4 , o sea 1 ton . mol de SO_3 /día. Con ello y la conversión deseada puede calcularse:

$$F_{A0} = 1,0246 \text{ ton . mol } SO_3/\text{día} \quad (h)$$

Las integrales se resolvieron numéricamente. Para ello se tomó:

$$\Delta W_n = \frac{1}{2} F_{A0} \left(\frac{1}{R_{A(n-1)}} + \frac{1}{R_{An}} \right) \Delta x_n \quad (i)$$

Con los Δx igualmente espaciados, el cálculo de la masa total se hace por la conocida fórmula de los trapecios:

$$W = F_{A0} \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{1}{R_{A0}} + \frac{2}{R_{A1}} + \frac{2}{R_{A2}} + \dots + \frac{2}{R_{A(N-1)}} + \frac{1}{R_{AN}} \right) \quad (j)$$

Esta fórmula se aplica para resolver cualquiera de las dos integrales, es decir, cuando ya se conoce la estrategia $x-T$.

La primera integral es para la reacción isotérmica del reactor y la resolución se realiza en forma numérica debido a la complejidad de las funciones de x ((a), (b), (c)). La resolución se realizó con 25 etapas de cálculo y el incremento constante de conversión es:

$$\Delta x = \frac{b-a}{n} = \frac{0,645-0}{25} = 0,0258$$

La masa de catalizador necesaria en la parte isotérmica es de 120 kg. La segunda integral es algo más compleja, ya que para cada valor de x se tendrá un nuevo valor de T que se obtendrá de (f). Dicho valor deberá reemplazarse en (d) y así se tendrá la velocidad de reacción en el punto deseado de acuerdo con la estrategia óptima. La integral se resolvió con 10, 20 y 40 etapas para ver la magnitud de error. Los resultados fueron:

N	10	20	40
W (Kg)	4215	3592	3407

Adoptándose el último valor como suficientemente correcto.

La masa total necesaria es $(120 + 3407) = 3527$ kg, observándose que la etapa isotérmica a alta temperatura requiere una cantidad despreciable de catalizador frente al resto.

8. Reactores adiabáticos en etapas con enfriamiento o calentamiento intermedio

Se ha mencionado anteriormente que la industria prefiere utilizar reactores adiabáticos por su simplicidad constructiva y bajos costos de capital y mantenimiento. Por ello, una vez que se conoce la estrategia x - T óptima se podrá utilizar una cantidad fija de reactores adiabáticos con enfriamiento o calentamiento intermedio para recorrer, dentro de cierto entorno, esta estrategia. El seguimiento será mejor mientras mayor sea el número de etapas. Sin embargo, una elección económica conduce normalmente a dos o tres etapas.

Según sean las reacciones, exotérmicas o endotérmicas, entre cada etapa existirá un aporte o una eliminación de energía.

- Para el caso de las reacciones endotérmicas reversibles e irreversibles, habíamos concluido que la temperatura óptima era la máxima admisible. Es por ello que para muchas reacciones gaseosas endotérmicas que se conducen a niveles apreciables de temperatura la disposición usual será la del horno - reactor - horno - reactor, etc. Muchos procesos de interés práctico se ajustan a esta disposición, entre ellos podemos citar el reformado de naftas, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, etcétera.

Una disposición general de la instalación el diagrama x - T correspondiente puede verse en la Figura 17. La instalación se refiere a dos hornos (H) y dos reactores (R), número que puede extenderse.

Desde el punto de vista del diseño, es obvio que podemos trabajar a distintos valores de x_1 (punto C) que nos conducirán a diversas relaciones de volúmenes, R_1/R_2 . La distribución óptima se discute en el caso siguiente. Una vez fijados los límites el diseño es convencional.

- Si estamos en presencia de una reacción exotérmica irreversible, el planteo es parecido y la disposición también. Cambiarán de signo las pendientes de la adiabática y el calentamiento intermedio se transforma en enfriamiento (Figura 18). Se recuerda que la temperatura óptima también será en este caso la máxima admisible.

En la Figura 18, I es un refrigerante.

Si fijamos un x_2 y conocemos $T_e = T_{\text{máx}}$ por ser la óptima, todavía podemos elegir x_1 y por lo tanto T_d y como consecuencia T_b . Pero T_b y x_1 no son independientes, ya que de un breve análisis del sistema se deduce que sólo tiene un grado de libertad, lo cual nos indica que únicamente podemos elegir una de las tres variables propuestas: T_b , T_d ó x_1 .

Para concluir el diseño óptimo se pueden utilizar los clásicos procesos de cálculo gráfico o numérico pero empezando por la salida (x_2) (ver Figura 19). El límite inferior del segundo reactor se plantea indefinido. Luego se propone una temperatura de entrada para el primer reactor T_b , que da un $x_1 = f(T_b)$.

Para una temperatura inicial T_b , el área bajo el trayecto $bcde$ representa el volumen total de los reactores para este caso. Para una temperatura inicial $T_b' > T_b$, dicho volumen es el área bajo el trayecto $b'c'd'e$. Para el caso representado en la Figura 19 puede apreciarse en forma cualitativa que este volumen total para la temperatura T_b'

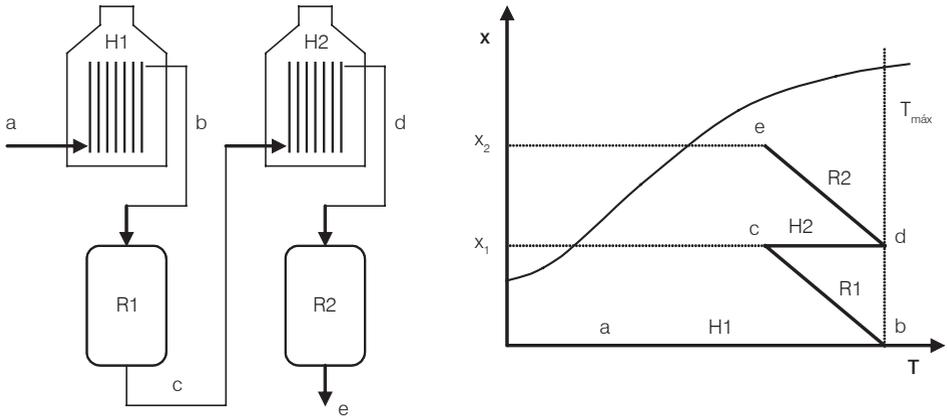


Figura 17. Reacciones endotérmicas reversibles o irreversibles.

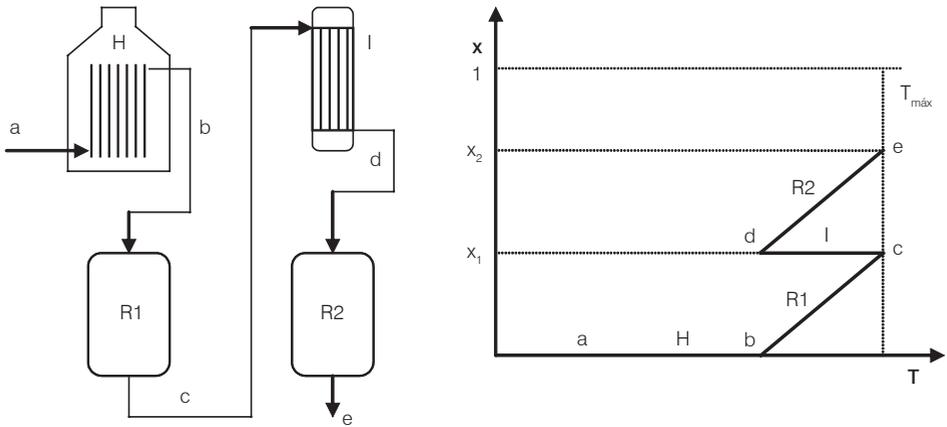


Figura 18. Reacciones exotérmicas irreversibles.

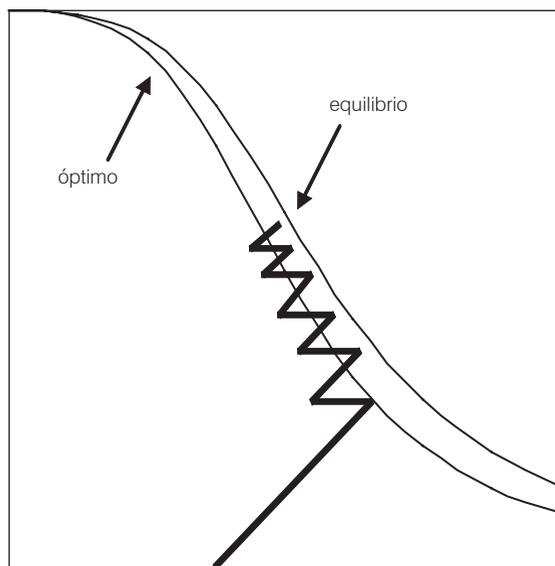


Figura 20. Reacción exotérmica reversible.

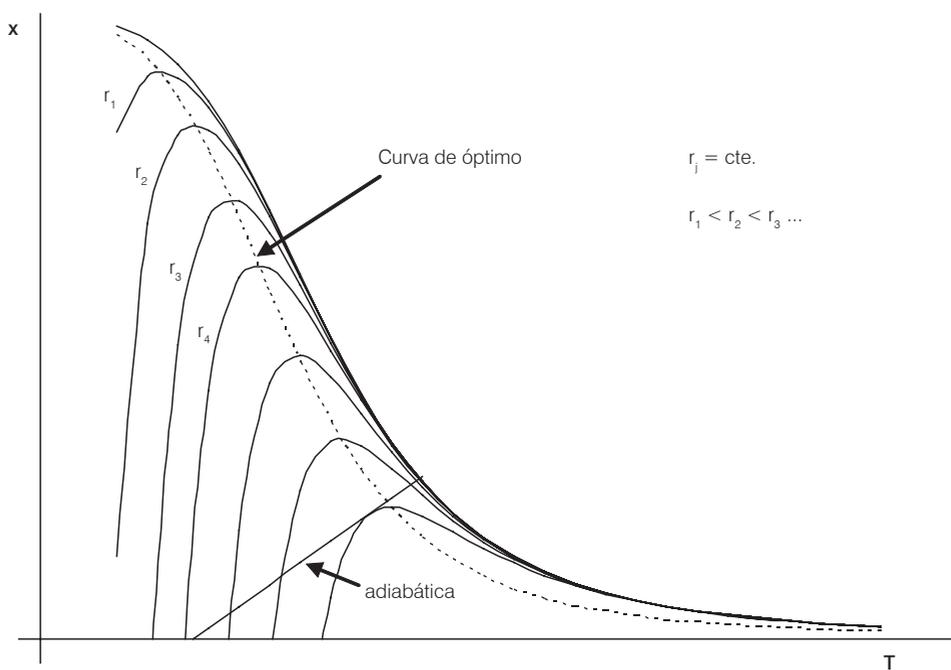


Figura 21. Velocidades de reacción constantes.

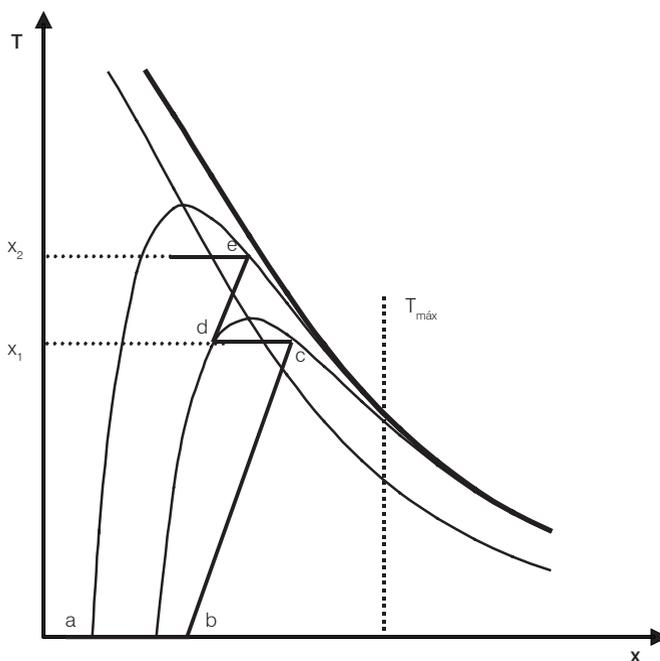


Figura 22. Reacción exotérmica reversible. Optimización de las etapas adiabáticas con refrigeración intermedia.

rápida. El problema que se plantea es dónde debe comenzarse a refrigerar. Se da por terminada esta primera etapa adiabática y queda de este modo fijado el volumen del primer reactor.

Para ejemplificar el método de diseño tomamos el caso de dos etapas adiabáticas, como se ve en la Figura 22. Si fijamos la conversión de salida, tenemos tres variables para mover. Ellas son T_b , el volumen de la primera etapa, es decir, donde fijamos el punto T_c sobre la adiabática y la eficiencia del segundo intercambiador, o sea T_d .

Si el sistema fuera más complejo (más etapas) tendríamos dos variables más por cada reactor. Aunque aparentemente complejo, el sistema puede resolverse por prueba y error con algunos criterios que tienen su justificación matemática (no desarrollada aquí). Generalmente con tres o cuatro pruebas se llega muy cerca del óptimo.

El procedimiento se discute a continuación:

- a) Se elige una T_b .
- b) Se determina el punto c (T_c). Para ello se toma como criterio avanzar por la adiabática y detenerse cuando se cumpla la siguiente condición:

$$\int_0^{x_1} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{r_j} \right)_x dx_j = 0$$

c) Desde T_c se enfría la mezcla reaccionante hasta llegar al punto d, el que deberá cumplir con la condición de que la velocidad de reacción en la entrada del segundo reactor sea igual a la de salida del primero:

$$r_j(x_1, T_c) = r_j(x_1, T_d)$$

d) Luego, para la segunda adiabática se aplica el mismo criterio, o sea:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{r_A} \right)_x dx_A = 0$$

Si el punto e nos da la conversión requerida, ya tenemos la línea de operación trazada, si no se comenzará con una nueva T_b .

Una vez alcanzado el objetivo, es decir, establecida la estrategia óptima, el diseño se reduce a los métodos ya conocidos.

El método es de gran utilidad práctica y se lo utiliza para el cálculo de reactores catalíticos de gran importancia industrial tales como los de sulfúrico, metanol, etc. Aunque la resolución del problema implica cálculos engorrosos, con el auxilio de una computadora puede realizarse fácilmente.

- Ejemplo 8:

Calcular la cantidad de catalizador necesario si, para el caso del Ejemplo 7, se utilizaran dos etapas adiabáticas optimizadas con un enfriamiento intermedio.

Solución:

Evidentemente estamos en el caso planteado en la Figura 22, y en primer lugar debe establecerse la estrategia x vs. T . A tal efecto, con los criterios de optimización establecidos se probaron varias temperaturas de entrada al primer lecho hasta encontrar que con 400°C (673 K) se alcanza la conversión deseada en dos etapas.

A continuación se explicará el procedimiento de cálculo seguido para una de las T_b probadas (en este caso elegiremos la que dio el óptimo 400°C).

La expresión de R_A (d, en el Ejemplo 7) puede escribirse:

$$R_A = E \cdot f(x) - E' \cdot \varphi(x) \quad (a)$$

Si derivamos la inversa de esta expresión se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{R_A} \right)_{x_j} = \frac{26800 E' \cdot \varphi(x) - 15500 E \cdot f(x)}{T^2 [E \cdot f(x) - E' \cdot \varphi(x)]^2} = z \quad (b)$$

y uno de los criterios adoptados para optimizar es:

$$\int_0^x z \cdot dx_j = 0 \quad (c)$$

Para aclarar el concepto, téngase claro que R_A avanza por el camino adiabático y que su derivada se realiza a $x=\text{cte}$. La resolución se hace en forma numérica. Se asignan valores a x en pequeños incrementos, lo que permite el cálculo de T por medio de la adiabática:

$$T = 673 + 238,4 x \quad (d)$$

La pendiente de la adiabática fue tomada del Capítulo 5, Ejemplo 3. Por medio de (b) puede ahora calcularse z y resolver la integral, es decir, establecer el valor de x que la anula. Así se obtuvo:

$$X_c = 0,787 \quad T_c = 860,62 K$$

que es el punto final de la adiabática del primer reactor (II en Figura c).

Gráficamente, sería sacar la pendiente del camino adiabático en la gráfica (Figura a). Luego graficar esos valores en función de x hasta que el área positiva sea igual que la negativa (Figura b). Entonces obtendremos el valor de x correspondiente al final de la etapa. El cálculo de la derivada y la integración se hicieron mediante cálculo numérico.

Con el par de valores $x_c = 0,787$ y $T_c = 860,62$ se calcula $R_A = 2,53 \cdot 10^{-7}$. Para continuar con el otro criterio de óptimo debe hacerse:

$$R_A(x_c, T_c) = R_A(x_d, T_d) = R_A(x_c, T_d) \quad (e)$$

Es decir, enfriar hasta la temperatura que dé la misma velocidad de reacción. Esto podría hacerse si tuviéramos trazada la curva a $x = 0,787 = \text{cte.}$, en la Figura 16.a. del Ejemplo 7. La curva a $R_A = 2,53 \cdot 10^{-7}$ constante se trazó en la Figura c del Ejemplo 8, e intersecta la horizontal ($x = 0,787$) a $675,93^\circ K$. La horizontal c-d (III) indica la etapa de enfriamiento. Desde el punto d se calcula una nueva etapa adiabática (IV) con el mismo procedimiento, sólo que la adiabática ahora corresponde a:

$$T = 488,31 + 238,4 x \quad (f)$$

Siendo 488,31 el valor de T correspondiente a $x = 0$ de la recta adiabática que pasa por el punto d. Como se dijo, por medio de (b) y (c) se computaron los valores de x_e y T_e que resultaron ser:

$$x_e = 0,976 \quad y \quad T_e = 721^\circ K$$

Disponiendo ahora de la estrategia x vs. T , el cálculo de la masa del catalizador es muy sencillo:

$$W = \int_0^{0,767} \frac{dx}{(R_A)_{II}} + \int_{0,767}^{0,976} \frac{dx}{(R_A)_{IV}}$$

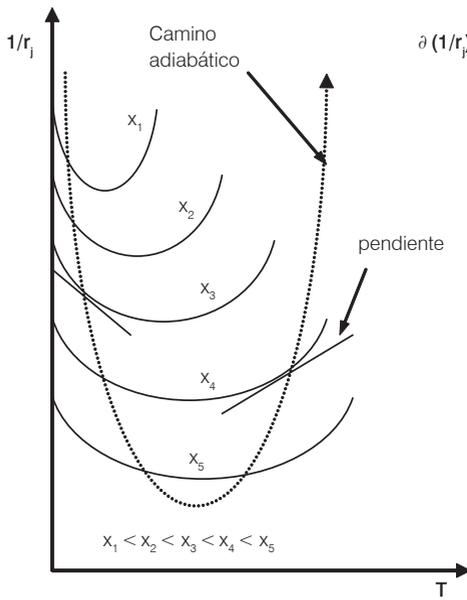


Figura a.

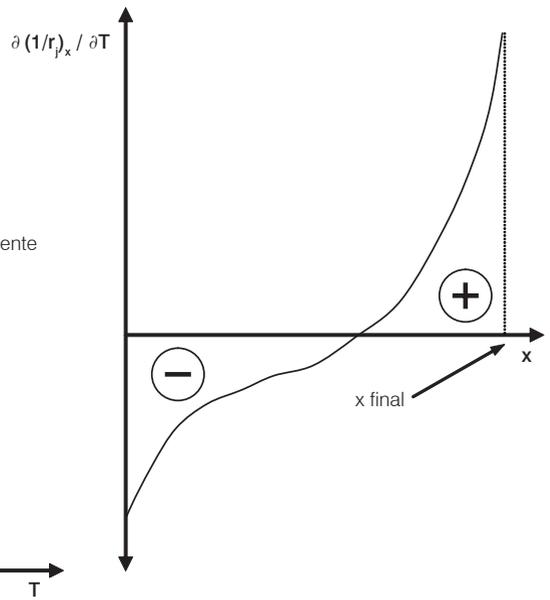


Figura b.

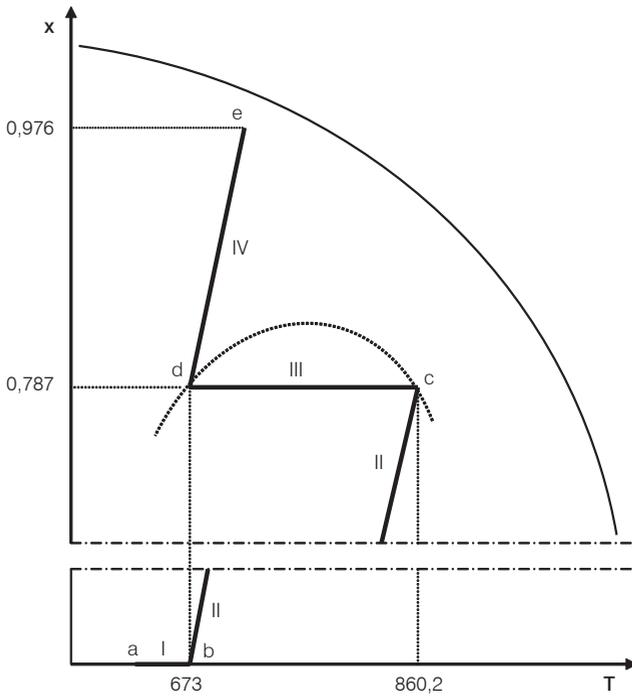


Figura c.

El cálculo es idéntico al indicado en (h) e (i) del Ejemplo 7, y recordemos que x y T están ligados por (d) para $(R_A)_{II}$ y por (f) para $(R_A)_{IV}$. La masa de catalizador calculada por la primera etapa dio 3401 kg. y para la segunda 8483 kg.

Las etapas I y III requieren cálculos de intercambiadores de calor donde no se produce reacción química.

Nomenclatura. Capítulo 6

A	Factor preexponencial
C	Concentración molar
C _p	Capacidad calorífica molar a presión constante
C _{p,v}	Capacidad calorífica volumétrica a presión constante
E	Energía de activación
F	Caudal molar
F _v	Caudal volumétrico
ΔH	Calor de reacción
k	Constante cinética específica de velocidad de reacción
K	Constante de equilibrio
M	Peso molecular
n	Número de tubos
N	Número de tanques
p	Presión parcial
P	Presión total
Q	Energía térmica intercambiada
r	Velocidad de reacción por unidad de volumen
R	Velocidad de reacción por unidad de masa
R	Constante de los gases
T	Temperatura de la mezcla reaccionante
V	Volumen de reactor
W	Masa de catalizador
x	Conversión
y	Fracción molar
z	Coordenada axial
α, β...	Fracción del caudal de alimentación
v	Coefficiente estequiométrico
θ _R	Tiempo de residencia

Subíndices

0	Entrada al reactor
A, B...	Especies químicas definidas
e	Condición de equilibrio
j	Especie química genérica
máx	Condición de máximo
n	Subíndice posicional genérico en sistemas de tanques en serie
N	Número total de tanques en sistemas de tanques en serie
opt	Condición de óptimo

Capítulo 7

Obtención e interpretación de datos cinéticos

1. Introducción

Como ha sido señalado, la ley o expresión cinética de una dada reacción no puede ser predicha por su estequiometría sino que debe ser determinada experimentalmente. La información experimental consiste en un conjunto de valores de concentraciones de reactivos y productos a distintos tiempos de reacción (cuando se utiliza un reactor discontinuo) o a distintos tiempos de residencia (cuando el reactor es continuo). En los casos en que (como se verá luego) se utilicen reactores diferenciales, los datos experimentales permitirán obtener directamente los valores de velocidad de reacción para distintas concentraciones de las especies involucradas.

2. Obtención de parámetros cinéticos

Para la obtención experimental de datos cinéticos se utilizan distintos tipos de reactores del tipo de los descritos en los capítulos precedentes. De acuerdo con la modalidad operativa, los mismos se pueden clasificar en integrales y diferenciales.

2.1. Reactores integrales

El reactor integral es aquel en el que la velocidad de reacción varía debido a diferencias en la temperatura, presión y/o composición dentro del reactor, en función del tiempo (reactores cerrados o discontinuos) o de la posición (reactores abiertos o continuos).

Por lo tanto, con estos reactores se obtiene un valor integrado o promedio de la velocidad de reacción, y solamente en forma indirecta, por derivación numérica o gráfica de los datos relevados, se pueden obtener valores de la velocidad de reacción. Es extremadamente importante que la reacción sea llevada a cabo a una temperatura uniforme y conocida a los efectos de no complicar, perturbar o falsear la inter-

pretación de los datos. Esto no es fácil de lograr en el caso de reacciones fuertemente exo o endotérmicas. En la práctica, los efectos térmicos pueden ser minimizados mediante la utilización de distintos dispositivos o métodos de trabajo que permiten lograr una pseudoisotermicidad aceptable, la cual se acercará tanto a las condiciones de isotermita ideal como lo permita el sistema.

De los distintos tipos de reactores isotérmicos ideales analizados en los capítulos precedentes, el tubular continuo y el tanque agitado discontinuo responden a las condiciones definidas anteriormente para un reactor integral.

En los reactores *discontinuos*, una vez efectuada la carga de los reactivos y mantenida la temperatura constante, los cambios de concentración son seguidos por análisis directo de una o más especies químicas. El análisis puede ser continuo si está basado en alguna propiedad física (que sea función de la composición) o hacerse sobre muestras tomadas periódicamente. En este último caso, la operación de extracción de muestras no debe afectar sustancialmente a la mezcla reaccionante, y en la muestra recogida la reacción debe ser detenida (“apagada”), ya sea por enfriamiento o dilución rápidos o eliminación de un reactivo para estabilizarla antes de proceder a su análisis. De estas experiencias usualmente se obtienen conjuntos de valores de concentraciones de una o más especies a distintos tiempos de reacción.

En los reactores *tubulares continuos*, los reactivos fluyen continuamente a través del recipiente de reacción (con flujo en pistón), siempre mantenidos a una temperatura a lo largo del reactor lo más uniforme posible. Como los datos requeridos para la interpretación cinética son *concentraciones* para diferentes *tiempos de residencia*, éstos pueden ser obtenidos por análisis de las corrientes de entrada y salida del reactor operándolo en distintas condiciones de flujo (caudales de alimentación).

2.2. Reactores diferenciales

Reactor diferencial es aquel en el que la velocidad de reacción es o se supone igual en todos sus puntos debido a que las concentraciones y temperatura son las mismas en todo el reactor o su variación es tan pequeña que puede considerarse el valor medio como el existente en cualquier punto.

Estas condiciones se dan en un sistema continuo como el reactor tanque, donde –debido a las características propias de la mezcla perfecta– las propiedades intensivas dentro del reactor son independientes de la posición espacial y no varían en el tiempo por la condición de operación continua en estado estacionario.

También es factible dichas condiciones en forma aproximada si se opera un reactor tubular de modo que la conversión sea pequeña. Así los cambios de concentración no son significativos y puede operarse en forma prácticamente isotérmica.

La velocidad de reacción puede obtenerse en los reactores diferenciales en forma directa, sin recurrir a métodos numéricos o gráficos de diferenciación.

3. Interpretación de datos cinéticos

A continuación se desarrollarán algunos de los métodos generalmente empleados para determinar los parámetros cinéticos en el caso de sistemas reaccionantes simples.

3.1. Método integral

Consiste en suponer distintas leyes de velocidad, reemplazarlas en la ecuación diferencial de balance de masa correspondiente al tipo de reactor experimental utilizado e integrar dicha ecuación. Aquí se comparan las diferentes expresiones integradas con los datos experimentales obtenidos para determinar estadísticamente cuál de ellos se ajusta más satisfactoriamente a dichos datos. Esto se hace con métodos numéricos o gráficos. Puede, por ejemplo calcularse para cada punto el valor de k correspondiente a una dada expresión cinética. Si la expresión cinética de partida es correcta, los valores obtenidos serán aproximadamente iguales (dentro de los errores asociados a las medidas experimentales) para todos los puntos correspondientes a una misma temperatura.

En forma gráfica, el procedimiento puede consistir en una representación de los datos con el uso de coordenadas adecuadas para obtener formas lineales (rectas) y determinar fácilmente el ajuste o no de las expresiones cinéticas propuestas.

Con la repetición de estos procedimientos para datos obtenidos a diferentes temperaturas, puede determinarse posteriormente la ley de variación de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura de acuerdo con el modelo de Arrhenius (energías de activación y factores preexponenciales).

3.2. Método diferencial

En este método se analizan los valores de velocidad de reacción (obtenidos directamente de los datos experimentales) para diferentes condiciones de concentración. De las ecuaciones diferenciales de balance de masa para los distintos reactores isotérmicos ideales se obtienen las siguientes relaciones:

$$\text{Tanque continuo: } r_j = \frac{x_j}{V/F_{j0}} \quad (1)$$

$$\text{Tubular: } r_j = \frac{dx_j}{dV/F_{j0}} \quad (2)$$

$$\text{Tanque discontinuo: } r_j = \frac{n_{j0} \cdot dx_j}{V \cdot d\theta} \quad (3)$$

Las conversiones pueden calcularse a partir de los datos de concentración mediante un correcto balance de masa.

Si el reactor experimental es un *tanque continuo*, de la ecuación (1) se obtiene *directamente* el valor de la velocidad de reacción, ya que dicho reactor corresponde propiamente a la clase diferencial. La velocidad de reacción también se obtiene directamente si se trata de un reactor tubular y el salto de conversión o concentración es bajo, pues la ecuación (2) puede tomarse en forma incremental sin cometer errores significativos:

$$r_j = \frac{x_j}{V / F_{j0}} \cong \frac{\Delta x_j}{\Delta V / F_{j0}} \quad (4)$$

y en este caso la velocidad de reacción calculada será tanto más correcta cuanto más pequeño sea el salto de conversión, es decir, cuando el reactor se aproxime más a las características del tipo diferencial.

Cuando se utilizan experimentalmente reactores que responden a las características del *tipo integral*, ya no es posible obtener valores de la velocidad de reacción en forma directa, sino solamente por derivación numérica o gráfica de los datos normales que se obtienen en dichos reactores. Por ejemplo, para un reactor tubular, la velocidad de reacción referida a la especie j y a niveles de concentración correspondientes a una dada x_j será el valor de la tangente a la curva x_j vs. V/F_{j0} determinado al respectivo nivel de x_j .

Con reactores tanque discontinuos, la velocidad de reacción, según la ecuación (3), está dada por el valor que toma la tangente a la curva x_j vs. tiempo multiplicada por la relación η_{j0}/V . Si la reacción se produce a volumen constante, dicha relación es C_{j0} (concentración inicial de la especie j).

Una vez en posesión de un conjunto de valores de velocidad de reacción y de las concentraciones o conversiones correspondientes se pasa a la etapa de análisis de dichos datos, la cual se hace por métodos numéricos o gráficos.

Un posible método numérico consiste en calcular para cada punto el valor de k correspondiente a *una dada expresión cinética*. Si esta ley cinética es correcta, los valores de k obtenidos serán aproximadamente iguales (dentro de los errores experimentales).

Un método gráfico es efectuar una representación de los datos usando como coordenadas cantidades definidas de modo que la representación sea rectilínea, tal como se mencionó.

4. Ejercicios

- Ejemplo 1:

La reacción en fase líquida entre la trimetilamina y el bromuro de n-propilo fue estudiada mediante la sumersión tubos cerrados que contenían los reactivos en un baño termostático mantenido a 139,4 °C, obteniéndose los siguientes resultados:

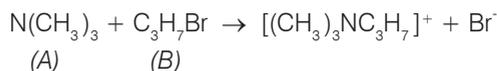
Determinación	Tiempo (θ) [min]	Conversión de trimetilamina (x_A)
1	13	0,112
2	34	0,257
3	59	0,367
4	120	0,552

La solución inicial contenía bromuro de n-propilo y trimetilamina disueltos en benceno, y las concentraciones iniciales de ambos reactivos eran $C_{A0} = C_{B0} = 0,1$ M. Al cabo de cada uno de los tiempos que figuran en la tabla, se extraía uno de los tubos sellados, se lo enfriaba rápidamente para detener la reacción y se procedía al análisis químico de su contenido, determinándose la concentración del bromuro de propilo por titulación de Br^- , puesto que el producto es una sal de amonio cuaternaria totalmente ionizada.

Determine los valores de las constantes cinéticas para leyes cinéticas de primer y segundo orden suponiendo irreversible la reacción en el rango experimental utilizado con los métodos integral y diferencial. Compare los resultados.

Solución

La reacción es:



Dada la baja concentración de reactivos y por ser la temperatura constante, puede suponerse que la densidad (y por lo tanto el volumen de la masa reaccionante) permanece constante sin cometer errores significativos.

Las ecuaciones de velocidad de reacción referidas a la especie A (trimetilamina) que deberán verificarse son:

$$r_A = k_1 \cdot C_A \quad (\text{primer orden respecto de A})$$

$$r_A = k_2 \cdot C_A \cdot C_B \quad (\text{segundo orden})$$

El balance de masa para un reactor tanque discontinuo, a densidad constante, puede escribirse como:

$$r_A = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{d\theta} \quad (\text{a})$$

Si se introduce la ecuación de velocidad de primer orden:

$$C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{d\theta} = k_1 \cdot C_A = k_1 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad \therefore \quad \frac{dx_A}{(1 - x_A)} = k_1 \cdot d\theta \quad (b)$$

Mientras que si se supone válida la expresión cinética de segundo orden resulta:

$$C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{d\theta} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B = k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2$$

puesto que la mezcla inicial es estequiométrica. Por lo tanto:

$$\frac{dx_A}{(1 - x_A)^2} = k_2 \cdot C_{A0} \cdot d\theta \quad (c)$$

Así, (a) y (c) son las ecuaciones que deben verificarse.

Método integral

Si integramos (b) tenemos:

$$-2,303 \cdot \log(1 - x_A) = k_1 \cdot \theta \quad (d)$$

mientras que la integración de (c) da:

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = k_2 \cdot C_{A0} \cdot \theta \quad (e)$$

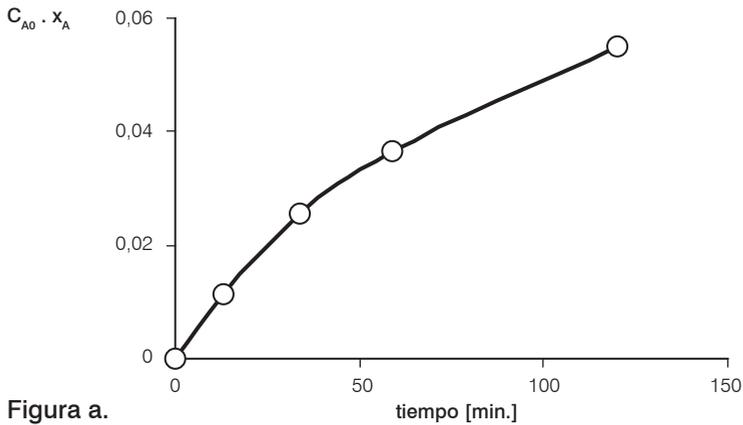
Los valores de k_1 y k_2 obtenidos para cada punto se presentan en la Tabla I. Los valores de k_1 muestran una tendencia definida (decreciente) con el tiempo, lo que evidencia que la ecuación de primer orden no es satisfactoria. Los valores de k_2 tienen una cierta dispersión pero no muestran una tendencia definida. La ecuación de segundo orden es más adecuada, pudiéndose adjudicar la dispersión de valores a los errores experimentales.

Método diferencial

Para aplicar este método se necesita conocer los valores de las velocidades de reacción r_A . Para ello se efectúa la representación gráfica (Figura a) $C_{A0} \cdot x_A$ vs. θ (ecuación a), y a partir de dicha representación se obtiene el valor de r_A por derivación gráfica, según lo visto anteriormente.

Tabla I.

Tiempo (θ) [min]	Conversión (x_A)	k_1 [min^{-1}]	k_2 [L/mol . min]
13	0,112	$9,14 \cdot 10^{-3}$	0,097
34	0,257	$8,74 \cdot 10^{-3}$	0,102
59	0,367	$7,75 \cdot 10^{-3}$	0,098
120	0,552	$6,69 \cdot 10^{-3}$	0,103



Los valores de r_A así obtenidos se muestran en la segunda columna de la Tabla II para distintos valores de conversión.

Tabla II.

x_A	r_A [mol/L . min]	$\log . r_A$	$C_{A0} . (1 - x_A)$	$\log . [C_{A0} . (1 - x_A)]$
0	$10,00 \cdot 10^{-4}$	-3,00000	0,10	-1,00000
0,1	$8,28 \cdot 10^{-4}$	-3,08197	0,09	-1,04576
0,2	$6,84 \cdot 10^{-4}$	-3,16494	0,08	-1,09691
0,3	$4,74 \cdot 10^{-4}$	-3,32422	0,07	-1,15490
0,4	$3,83 \cdot 10^{-4}$	-3,41567	0,06	-1,22185
0,5	$2,70 \cdot 10^{-4}$	-3,56864	0,05	-1,30103

La ecuación de velocidad para primer orden respecto del reactivo A en función de la conversión es:

$$r_A = k_1 \cdot C_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad (f)$$

y para segundo orden (carga estequiométrica):

$$r_A = k_2 \cdot C_{A0}^2 \cdot (1 - x_A)^2 \quad (g)$$

Para efectuar una verificación del orden por el método gráfico se llevan las ecuaciones (f) y (g) a una forma lineal tomando logaritmos:

$$\log r_A = \log k_1 + \log [C_{A0} \cdot (1 - x_A)] \quad (h)$$

$$\log r_A = \log k_2 + 2 \cdot \log [C_{A0} \cdot (1 - x_A)] \quad (i)$$

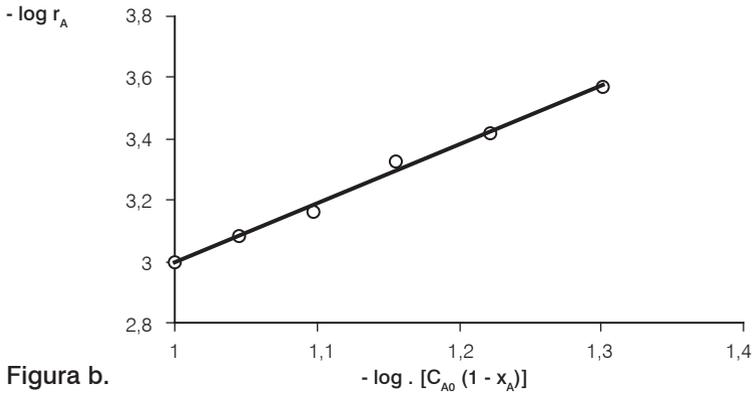
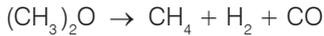


Figura b.

La representación de $\log r_A$ vs. $\log [C_{A0} \cdot (1 - x_A)]$, ya tabulados anteriormente se ve en la Figura b. Del gráfico se obtiene que el valor de la pendiente es aproximadamente 2, lo que confirma la ecuación (i) y por lo tanto la expresión cinética adecuada es la de segundo orden.

- Ejemplo 2:

El dimetil éter se descompone en fase gaseosa de acuerdo con la siguiente ecuación estequiométrica:



Con el objeto de determinar la expresión cinética que gobierna esta descomposición, se llevó a cabo una experiencia en un reactor tanque discontinuo a volumen constante y el avance de la reacción se siguió con la medición de la evolución de la presión total del sistema cerrado. La experiencia se realizó isotérmicamente a 497 °C y el éter se cargó puro a 250 mm Hg. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tiempo [s]	450	900	1400	3700
Presión [mm Hg]	327	391	450	624

Determine el orden de reacción por el método diferencial y calcule el valor de la constante específica por el método integral. La reacción es irreversible.

Solución:

Si se realiza un balance másico y se aplica la ley de los gases ideales, puede encontrarse fácilmente la relación entre la presión total (P) y la conversión de éter (x_E):

$$\frac{P - P_0}{2 \cdot P_0} = x_E \quad (a)$$

Para un reactor tanque discontinuo a volumen constante, la velocidad de descomposición del éter puede escribirse como:

$$r_E = C_{EO} \cdot \frac{dx_E}{d\theta} \quad (b) \quad C_{EO} = \frac{P_0}{R \cdot T} \quad (c)$$

Para obtener datos de velocidad debe trazarse la curva $C_{EO} \cdot x_E$ en función de θ y obtener la derivada gráficamente. Para ello se calculan los valores de $C_{EO} \cdot x_E$ utilizando las ecuaciones (a) y (c). Los resultados se muestran en la Tabla I.

Tabla I.

θ [s]	x_E	$C_{EO} \cdot x_E \cdot 10^3$ [mol/L]
450	0,154	0,795
900	0,282	1,456
1400	0,401	2,071
3700	0,748	3,861

Con estos valores se traza la curva que se muestra en la Figura a. La velocidad de descomposición del éter puede expresarse, en forma genérica:

$$r_E = k \cdot [C_{EO} \cdot (1 - x_E)]^n \quad (d)$$

donde n es el orden que se quiere determinar. Tomando logaritmos:

$$\log r_E = \log k + n \cdot \log [C_{EO} \cdot (1 - x_E)] \quad (e)$$

De la Figura a se obtienen los valores de r_E en forma geométrica para distintos valores de $C_{EO} \cdot x_E$. Los mismos se muestran en la Tabla II, donde asimismo se presentan los valores necesarios para representar la ecuación (e). Dicha representación se espone en la Figura b, y puede observarse que el orden (pendiente) es aproximadamente igual a 1.

Cálculo de k por el método integral

Sabiendo ahora que la cinética es de primer orden:

$$r_E = k \cdot C_{EO} \cdot (1 - x_E) \quad (f)$$

se introduce dicha ley en el balance de masa para el reactor discontinuo y se integra,

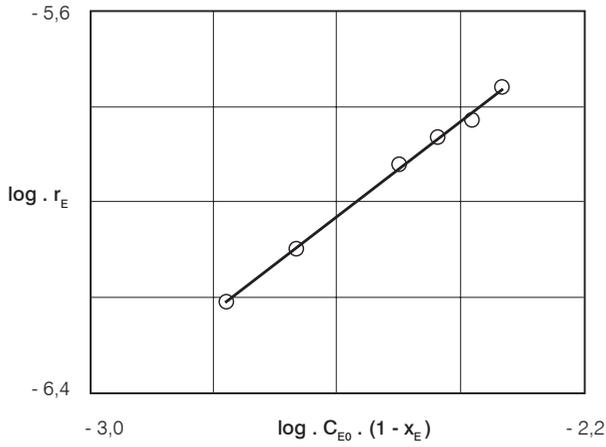
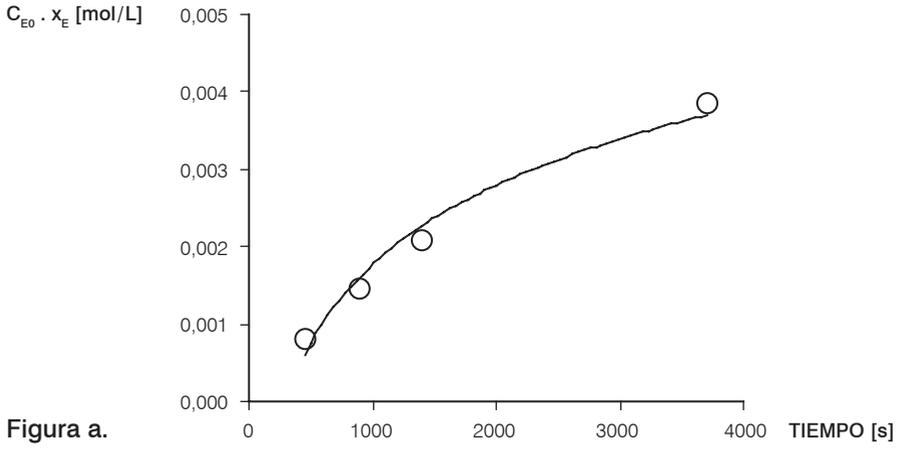


Tabla II.

$C_{E0} \cdot x_E \cdot 10^3$ [mol/L]	$r_E \cdot 10^6$ [mol/L.s]	$C_{E0} (1 - x_E) 10^3$ [mol/L]	$\log . r_E$	$\log . C_{E0} (1 - x_E)$
0,5	1,74	4,663	-5,751	-2,331
1,0	1,49	4,163	-5,827	-2,381
1,5	1,37	3,663	-5,863	-2,436
2,0	1,20	3,163	-5,921	-2,500
3,0	0,80	2,163	-6,097	-2,665
3,5	0,62	1,663	-6,208	-2,779

obteniéndose:

$$-2,3 \cdot \log \cdot (1 - x_E) = k \cdot \theta \quad (g)$$

Entonces, es posible calcular los valores de k para cada tiempo, como se muestra a continuación:

θ [s]	x_E	$\log(1 - x_E)$	$k \cdot 10^4$ [s ⁻¹]
450	0,154	-0,0726	3,771
900	0,282	-0,1439	3,677
1400	0,401	-0,2226	3,657
3700	0,748	-0,5986	3,721

Como se ve, el valor de k permanece aproximadamente constante, lo que confirma la ley de primer orden, y se obtiene un valor de la constante cinética promedio

$$k_{prom} = 3,726 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$$

- Ejemplo 3:

Se ha estudiado la reacción en fase gaseosa entre la acroleína (A) y el 1-3 butadieno (B) para obtener el 1-2-3-6 tetrahidrobenzaldehído (C). La reacción es irreversible y el estudio cinético se realizó en un reactor tubular a una presión constante de 20 atm. La alimentación consistía en una mezcla equimolar de A y B. Las experiencias se realizaron a tres temperaturas distintas y la información recogida se muestra seguidamente:

250 °C		300 °C		350 °C	
V/F _{A0} [L · s/mol]	X _A	V/F _{A0} [L · s/mol]	X _A	V/F _{A0} [L · s/mol]	X _A
64	0,03	31	0,06	12	0,08
129	0,06	62	0,12	18	0,12
176	0,08	103	0,19	58	0,32
240	0,11	137	0,24	87	0,45
341	0,15	189	0,32	142	0,60

Determine el orden de reacción aplicando el método integral y asimismo la energía de activación y el factor preexponencial.

Solución:

Supondremos en primer lugar que la cinética está de acuerdo con la estequiometría, con lo que:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Como la alimentación es equimolar, el balance de masa correspondiente nos conduce a:

$$C_A = C_B = \frac{(1 - x_A)}{(2 - x_A)} \frac{P}{R \cdot T}$$

Si reemplazamos el valor explícito de r_A en la ecuación integrada del reactor tubular resulta:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \left(\frac{RT}{P} \right)^2 \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{(2 - x_A)^2}{(1 - x_A)^2} dx_A$$

cuya expresión integrada entre los límites correspondientes es:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \left(\frac{RT}{P} \right)^2 \frac{1}{k} \left[-2 \ln(1 - x_A) + \frac{(2x_A - x_A^2)}{(1 - x_A)} \right]$$

y que permite calcular los valores de k para cada punto experimental, obteniéndose los siguientes valores:

250 °C		300 °C		350 °C	
X_A	$k \cdot 10^3$ [L . s/mol]	X_A	$k \cdot 10^2$ [L . s/mol]	X_A	$k \cdot 10$ [L . s/mol]
0,03	8,740	0,06	4,408	0,08	1,813
0,06	8,828	0,12	4,555	0,12	1,855
0,08	8,712	0,19	4,530	0,32	1,756
0,11	8,935	0,24	4,448	0,45	1,847
0,15	8,781	0,32	4,559	0,60	1,806

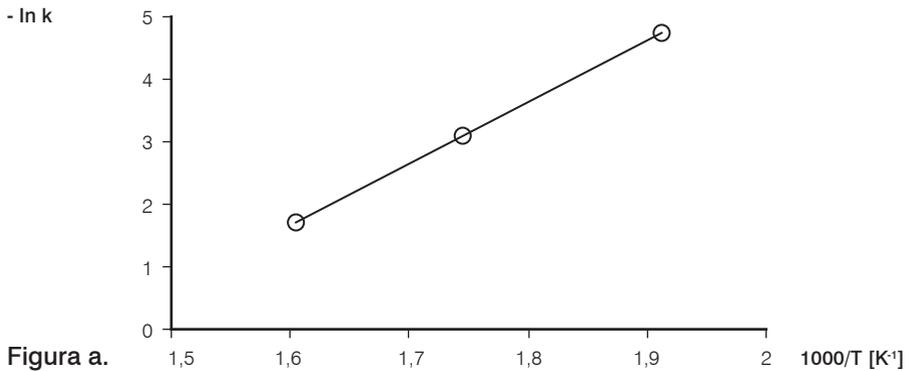
Los valores de k obtenidos para cada temperatura son razonablemente constantes, y se confirma así la ley cinética de segundo orden supuesta. Si promediamos los valores de k , se obtienen para cada temperatura:

$$[k_{prom}] 250 \text{ °C} = 8,799 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$[k_{prom}] 300 \text{ °C} = 4,500 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$[k_{prom}] 350 \text{ °C} = 1,815 \cdot 10^{-1} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

Con estos valores de las constantes puede construirse la gráfica de Arrhenius (Figura a), que permite el cálculo de la energía de activación:



De la pendiente de la gráfica se obtiene un valor de la energía de activación

$$E = 19500 \text{ cal/mol}$$

El valor del factor preexponencial se puede calcular si se reemplaza el valor de E en la expresión de cualquiera de las constantes cinéticas. Haciéndolo para todas y promediando se obtiene un valor:

$$A = 1,25 \cdot 10^6 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

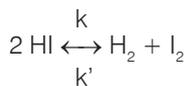
Con lo cual la expresión cinética adecuada queda finalmente expresada como:

$$r_A = 1,25 \cdot 10^6 \cdot e^{-19500/RT} \cdot C_A \cdot C_B$$

en las unidades correspondientes.

- Ejemplo 4:

La descomposición en fase gaseosa del HI es una reacción reversible de segundo orden en ambas direcciones:



En un estudio cinético de laboratorio se alimentó un reactor tubular con HI puro a 550 °C y 10 atm. Los resultados obtenidos son:

$(V/F_{HI^0}) \cdot 10^5 \text{ [L.s/mol]}$	2,039	4,691	8,529	11,381	15,735
x_{HI}	0,10	0,20	0,30	0,35	0,40

Demuestre que estos datos concuerdan con el modelo cinético propuesto y estime los valores de k y k' aplicando el método diferencial.

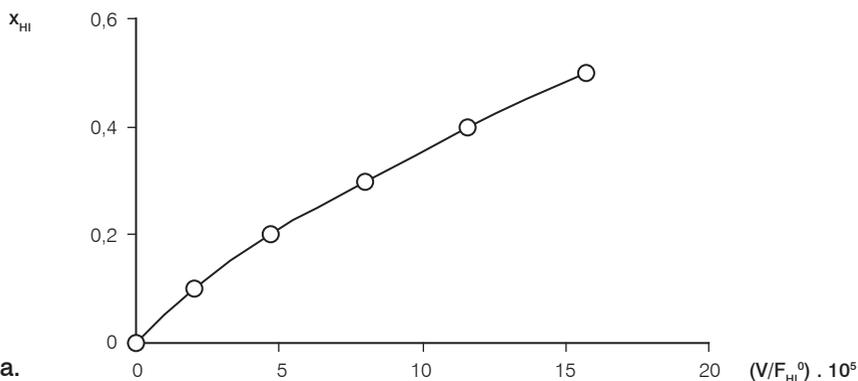


Figura a.

Solución:

Como se va a aplicar el método diferencial, es necesario conocer los valores de la velocidad de reacción a distintos niveles de conversión. Esto puede lograrse por derivación gráfica de la representación gráfica x_{HI} vs. V/F_{HI}^0 (Figura a).

Los valores de velocidad obtenidos pueden verse en la segunda columna de la tabla siguiente.

x_{HI}	$r_{HI} \cdot 10^7$ [mol/L.s]	$[x_{HI} / 2 (1 - x_{HI})]^2 \cdot 10^3$	$r_{HI} / [C_{HI}^0 (1 - x_{HI})]^2 \cdot 10^5$
0,10	4,40	3,09	2,473
0,20	3,29	15,63	2,341
0,30	2,10	45,92	1,951
0,35	1,52	72,49	1,640
0,40	0,88	111,11	1,113

La expresión de velocidad propuesta es:

$$r_{HI} = k \cdot C_{HI}^2 - k' \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

Si se expresa esta ecuación en función de la conversión de HI solamente, y linealizando, se obtiene:

$$\left[\frac{x_{HI}}{2(1-x_{HI})} \right]^2 = \frac{k}{k'} - \frac{1}{k'} \frac{r_{HI}}{[C_{HI}^0 (1-x_{HI})]^2}$$

En la Figura b se ve la correspondiente representación gráfica de la expresión linealizada, que confirma la expresión cinética propuesta puesto que los puntos están aproximadamente sobre una misma recta.

Al mismo tiempo, pueden obtenerse de la pendiente ($1/k'$) y de la ordenada al origen (k/k') los valores de las constantes, que resultan ser:

$$k = 0,252 \cdot 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$k' = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

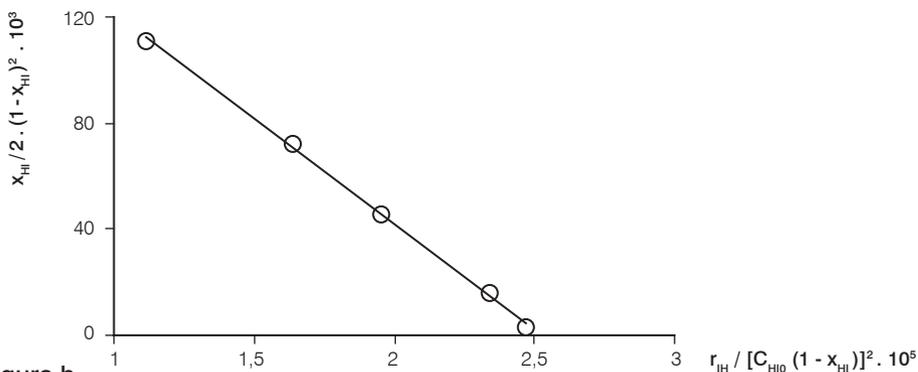
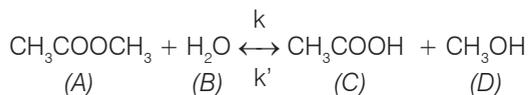


Figura b.

- Ejemplo 5:

En un reactor tanque continuo de laboratorio de 2 L de capacidad se llevó a cabo la hidrólisis de acetato de metilo (catalizada por la presencia de H^+):



Como alimentación se utilizó una solución acuosa que contenía 8,5 mol/L de acetato de metilo y 17 mol/L de agua. Dicha solución estaba acidificada con ácido clorhídrico a un nivel constante de H^+ a la entrada del reactor, siendo despreciable el aporte volumétrico de su adición.

La densidad puede considerarse constante. Operando el reactor a 25 °C y a distintos caudales de alimentación, se obtuvieron los siguientes resultados:

F_{v0} [mL/min]	41,9	15,8	6,5	3,7	1,4
C_A [mol/L]	7,65	6,80	5,95	5,52	5,10

En esta tabla, C_A es la concentración de acetato de metilo a la salida del reactor. Estime el valor de k , k' y la conversión de equilibrio.

Solución:

De acuerdo con el balance de masa del reactor tanque continuo:

$$r_A = \frac{F_{v0}}{V} (C_{A0} - C_A)$$

El cálculo de r_A es directo. Los valores se dan en la tabla más abajo (segunda columna). Considerando que la reacción sigue una ley de segundo orden:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B - k' \cdot C_C \cdot C_D = k \cdot C_A \cdot [C_B - (C_{A0} - C_A)] - k' \cdot (C_{A0} - C_A)^2$$

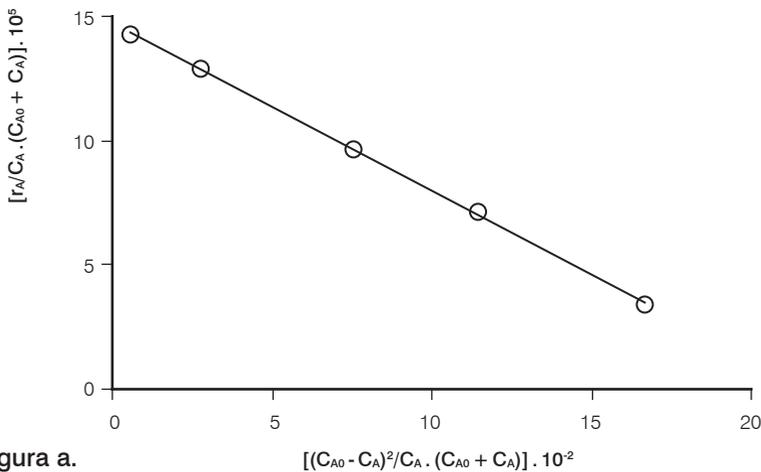
Teniendo en cuenta que para este caso particular $C_{B0} = 2 C_{A0}$ y linealizando resulta:

$$\frac{r_A}{C_A (C_{A0} + C_A)} = k - k' \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{C_A (C_{A0} + C_A)}$$

Tabla I.

C_A [mol/L.s]	$r_A \cdot 10^2$ [mol/L.min]	$[(C_{A0} - C_A)^2 / C_A \cdot (C_{A0} + C_A)] \cdot 10^{-2}$	$[r_A / C_A \cdot (C_{A0} + C_A)] \cdot 10^5$
7,65	1,781	0,5776	14,239
6,80	1,343	2,7778	12,908
5,95	0,829	7,5630	9,642
5,52	0,551	11,4748	7,120
5,10	0,238	16,6667	3,431

En las columnas tercera y cuarta de la tabla se muestran los valores calculados de las ordenadas y abscisas que se grafican en la figura.



De la representación gráfica pueden determinarse los siguientes valores:

$$\text{Ordenada al origen} = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{min} = k$$

$$\text{Pendiente} = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{min} = k'$$

Con estos valores puede calcularse la constante de equilibrio ($K_e = k/k'$) y teniendo en cuenta que:

$$K = \frac{C_{Ce} \cdot C_{De}}{C_{Ae} \cdot C_{Be}} = \frac{(C_{A0} - C_{Ae})^2}{C_{Ae} \cdot (C_{Ae} + C_A)}$$

$$\text{y que: } C_{Ae} = C_{A0} (1 - x_{Ae})$$

la conversión de equilibrio resulta ser $x_{Ae} = 0,44$.

Nomenclatura. Capítulo 7

A	Factor preexponencial
C	Concentración molar
E	Energía de activación
F	Caudal molar
F _v	Caudal volumétrico
k	Constante específica de velocidad de reacción
K	Constante de equilibrio
M	Peso molecular
n	Número de moles
n	Orden de reacción
P	Presión
p	Presión parcial
r	Velocidad de reacción
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
V	Volumen
x	Conversión
ν	Coefficiente estequiométrico
θ	Tiempo

Subíndices

0	Inicial/entrada de reactores continuos
A, B ...	Especies químicas definidas
e	Equilibrio
j	Especie química genérica

Capítulo 8

Flujo no ideal

1. Introducción

Los diseños de los reactores tratados anteriormente, reactor tubular y reactor tanque perfectamente agitado fueron realizados bajo los postulados de flujo pistón y mezcla perfecta, respectivamente.

Desafortunadamente, el comportamiento del flujo en reactores reales no se ajusta exactamente a aquellos postulados para los reactores ideales.

Sin embargo, en algunos casos las conversiones que se alcanzan en un reactor real se aproximan bastante a aquellas predichas sobre la base de modelos ideales y por lo tanto se pueden usar las ecuaciones de diseño de estos reactores con error despreciable. Otras veces se notan diferencias importantes entre los resultados observados y los predichos.

Así, por ejemplo, en un reactor tanque continuo agitado se pueden presentar las siguientes clases de desviaciones:

a) Una zona muerta donde prácticamente no hay intercambio de materia con las regiones bien mezcladas. En consecuencia, el material de esta zona tendrá un tiempo de residencia muy grande.

b) Un cortocircuito, o sea que una parte del fluido entra y sale inmediatamente y por lo tanto tiene un tiempo de residencia muy chico o despreciable.

Por otro lado, en un reactor tubular la desviación del modelo ideal puede deberse a que existe un grado de mezcla en la dirección axial que hace perder el comportamiento del flujo pistón y da lugar a que no todo el fluido permanezca el mismo tiempo de residencia en el reactor.

Además, en un reactor relleno con partículas de catalizador puede haber secciones que ofrecen menor resistencia que otras al flujo del fluido y como resultado una parte

importante del fluido seguirá ese camino preferencial. Consecuentemente, las moléculas que siguen ese camino no permanecerán en el reactor el mismo tiempo que aquellas que fluyen por regiones de mayor resistencia al flujo. Hay, por ende, una distribución de tiempos en que las moléculas están en contacto con el catalizador dentro del reactor.

En los reactores reales la existencia de desviaciones a los flujos ideales representa modificaciones en el comportamiento del reactor predicho por los modelos ideales y también una pérdida de conversión obtenida.

En este tema se hará un análisis cualitativo y cuantitativo del efecto de las desviaciones de flujo ideal en la performance del reactor.

Se tratará de hallar la magnitud de esas desviaciones en ambos tipos de reactores, en tanto que se verá cuándo estos efectos se pueden despreciar y cuándo deben ser tratados por técnicas que luego expondremos.

Para ello es necesario desarrollar métodos aproximados para determinar el tipo de flujo no ideal o real sobre la base de datos obtenidos en forma experimental.

Dado que la conversión final obtenida en un reactor arbitrario será el promedio de la alcanzada en los distintos elementos de volumen que constituyen la corriente de salida, los cuales quizás hayan permanecido distintos tiempos dentro del reactor, es imprescindible conocer la distribución de tiempos de residencia de los distintos elementos de volumen. Esta información puede ser determinada relativamente fácil y directamente por un método experimental ampliamente usado basado en el análisis de *estímulo-respuesta*. El método consiste en perturbar el sistema por medio de una señal (tipo pulso, escalón u otra) y obtener la respuesta a esa perturbación, particularmente introducir una señal en la alimentación al reactor y determinar la respuesta en el efluente.

2. Función de distribución de tiempos de residencia

Supongamos que tenemos un reactor o recipiente a través del cual está pasando un fluido con un caudal volumétrico constante, como se indica en la Figura 1.

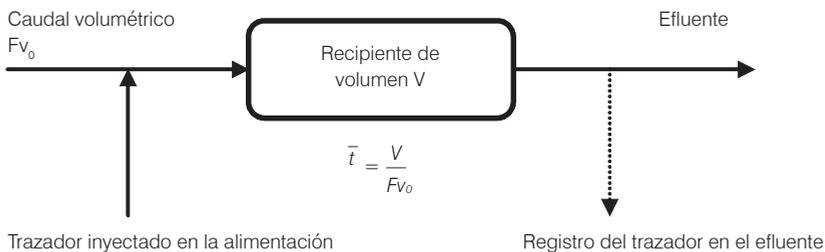


Figura 1. Representación gráfica del sistema.

Es evidente que los elementos del fluido, al seguir distintos caminos a lo largo del reactor, tardarán tiempos diferentes en pasar a través de él. La distribución de esos tiempos en la corriente de fluido que sale del reactor se denomina distribución de la edad a la salida E o *distribución de tiempos de residencia del fluido*.

Las curvas de distribución de tiempos de residencia se determinan experimentalmente por el cambio en alguna propiedad del fluido que entra y observando el cambio resultante en la corriente de salida. Por ello se recurre a la técnica experimental de *estímulo-respuesta*.

En este tipo de experimentación se estimula el sistema mediante una perturbación y vemos cómo responde a ese estímulo. El análisis de la respuesta nos da información sobre el sistema...

Para nosotros, el *estímulo* es la inyección de trazador en el fluido que entra al sistema y la *respuesta* es el registro del trazador a la salida del recipiente frente al tiempo.

Como trazador se emplea cualquier sustancia que se pueda detectar en forma exacta y conveniente y no perturbe el tipo de flujo en el recipiente. Sólo se requiere que tal sustancia no desaparezca durante la experiencia (ya sea por reacción química, adsorción, etc.). Materiales coloreados o radioactivos son los tipos más comunes de trazadores.

Antes de analizar la *respuesta* al sistema frente a distintas clases de estímulo o señal, vamos a definir la *función de distribución de tiempos de residencia*: $E(t)$; se puede definir como $E(t)$, de tal manera que la fracción de material en la corriente de salida que ha permanecido en el sistema durante un tiempo comprendido entre t y $t+dt$ es igual a $E(t) \cdot dt$ y, por lo tanto:

$$\int_0^{\infty} E(t) \cdot dt = 1 \tag{1}$$

La fracción de material en la corriente de salida, que ha permanecido un tiempo menor que t_1 , es:

$$\int_0^{t_1} E(t) \cdot dt$$

La fracción de material que ha permanecido un tiempo mayor y que corresponde al área rayada en la Figura 2 es igual a

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t) \cdot dt = 1 - \int_0^{t_1} E(t) \cdot dt$$

2.1. Determinación de las distribuciones de tiempo de residencia

Analizaremos a continuación los procedimientos experimentales utilizados para determinar dicha distribución. Éstos se basan en análisis de las respuestas del sistema frente a distintos estímulos o señales.

2.1.1. Estímulo: señal pulso

Una cantidad q_0 de trazador se inyecta en forma instantánea a la corriente de

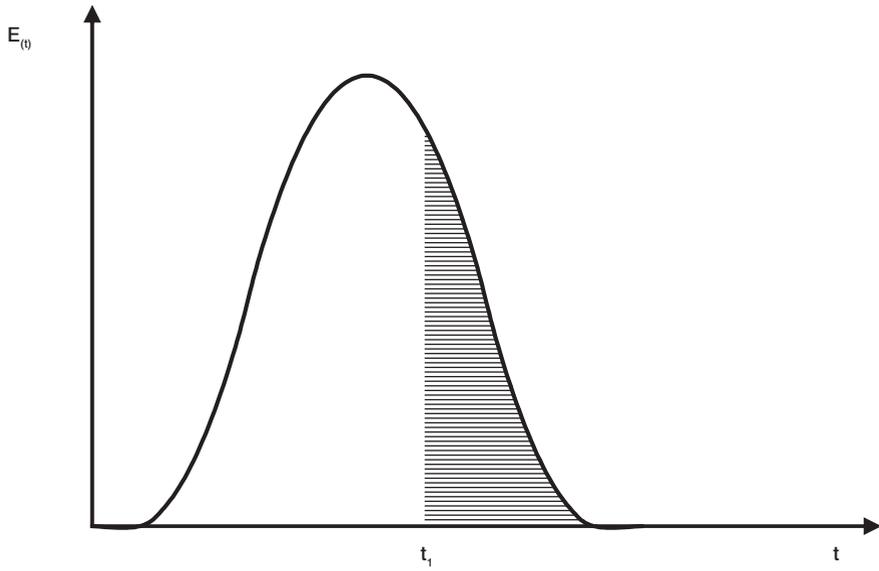


Figura 2. Función de distribución de tiempos de residencia.



Figura 3. Curva ϕ : respuesta a una señal tipo pulso.

entrada. Se mide la concentración c del trazador en la corriente de salida desde el momento en que se inyectó hasta que no se detecta más.

La cantidad de trazador que abandona el reactor en un tiempo comprendido entre t y $t+dt$ es Fv_0 es $Fv_0 \cdot C(t) \cdot dt$.

Se denomina función ϕ a la respuesta normalizada del trazador en la corriente de salida frente al tiempo, o sea:

$$\phi = \frac{Fv_0 \cdot C(t)}{q_0} \quad (2) \quad \text{y por lo tanto} \quad \int_0^{\infty} \phi(t) \cdot dt = 1 \quad (3)$$

La representación gráfica de la función ϕ puede tener la forma que se muestra en la Figura 3.

Así, si el flujo fuera muy similar al flujo pistón, la curva sería un pico agudo a t igual al tiempo medio de residencia. A medida que el flujo se desvía del flujo pistón, la curva se ensancha y el pico se hace menos agudo.

Para un reactor tanque continuo, la forma de la curva de respuesta frente a una señal de tipo pulso será la indicada en la Figura 4.

Ésta se obtiene a partir del siguiente balance de masa para el trazador:

$$-Fv_0 \cdot C(t) = \frac{V \cdot dC(t)}{dt}$$

Ecuación que, integrada con la condición inicial que $(C)_{t=0} = q_0/V = C_0$, da:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-t/\bar{t}} = (q_0/V) \cdot e^{-t/\bar{t}} \quad (4)$$

Según la ecuación (2):

$$\phi(t) = \frac{Fv_0 \cdot C(t)}{q_0} = \frac{Fv_0}{q_0} \cdot \frac{q_0}{V} \cdot e^{-t/\bar{t}}$$

$$\text{donde} \quad \frac{V}{Fv_0} = \bar{t} \quad \text{resulta entonces} \quad \phi(t) = \frac{1}{\bar{t}} \cdot e^{-t/\bar{t}} \quad (5)$$

2.1.2. Estímulo: señal escalón

Se agrega trazador en concentración C_0 y se mantiene el agregado a una velocidad constante. Es decir que hay una concentración constante C_0 de trazador en la corriente de entrada.

Se denomina $C(t)$ a la concentración medida a la salida, después de que comenzó el agregado de trazador.

La variación con el tiempo de la relación entre la concentración a la salida, $C(t)$, y la concentración de entrada, C_0 , se denomina *función F*, o sea

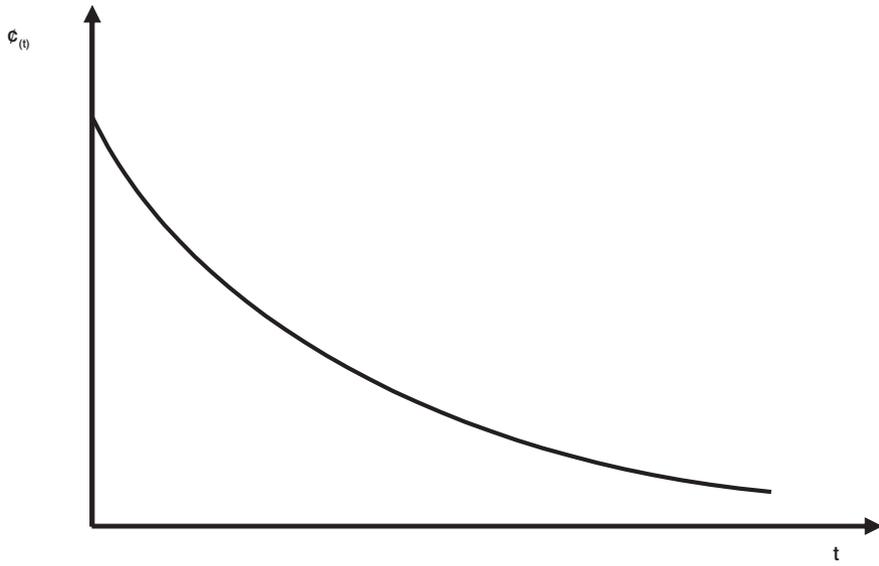


Figura 4. Curva de respuesta a una señal tipo pulso en un RTC.

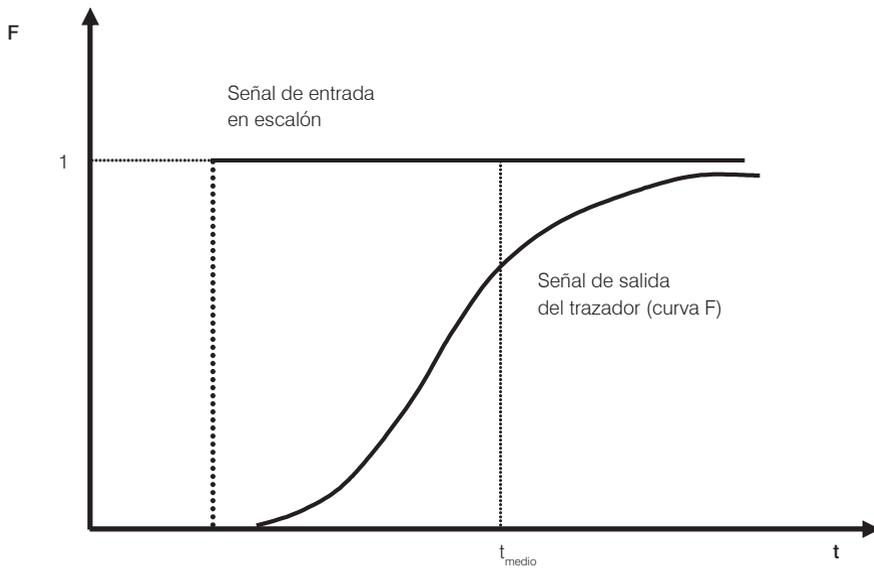


Figura 5. Curva F: respuesta a una señal tipo escalón.

$$F = \frac{C(t)}{C_0} \quad (6)$$

En la figura 5 se representa esta función para un sistema particular.

Si el flujo fuera pistón C/C_0 es cero para todo valor de t menor que el tiempo medio de residencia y luego 1 a partir de este valor, es decir:

$$F_{(t)} = 0 ; t < \bar{t} \quad \text{y} \quad F_{(t)} = 1 ; t \geq \bar{t}$$

Para un reactor tanque continuo ideal, la función F puede obtenerse planteando un balance de masa para el trazador:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = FV_0 \cdot C_0 - FV_0 \cdot C \quad \frac{dC}{C_0 - C} = \frac{1}{t} \cdot dt$$

Integrando para $t=0, C=0$ y para $t=t, C=C$ resulta $C_{(t)} = C_0 (1 - e^{-t/\bar{t}})$

$$\text{Por lo tanto } F = \frac{C_{(t)}}{C_0} = 1 - e^{-t/\bar{t}} \quad (7)$$

En la Figura 6 se representa esta función, es decir la respuesta del tanque continuo ideal a una señal escalón.

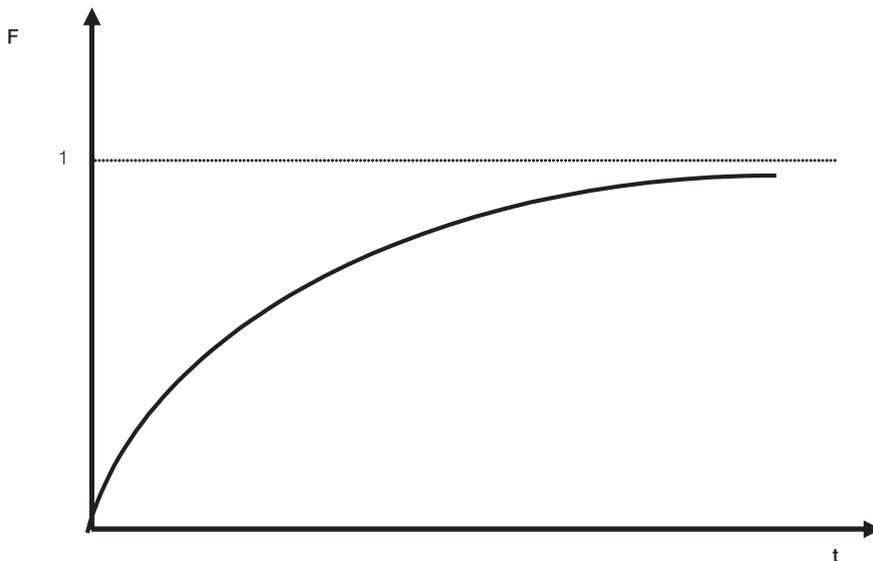


Figura 6. Curva de respuesta a una señal tipo escalón en un RTC.

2.1.3. Relaciones entre las funciones E, ϕ y F

La función ϕ representa la concentración del trazador a la salida frente al tiempo, por lo tanto, indica cuándo salen estas moléculas, esto es su distribución de edades. Aunque la función ϕ representa la distribución de tiempo de residencia de esa porción del fluido de entrada, también ha de representar la distribución de tiempo de residencia de cualquier otra porción del fluido de entrada, y como la distribución de tiempos de residencia de cualquier fluido de entrada es igual a la distribución de tiempos de residencia del fluido de salida, resulta:

$$\phi = E \quad (8)$$

En consecuencia, la función ϕ da directamente la distribución de edades a la salida.

Para relacionar E con F hagamos el siguiente análisis: si $E_{(t)} dt$ es la fracción de moléculas a la salida que permanece un tiempo entre t y t+dt, entonces:

$$E_{(t)} \cdot dt = \frac{FV_0 \cdot C_{(t+dt)} - FV_0 \cdot C_{(t)}}{FV_0 \cdot C_0} = d \left[\frac{C_{(t)}}{C_0} \right] = dF \quad E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (9)$$

Si resumimos, la relación entre las tres funciones es:

$$E = \phi = \frac{dF}{dt} \quad (10)$$

2.1.4. Uso directo de la información de distribución de tiempo de residencia

Si suponemos que el flujo en un reactor está completamente segregado, es decir, no hay relación entre los distintos elementos del fluido cuando ellos pasan a través del reactor, la conversión en cada elemento está únicamente determinada por la cinética de la reacción y el tiempo que dicho elemento permanece en el reactor. Para obtener la conversión promedio en el efluente del reactor se debe integrar la expresión adecuada de la conversión con respecto a la distribución de edades a la salida:

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x_{(t)} \cdot E_{(t)} dt \quad (11) \quad \bar{C} = \int_0^{\infty} C_{(t)} \cdot E_{(t)} dt \quad (12)$$

Esta integración se puede hacer en forma analítica o numérica.

Para una reacción de primer orden irreversible y para flujo de mezcla perfecta:

$$x = 1 - e^{-k \cdot t} \quad y \quad E_{(t)} = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} ; \quad C_A = C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} (1 - e^{-k \cdot t}) \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \cdot dt ; \quad \bar{C}_A = \int_0^{\infty} C_{A0} \cdot e^{-k \cdot t} \cdot \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}} \cdot dt$$

lo cual da:

$$\bar{x} = \frac{k \cdot \bar{t}}{1 + k \cdot \bar{t}} \quad (13) \quad \text{o} \quad \bar{C}_A = \frac{C_{A0}}{1 + k \cdot \bar{t}} \quad (14)$$

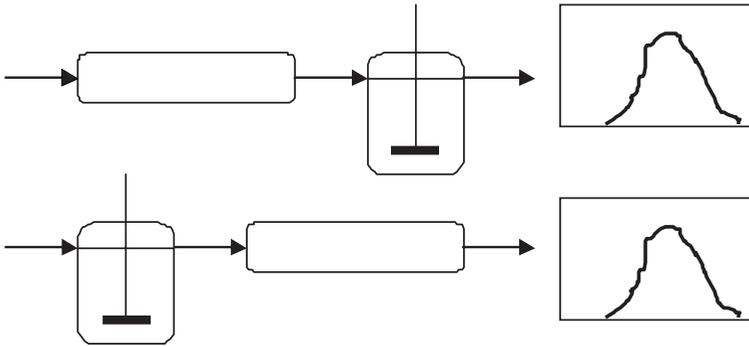


Figura 7. Ambos modelos dan la misma curva de respuesta.

Esta expresión es idéntica a la que se obtiene para un reactor de mezcla perfecta partiendo del balance de masa correspondiente.

Si el reactor fuera de flujo pistón:

$$E_{(t)} = 0 \text{ para todo tiempo, excepto para } \bar{t}, \text{ donde: } \int_{\bar{t}}^{\bar{t}+dt} E_{(t)} dt = 1$$

$$\text{entonces: } \bar{C}_A = C_{A0} e^{-k \cdot \bar{t}} \quad (15) \quad \text{ó } \bar{x}_A = 1 - e^{-k \cdot \bar{t}} \quad (16)$$

Esta expresión es idéntica a la obtenida a partir del balance de masa para el reactor de flujo en pistón.

En consecuencia, para reacciones de primer orden, el diseño de reactores con flujo no ideal puede hacerse si se conocen la distribución de tiempo de residencia y los coeficientes cinéticos.

Si la reacción no es de primer orden, no se puede calcular la conversión usando directamente la información sobre la distribución de edades.

Esto es debido a que cada elemento de volumen puede mezclarse con otros elementos de volumen y no obstante lograrse una curva de distribución de tiempo de residencia como si ese fenómeno no existiera.

Por ejemplo, si hay un reactor de flujo pistón y a continuación uno de mezcla perfecta, o a la inversa, los dos sistemas dan la misma curva de respuesta para cualquier perturbación arbitraria.

Si la reacción fuera de primer orden, no sería necesario conocer cuál de los dos modelos de flujo es el verdadero, ya que los dos dan idéntica conversión; si la reacción fuera distinta de primer orden, se debe conocer el modelo de flujo antes de predecir el funcionamiento.

Como resumen de lo antes expuesto, la curva $E_{(t)}$ sola no es suficiente para determinar la conversión en un reactor con flujo no ideal.

Como resultado de esto se han desarrollado varios modelos matemáticos para estimar los niveles de conversión en reactores no ideales. Estos modelos varían en complejidad y aplicación. Nosotros nos limitaremos a la discusión de modelos en los que se usa un solo parámetro para caracterizar el tipo de flujo no ideal.

3. Modelos de flujo

3.1. Modelo de dispersión

Este modelo establece una analogía entre la mezcla en flujo real y los procesos difusionales.

Consideremos el flujo en pistón de un fluido al que le superponemos un grado de intermezcla, cuya magnitud es independiente de la posición en el recipiente, Esto implica que no hay zonas muertas, ni cortocircuito del fluido en el recipiente. En este modelo, variando las intensidades de turbulencia o las condiciones de mezcla, las características del flujo pueden variar desde el flujo pistón ideal hasta el flujo de mezcla completa ideal. En consecuencia, el volumen necesario para el reactor real estará comprendido entre los volúmenes calculados para flujo pistón y para mezcla completa.

Como el proceso de mezcla implica un reagrupamiento o redistribución de materia por deslizamiento o formación de remolinos y se repite un número de veces mientras fluye el fluido a través del recipiente, se puede considerar que esas perturbaciones son de naturaleza estadística, como ocurre con la difusión molecular. La ecuación diferencial que rige la difusión molecular en la dirección x viene dada por la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_M \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (17)$$

D_M es el coeficiente de difusión molecular, que es un parámetro que caracteriza el proceso de transporte de materia por difusión.

En forma similar, todas las contribuciones a la mezcla del fluido que circula en la dirección x se pueden escribir en forma similar a la (17)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (18)$$

D es el parámetro que caracteriza el grado de retromezcla y se denomina *coeficiente de dispersión longitudinal o axial*.

La ecuación diferencial básica que representa este modelo se puede poner en forma adimensional, haciendo:

$$z = \frac{x}{L} \qquad \theta = \frac{t}{\bar{t}} = t \cdot \frac{Fv}{A_t \cdot L} = \frac{t \cdot u}{L}$$

Fv : caudal volumétrico

A_t : área transversal

u : velocidad de flujo

y teniendo en cuenta además el flujo volumétrico, se llega a:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad (19)$$

El término $D/u.L$ se denomina *módulo de dispersión* y es una medida del grado de dispersión axial. Por lo tanto, si:

$D/u.L \rightarrow 0$, se tiende a flujo pistón; y si

$D/u.L \rightarrow \infty$, se tiende a flujo en mezcla completa.

Veamos ahora cómo se puede determinar el modulo y el coeficiente de dispersión. Para un estímulo o entrada de trazador tipo pulso o escalón y para un flujo pistón disperso, la solución de la ecuación (19) da una familia de curvas ϕ o F , respectivamente, que tienen como parámetro el módulo de dispersión. Las Figuras 8 y 9 dan la forma de estas curvas.

Para caracterizar el flujo en un reactor real necesitamos seleccionar de la familia de curvas teóricas la que más se ajusta a la curva F o ϕ experimental y de esta manera se logra conocer el valor de $D/u.L$.

En la Figura 8 se ve que, a medida que aumenta $D/u.L$, aumenta el ancho de la curva y por ende aumenta la varianza.

La determinación de la varianza es la forma más conveniente de seleccionar una curva C teórica, que más se aproxima a una curva C experimental.

Veamos ahora cómo se define la varianza.

Generalmente se desea caracterizar una distribución con pocos valores numéricos, por ello es que la medida más importante es el *parámetro locacional de la distribución*, que se denomina *media* o *centroide* de la distribución. Por ejemplo, para la curva C frente a t esta media viene dada por:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot C \cdot dt}{\int_0^{\infty} C \cdot dt} \quad (20)$$

o, si se conoce la distribución para un número discreto de valores de t_i , entonces:

$$\bar{t} \cong \frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} \quad (21)$$

donde \bar{t} tiene unidades de tiempo; o en forma adimensional $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$

Otra magnitud importante es la *amplitud de la distribución*, que se mide por la *varianza* σ_t^2 :

$$\sigma_t^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot C \cdot dt}{\int_0^{\infty} C \cdot dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 \cdot C \cdot dt}{\int_0^{\infty} C \cdot dt} - \bar{t}^2 \quad (22)$$

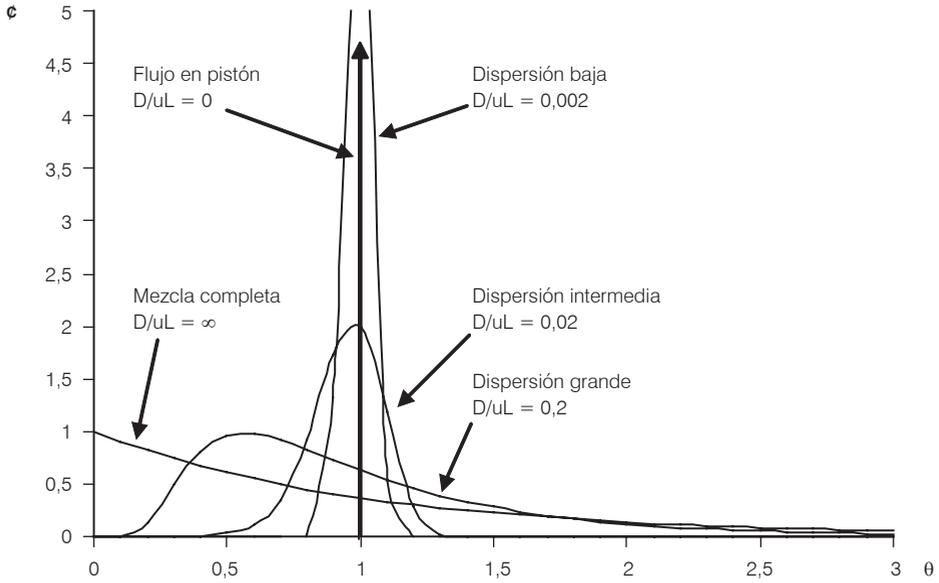


Figura 8. Curva ϕ para recipientes cerrados. Respuesta a una señal tipo pulso.

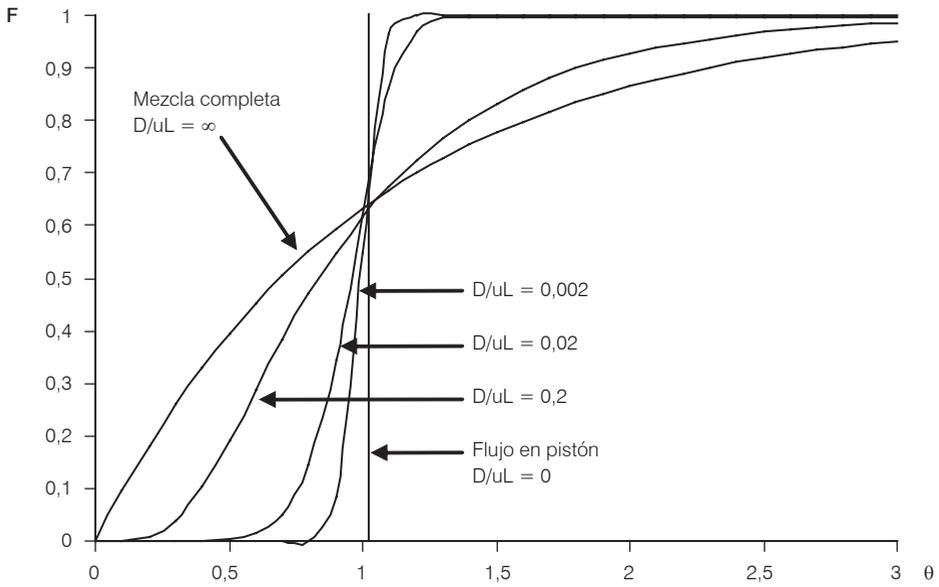


Figura 9. Curva F para recipientes cerrados. Respuesta a una señal tipo escalón.

que para valores discretos toma la forma:

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (23)$$

donde σ_t^2 tiene unidades de (tiempo)²; o en forma adimensional

$$\sigma^2 = \sigma_t^2 / \bar{t}^2 \quad (24)$$

Cuando la información de que se dispone es la curva F , puede pasarse a la curva C de acuerdo con la relación

$$E = \phi = \frac{dF}{dt}$$

La relación entre $D/u.L$ y la varianza depende de las condiciones del recipiente, como veremos a continuación.

Recipiente abierto

Es un recipiente donde no hay discontinuidad o cambios en el tipo de flujo entre el punto de medida del trazador.

La sección experimental es simplemente una sección de longitud L del recipiente, como se ve en la Figura 10.

Para la curva ϕ en un recipiente abierto, encontramos que la varianza es:

$$\sigma^2 = 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) + 8 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right)^2 \quad (25)$$

Recipiente cerrado

Es un recipiente con las características dadas en la Figura 11.

Para la curva ϕ en un recipiente cerrado encontramos que la varianza es:

$$\sigma^2 = 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) - 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right)^2 \cdot (1 - e^{-u \cdot L/D}) \quad (26)$$

Las Figuras 8 y 9 presentadas anteriormente representan las curvas de respuesta del trazador para recipiente cerrado.

Recipiente abierto-cerrado

Este caso es una combinación de los dos primeros en el que hay dispersión o en el punto de inyección o en el punto de registro, pero no en ambos.

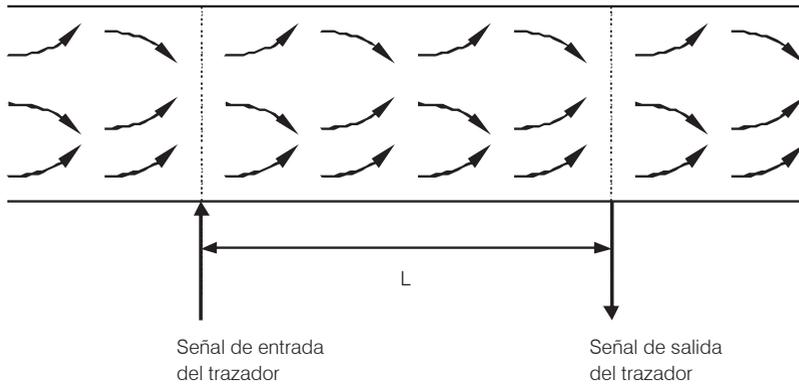


Figura 10. Representación gráfica de un recipiente abierto.

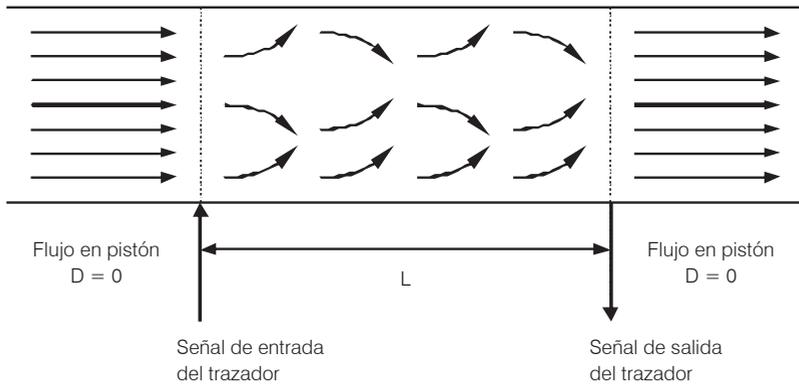


Figura 11. Representación gráfica de un recipiente cerrado.

En este caso la curva ϕ se puede caracterizar por

$$\sigma^2 = 2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) + 3 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L} \right)^2 \quad (27)$$

Reacción química y dispersión

Toda la discusión previa nos ha llevado a medir la dispersión por un parámetro adimensional $\left(\frac{D}{u \cdot L} \right)$

Veamos ahora cómo se usa para medir la conversión cuando hay reacción química.

Consideremos el flujo estacionario en un reactor químico de longitud L , a través del cual circula un fluido con velocidad constante u y en el cual el material se mezcla axialmente con un coeficiente de dispersión D .

La reacción es irreversible, de orden n , del tipo:



Refiriéndonos a la sección elemental del reactor, como se indica en la Figura 12, si se plantea un balance de masa para el componente A, conduce a:

$$[SALIDA - ENTRADA]_{\text{flujo volumétrico}} - [SALIDA - ENTRADA]_{\text{dispersión axial}} + [DESAPARICIÓN POR REACCIÓN QUÍMICA] = 0$$

Expresando cada uno de los términos en moles de A/tiempo, tenemos:

$$\begin{aligned} \text{Entrada por flujo volumétrico} &= (\text{moles A/volumen}) \cdot (\text{caudal volumétrico}) \\ &= C_{A,l} \cdot u \cdot S \\ \text{Salida por flujo volumétrico} &= C_{A,l+\Delta l} \cdot u \cdot S \\ \text{Entrada por dispersión axial} &= -DS (dC_A / dl)_l \\ \text{Salida por dispersión axial} &= -DS (dC_A / dl)_{l+\Delta l} \\ \text{Desaparición por reacción química} &= r_A \cdot V = r_A \cdot S \cdot \Delta l \end{aligned}$$

Si agrupamos estos términos, dividimos por S y tomamos el límite para $\Delta l \rightarrow 0$, tenemos:

$$\frac{u \cdot dC_A}{dl} - D \cdot \frac{d^2C_A}{dl^2} + k \cdot C_A^n = 0 \quad (29)$$

O, en forma adimensional, considerando:

$$z = \frac{l}{L} ; \quad \bar{t} = \frac{L}{u} = \frac{V}{Fv} = \tau$$

resulta:

$$\frac{D}{u \cdot L} \cdot \frac{d^2C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k \cdot \tau \cdot C_A^n = 0 \quad (30)$$

o en función de la conversión

$$\frac{D}{u \cdot L} \cdot \frac{d^2x_A}{dz^2} - \frac{dx_A}{dz} - k \cdot \tau \cdot C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n = 0 \quad (31)$$

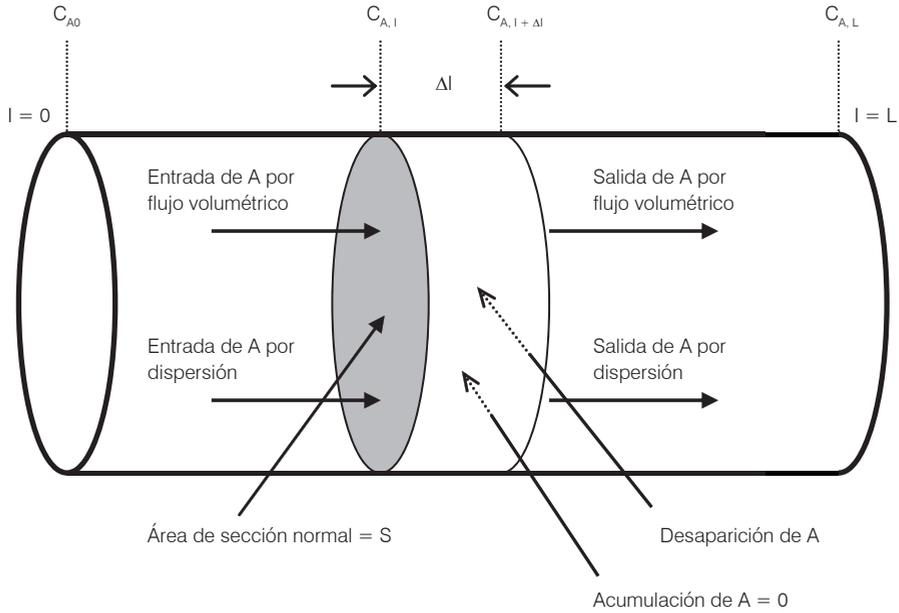


Figura 12. Variables para un reactor en el que hay reacción y dispersión.

La conversión de A está fijada por tres módulos adimensionales, que son:

$$\begin{aligned} \text{Módulo de reacción} &= k \cdot \tau \cdot C_{A0}^{n-1} & \text{Módulo de dispersión} &= \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) \\ \text{Orden de reacción} &= n \end{aligned}$$

La ecuación (31) fue resuelta para reacciones de primer orden y tiene como solución:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - x_A = \frac{4 \cdot a \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{u \cdot L}{D}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{a}{u} \cdot \frac{u \cdot L}{D}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{a}{2} \cdot \frac{u \cdot L}{D}\right)} \quad (32)$$

donde $a = \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot \frac{D}{u \cdot L}}$

Si el flujo se comportara como pistón ideal, se obtendría:

$$\frac{C_{A\text{piston}}}{C_{A0}} = 1 - x_A = e^{-k \cdot \bar{t}} = e^{-k \cdot \tau} = e^{-\frac{k \cdot L}{u}} \quad (33)$$

Se puede comparar la relación de volumen de reactor con dispersión a volumen de reactor de flujo pistón necesaria para lograr la misma conversión para distintos valores del parámetro adimensional $D/u.L$. Esto se ve en la Figura 13 para reacciones de primer orden.

En ella se observa que el volumen requerido cuando existe flujo pistón disperso es mayor que el volumen necesario para flujo pistón ideal, como era de esperar. Además se advierte que esa diferencia se incrementa marcadamente para conversiones altas y $D/u.L$ grandes.

La ecuación (32) para valores pequeños de $\left(\frac{D}{u \cdot L}\right)$ se puede escribir de la siguiente forma, expandiendo las exponenciales y despreciando los términos de orden alto.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k \cdot \frac{L}{u} + \left(\frac{k \cdot L}{u}\right)^2 \cdot \frac{D}{u \cdot L} = -k \cdot \tau + (k \cdot \tau)^2 \cdot \frac{D}{u \cdot L} \quad (34)$$

y relacionándola con la ecuación (33) para el mismo tiempo y volumen del reactor:

$$\ln \left(\frac{C_{A \text{ disp}}}{C_{A \text{ pistón}}}\right) = k \cdot \tau^2 \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L}\right) \quad (35)$$

Esta ecuación indica que la conversión en el reactor con dispersión será siempre menor que en el reactor de flujo pistón.

En el caso de que esté fija la composición del efluente en vez del tamaño del reactor y para valores pequeños de $D/u.L$, las ecuaciones (33) y (34) se pueden relacionar, obteniéndose:

$$\left(\frac{V_{\text{disp}}}{V_{\text{pistón}}}\right) = 1 + k \cdot \tau \cdot \left(\frac{D}{u \cdot L}\right) \quad (36)$$

Una expresión que da una solución aproximada a la ecuación (31) para $\left(\frac{D}{u \cdot L}\right)$ pequeño y cinética arbitraria es:

$$C_{A \text{ disp}} = C_{A \text{ pistón}} + \frac{D}{u \cdot L} (r_{A \text{ salida}} \cdot \tau) \cdot \ln \frac{r_{A \text{ salida}}}{r_{A \text{ entrada}}} \quad (37)$$

Donde $r_{A \text{ salida}}$ y $r_{A \text{ entrada}}$ son las velocidades de reacción a la salida y a la entrada del reactor de flujo pistón ideal con el mismo tiempo de residencia que el reactor real con flujo pistón disperso.

Figuras similares a la 13 se obtienen por resolución numérica para reacciones de segundo orden, y por interpolación o extrapolación de las mismas se puede determinar el funcionamiento del reactor no ideal para otros órdenes de reacción.

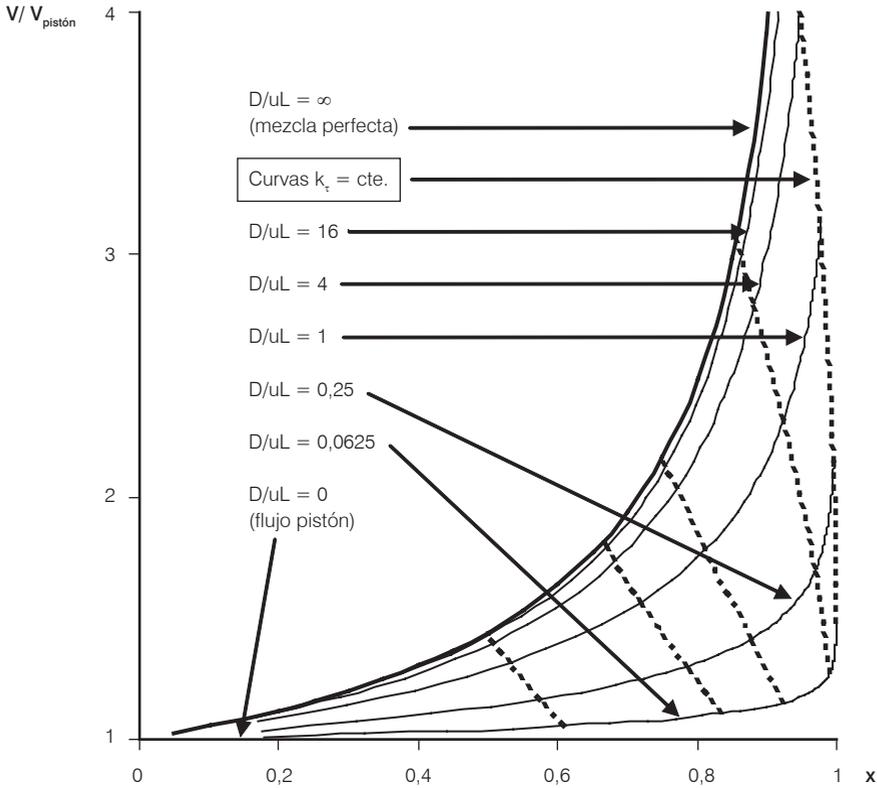


Figura 13. Comparación entre reactores reales y de flujo pistón para reacciones de primer orden.

Por otra parte, para desviaciones pequeñas del flujo tipo pistón, y en general para reacciones de orden n , la ecuación (37) se reduce a:

$$\frac{C_A}{C_{A,\text{pistón}}} = 1 + n \left(\frac{D}{u \cdot L} \right) \cdot (k \cdot C_{A0}^{n-1} \cdot \tau) \cdot \ln \frac{C_{A0}}{C_{Ap}} \quad (38)$$

3.2. Modelo de tanques en serie

El modelo de tanques en serie es el otro modelo de un parámetro (número de tanques) que puede representar el flujo en un reactor real. Aquí se supone que el reactor se puede representar por varios tanques de mezcla perfecta en serie de igual volumen.

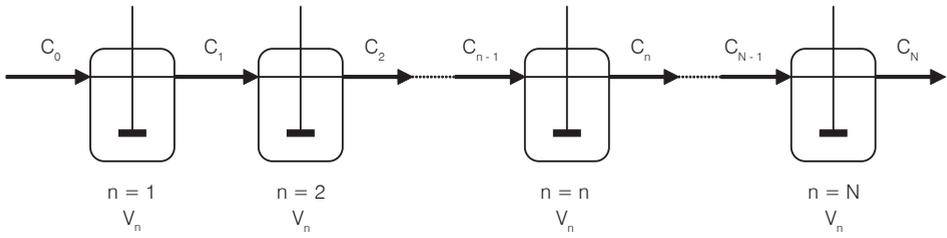


Figura 14. Secuencia de tanques en serie.

Considerando una secuencia de tanques en serie, en estado estacionario, como se ve en la Figura 14 y, si a un dado tiempo se introduce una señal o estímulo en escalón de un trazador, el balance de masa de esta sustancia en el tanque (n) será:

$$V_n \cdot \frac{dC_n}{dt} = FV_0 (C_{n-1} - C_n) \quad (39)$$

donde

V_n : volumen del tanque n

C : concentración del trazador

FV_0 : caudal volumétrico

Si re-arreglamos (41) y como todos los V_n son iguales:

$$\frac{dC_n}{dt} + \frac{C_n}{\bar{t}} = \frac{C_{n-1}}{\bar{t}} \quad (40)$$

donde \bar{t} es el tiempo medio de residencia de cada tanque (V_n/FV_0). Así, para $n = 1$

$$\frac{dC_1}{dt} + \frac{C_1}{\bar{t}} = \frac{C_0}{\bar{t}} \quad (41)$$

De integrar resulta: $C_1 = C_0 \cdot (1 - e^{-t/\bar{t}})$ (42)

Ahora, para $n = 2$

$$\frac{dC_2}{dt} + \frac{C_2}{\bar{t}} = \frac{C_0(1 - e^{-t/\bar{t}})}{\bar{t}} \quad (43)$$

que tiene como solución:

$$C_2 = C_0 \left[1 - e^{-2t/\bar{t}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot t}{\bar{t}} \right) \right] \quad (44)$$

Si seguimos sistemáticamente a lo largo de la secuencia, puede obtenerse una expresión general para el tanque N , donde $t_r =$ tiempo de residencia total ($n \cdot V_n / Fv_0$)

$$\frac{C_n}{C_0} = 1 - e^{-nt/t_r} \cdot \left[\sum_{i=1}^{n-1} \frac{(nt/t_r)^{i-1}}{(i-1)!} \right] \quad (45)$$

$$t_r = n \cdot \bar{t} \quad (46)$$

Por lo tanto, como la curva o función F es C/C_0 , la expresión (45) también es igual a F .

La respuesta a un pulso de trazador será la curva ϕ , la que se obtiene a partir de la derivada de la ecuación (45), teniendo en cuenta la relación entre las curvas ϕ y F , es decir $\phi = dF/dt$.

$$\phi = \frac{n_n}{t_t} \left(\frac{t}{t_t} \right)^{n-1} \cdot \frac{e^{-nt/t_t}}{(n-1)!} \quad (47)$$

En las Figuras 15 y 16 se representan las curvas ϕ y F , que tienen como parámetro el número de tanques n .

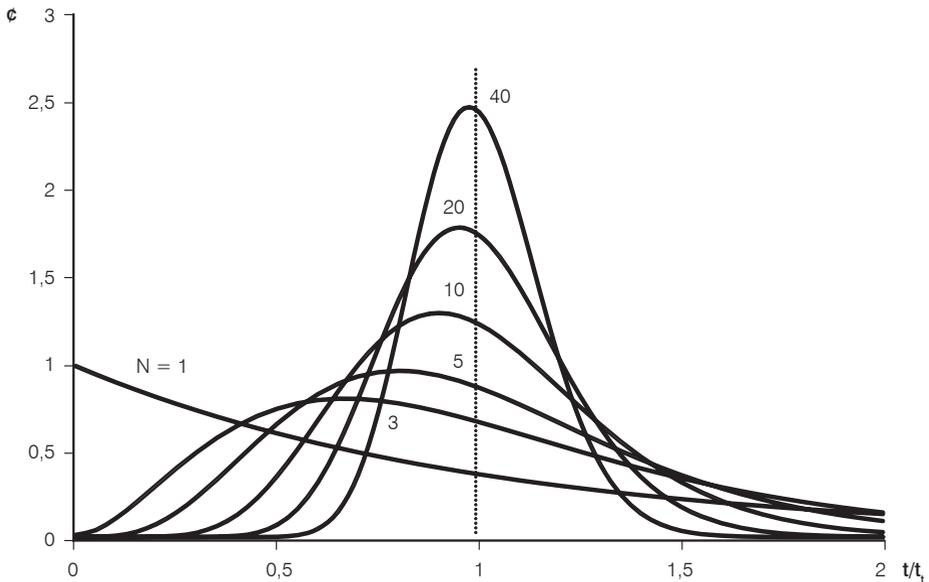


Figura 15. Respuesta a una señal tipo pulso en una secuencia de tanques en serie.

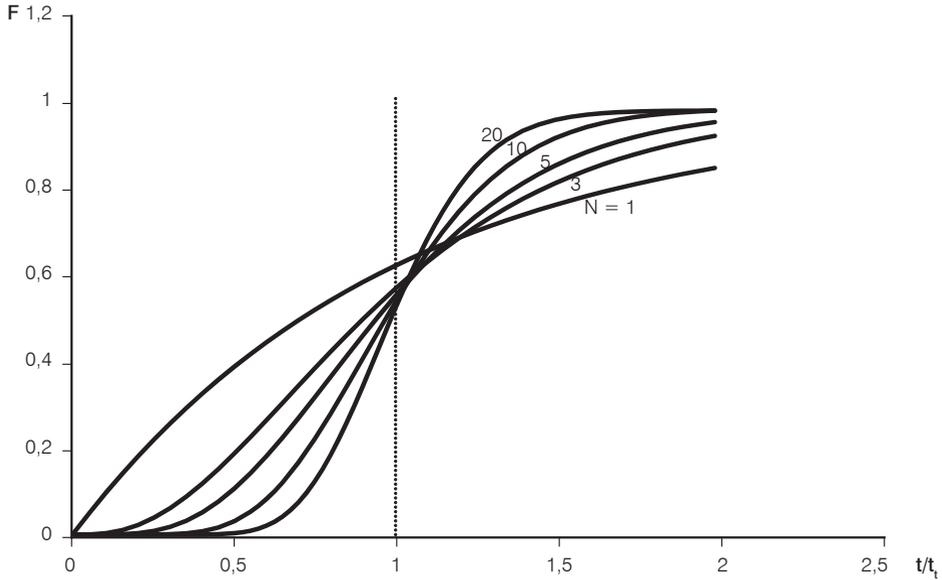


Figura 16. Respuesta a una señal tipo escalón en una secuencia de tanques en serie.

Como se advierte de las graficas anteriores, a medida que n aumenta, el comportamiento tiende a flujo pistón.

Si se calcula la varianza de la curva ϕ (ecuación 47), se obtiene:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \quad (48)$$

donde N es el número de tanques.

Calculo de la conversión

Antes vimos cómo determinar el número de tanques a partir de la varianza. Ahora veremos cómo se calcula la conversión, si consideramos una reacción irreversible de primer orden que se lleva a cabo en un reactor real de volumen V_R asimilado a una secuencia de N tanques en serie de volumen V_R/N . El balance de masa para el tanque n será:

$$C_{n-1} \cdot FV_0 = C_n \cdot FV_0 + k \cdot C_n \cdot \frac{V_R}{N} \quad (49)$$

A partir de esta ecuación, y relacionándolo con la concentración de entrada C_0 , se llega a una expresión de la conversión a la salida del sistema, que es la ya vista en temas anteriores; es decir:

$$C_n = \frac{C_o}{\left(1 + \frac{k \cdot \tau}{N}\right)^N} = C_o (1 - x_N) \quad (50)$$

τ : tiempo de residencia

N: número de tanques

Nomenclatura. Capítulo 8

\bar{t}	Tiempo medio
θ	Tiempo adimensional
τ	Tiempo de residencia en el modelo de flujo pistón con dispersión
σ^2	Varianza adimensional
σ_t^2	Varianza dimensional
ϕ	Función de respuesta de concentración a un pulso normalizada
A_t	Área transversal del reactor
C	Concentración
D	Coeficiente de dispersión longitudinal o axial
D_M	Difusividad molecular
E	Distribución de tiempos de residencia
$E_{(t)}$	Función de distribución de tiempos de residencia
F	Función de respuesta a un escalón normalizada
F_v	Caudal volumétrico
L	Longitud del reactor
n	Orden de reacción
n	Índice ordinal genérico del modelo de tanques en serie
q	Cantidad de trazador
t	Tiempo
u	Velocidad de flujo
V	Volumen del reactor

Capítulo 9

Reacciones complejas

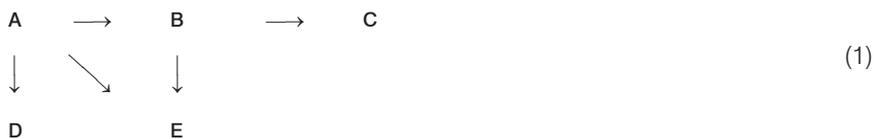
1. Introducción

Una reacción compleja se puede definir como aquella que es capaz de proceder por más de un camino reaccionante.

La diferencia existente entre reacciones simples y las múltiples o complejas estriba en que las primeras requieren una sola expresión de velocidad para describir su comportamiento cinético, mientras que las segundas necesitan más de una expresión de velocidad.

En reacciones simples se puede hacer uso de los conceptos “rendimiento” y “conversión” indistintamente ya que son términos similares. Sin embargo, en reacciones complejas, se denomina conversión a la proporción convertida de un reactivo determinado, en tanto que el rendimiento o selectividad se puede definir como la relación entre la cantidad de reactivo transformado en un determinado producto deseado y la cantidad total de reactivo reaccionado.

Dado el siguiente sistema reaccionante complejo:



Puede llegar a no ser de importancia si A o B son totalmente convertidos. Mucho más importante es la conversión de A a B o a C o a D. Suponiendo el caso de que sea B el producto deseado, no sólo interesa la variación de A con el avance de la reacción, sino también la de B, así como el rendimiento de B en función de la conversión de A.

En las reacciones complejas se presentan problemas diferentes a los que tienen las reacciones simples. Por ejemplo, la elección de un determinado tipo de reactor puede tener una gran incidencia sobre la distribución del producto deseado y por lo tanto sobre la economía del proceso investigado.

Casi todos los esquemas de reacciones múltiples pueden considerarse como combinación de dos tipos fundamentales de reacciones: en paralelo y en serie.

2. Reacciones en paralelo

A los fines de estudiar cualitativamente tanto la distribución de productos como los tipos de reactores utilizados, consideremos la descomposición irreversible del reactivo A por cada uno de los mecanismos siguientes:



Considerando que las correspondientes expresiones de velocidad fueran:

$$r_V = -k_1 \cdot C_A^{\alpha_1} \quad (4) \quad r_W = -k_2 \cdot C_A^{\alpha_2} \quad (5)$$

El rendimiento o selectividad de V y W referida al reactivo A será r_V/r_A y r_W/r_A , respectivamente.

Además, si dividimos ambas velocidades de reacción se obtiene una medida de las velocidades relativas de formación de V con respecto a W. Dicha relación expresa una selectividad instantánea del producto deseado V referida al producto W.

$$\frac{r_V}{r_W} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_A^{(\alpha_1 - \alpha_2)} \quad (6)$$

Se observa que esa selectividad hacia el producto deseado se maximiza si se eligen condiciones de reacción tales que aseguren el máximo valor en la relación r_V/r_W .

2.1. Efecto de la concentración de reactivo

Para el anterior sistema reaccionante, trabajando a una dada temperatura, los valores de k_1 y k_2 quedan definidos. Por ello, la única variable que se puede ajustar para modificar la relación r_V/r_W es la concentración del reactivo A. Consideremos ahora las tres posibles combinaciones de órdenes de reacción para determinar la conveniencia de mantener la concentración del reactivo A en valores altos o bajos.

- Caso 1: $\alpha_1 > \alpha_2$

En esta situación el orden de la reacción deseada es mayor que el de la reacción no deseada, por lo tanto el exponente al que está elevada la concentración de A es positivo. En este caso, de la ecuación (6) se deduce que es conveniente utilizar una

concentración alta de reactante a fin de aumentar la selectividad instantánea hacia el producto deseado. Para lograr este objetivo, lo más apropiado es emplear reactores discontinuos o de flujo en pistón, aumentar la presión en sistemas gaseosos y/o evitar el uso de inertes en la alimentación. El uso de estas condiciones favorece la formación del producto deseado V, y a la vez requiere un menor tamaño de reactor.

- Caso 2: $\alpha_1 < \alpha_2$

Aquí, el orden de la reacción indeseada es mayor que el de la deseada, por lo cual se logra un aumento de la selectividad hacia V (producto deseado) al usar bajas concentraciones de reactivo, disminuir la presión en sistemas gaseosos, inyectar inertes en la alimentación y/o emplear reactores continuos de mezcla perfecta.

El inconveniente del uso de bajas concentraciones es que requiere grandes tamaños de reactores, por lo que es necesario un adecuado balance económico para optimizar el diseño.

- Caso 3: $\alpha_1 = \alpha_2$

La selectividad está dada por la relación entre las constantes específicas de velocidad ya que:

$$\frac{r_v}{r_w} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

Por lo tanto, la distribución de productos no depende de la concentración del reactivo o del tipo de reactor usado. En esta situación utilizaremos cualquier tipo de reactor con el menor tamaño posible.

Para otras reacciones en paralelo el razonamiento es similar. Por ejemplo, si se tienen reacciones del tipo:



donde:

$$r_v = -k_1 \cdot C_A^{\alpha_1} \cdot C_B^{\beta_1} \quad (9)$$

$$r_w = -k_2 \cdot C_A^{\alpha_2} \cdot C_B^{\beta_2} \quad (10)$$

De dividir las dos expresiones de velocidad de reacción se obtiene:

$$\frac{r_v}{r_w} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C_A^{(\alpha_1 - \alpha_2)} \cdot C_B^{(\beta_1 - \beta_2)} \quad (11)$$

En este caso se debe estudiar separadamente si las diferencias $(\alpha_1 - \alpha_2)$ y $(\beta_1 - \beta_2)$ son positivas o negativas, lo que permitirá deducir si A o B ha de mantenerse en concen-

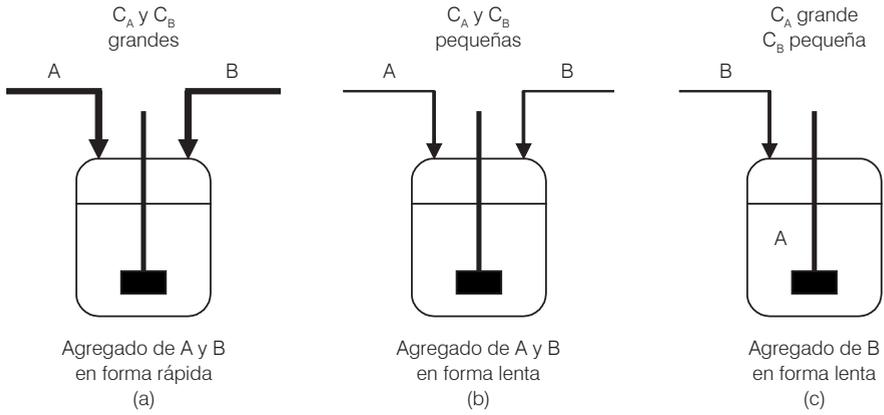


Figura 1. Formas de contacto para distintas combinaciones de altas y bajas concentraciones de reactivos en operaciones discontinuas.

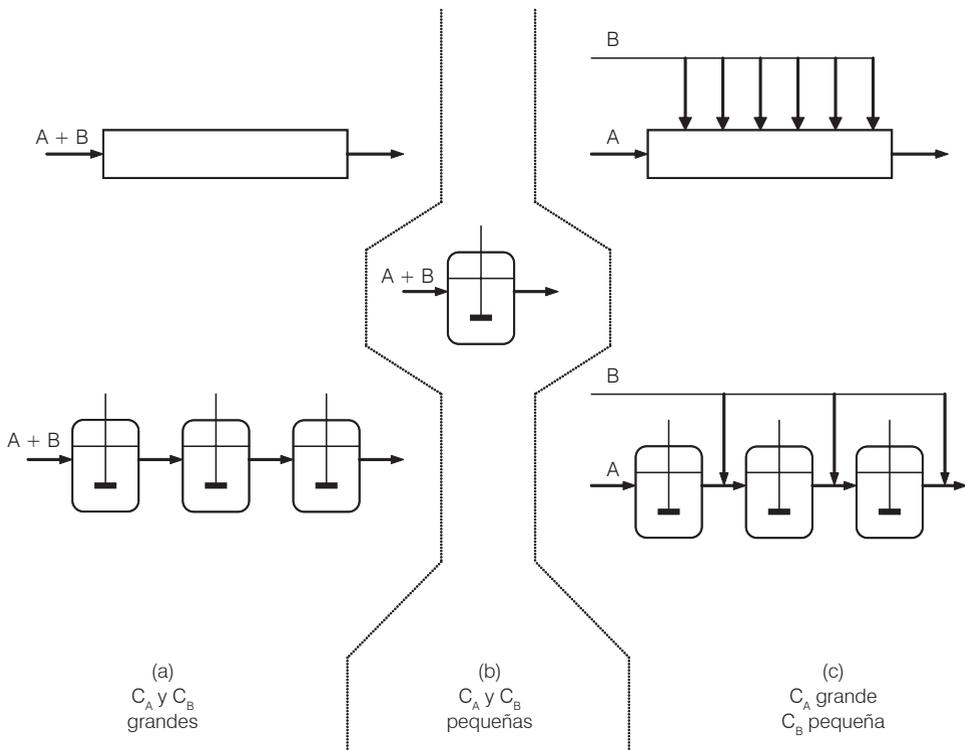


Figura 2. Formas de contacto para varias combinaciones de altas y bajas concentraciones en operaciones continuas.

traciones altas o bajas para favorecer la distribución del producto deseado V .

Cuando $(\alpha_1 - \alpha_2)$ y $(\beta_1 - \beta_2)$ son positivas conviene trabajar con concentraciones de ambos reactivos lo más altas posibles, lo que permite obtener una distribución del producto deseado y minimizar el tamaño del reactor utilizado. En las Figuras 1a y 2a se muestran las formas de contacto que permiten lograr C_A y C_B altas en sistemas discontinuos y continuos, respectivamente.

En el caso de que $(\alpha_1 - \alpha_2)$ y $(\beta_1 - \beta_2)$ sean negativas, el uso de concentraciones bajas de ambos reactivos favorece la selectividad hacia el producto deseado V , pero se contrapone con el empleo de un mínimo tamaño de reactor. En esta situación, un análisis económico conducirá a una solución de compromiso. En las Figuras 1b y 2b se muestran las formas de contacto que permiten lograr C_A y C_B bajas en sistemas discontinuos y continuos, respectivamente.

Cuando $(\alpha_1 - \alpha_2)$ es positivo y $(\beta_1 - \beta_2)$ es negativo, la selectividad hacia el producto deseado V se ve favorecida por el empleo de C_A altas y C_B bajas dentro del reactor, las que pueden lograrse utilizando formas de contacto como se ve en las Figuras 1c y 2c para operaciones discontinuas y continuas, respectivamente.

2.2. Efecto de la temperatura

Como se ha indicado, en las reacciones complejas tanto el tamaño del reactor como la distribución de productos son influenciados por las condiciones del proceso. Aquí apreciaremos cómo influye la temperatura sobre la selectividad y la producción máxima del producto deseado.

Si consideramos las reacciones en paralelo (2) y (3), y analizamos la relación entre las velocidades de reacción del producto deseado y del no deseado, suponiendo en ambas reacciones un idéntico efecto de los niveles de concentración sobre la distribución del producto, queda:

$$\frac{r_v}{r_w} = \frac{k_1}{k_2} \quad (12)$$

Esta relación puede ser escrita, según Arrhenius, como:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-E_1/RT}}{A_2 \cdot e^{-E_2/RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{-(E_1 - E_2)/RT} \quad (13)$$

A los fines de maximizar la selectividad hacia el producto deseado V , la relación entre las constantes cinéticas debe ser la mayor posible.

Cuando la temperatura aumenta, dicha relación también aumenta si $E_1 > E_2$ y decrece si $E_2 > E_1$.

Consecuentemente, se puede expresar que las altas temperaturas favorecen la

reacción con la mayor energía de activación, mientras que las bajas temperaturas favorecen aquella con la menor energía de activación.

Para un sistema del tipo:



con expresiones cinéticas tales como:

$$r_R = -k_1 C_A \quad (15)$$

$$r_S = -k_2 C_A \quad (16)$$

$$r_T = -k_3 C_A \quad (17)$$

se pueden presentar tres alternativas posibles:

Si $E_1 > E_2$ y $E_1 > E_3$, se deben emplear altas temperaturas para aumentar la selectividad hacia el producto deseado R.

Cuando $E_1 < E_2$ y $E_1 < E_3$, el empleo de bajas temperaturas favorece la selectividad hacia R.

Finalmente, cuando $E_1 > E_2$ y $E_1 < E_3$, se puede llegar a demostrar que existe una temperatura óptima que maximiza dicha selectividad. En efecto, si se define la selectividad hacia el producto deseado R (S_R) para la reacción (14) como:

$$S_R = \frac{r_R}{r_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (18)$$

El valor máximo de dicha selectividad se obtiene derivando su expresión con respecto a la temperatura e igualándola a cero:

$$\frac{dS_R}{dT} = \frac{d(r_R/r_A)}{dT} = 0 \quad (19)$$

Resolviendo esta última ecuación, podemos encontrar una temperatura óptima que maximiza la selectividad hacia R.

$$T_{\text{óptima}} = \frac{E_2 - E_3}{\ln \frac{A_2 (E_1 - E_2)}{A_3 (E_3 - E_1)}} \quad (20)$$

Por otra parte, la producción máxima de una determinada especie deseada requiere que tanto la selectividad hacia dicha especie como la conversión sean altas.

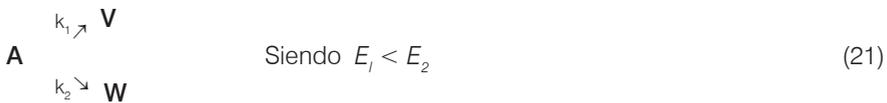
En el caso de que la energía de activación de la reacción deseada sea tal que se obtenga una mayor selectividad a temperatura alta, se utilizará la temperatura

más alta permisible, ya que entonces se obtendrán velocidades de reacción altas y tamaños de reactor pequeños.

Si las energías de activación de las distintas reacciones son iguales o aproximadamente iguales, la temperatura no lo hará o afectará levemente la selectividad hacia el producto deseado. Aquí también se operará a la máxima temperatura admisible, hasta que de esa manera se minimiza el volumen o se maximiza la producción.

Cuando la distribución favorable del producto deseado requiere una temperatura baja se presenta un problema, porque la velocidad de reacción es también baja. En esta situación, el empleo de una temperatura intermedia puede compensar, con el aumento de la velocidad de reacción y de la conversión, la menor selectividad hacia el producto deseado.

Por ejemplo, para la siguiente reacción en paralelo y de primer orden cada una:



se pueden presentar varios casos particulares:

a) Si no nos interesa el volumen del reactor, se ha de emplear la más baja temperatura que favorecerá la selectividad hacia V empleando un tiempo de residencia muy grande.

b) Para un determinado volumen, la producción máxima de la especie deseada V se obtiene a una temperatura intermedia. Así, si se utiliza un reactor tanque continuo de mezcla perfecta, la producción estará expresada por:

$$P_V = k_1 \cdot C_A \cdot V = \frac{k_1 \cdot C_{A0} \cdot V}{1 + (k_1 + k_2) \cdot \theta_R} \quad (22)$$

$$F_{V_0} \cdot C_{A0} = F_{V_0} \cdot C_A + (k_1 + k_2) \cdot C_A \cdot V$$

Para maximizar la producción de V (a C_{A0} , V y θ_R constantes):

$$\frac{\partial P_V}{\partial T} = 0 \quad (23)$$

Por lo tanto, la temperatura óptima que maximiza la producción de V será:

$$T_{\text{óptima}} = \frac{E_2}{\ln \frac{A_2 \cdot \theta_R \cdot (E_2 - E_1)}{E_1}} \quad (24)$$

c) Si se quiere tener tanto una buena selectividad hacia V como un tamaño de reactor conveniente, los valores de temperatura y volumen que han de utilizarse se adoptan a partir de un balance económico entre los dos factores.

2.3. Análisis cuantitativo de la distribución de productos y del tamaño del reactor

A los fines de determinar cuantitativamente la distribución de productos y selectividades, es necesario combinar los balances de masa y las expresiones de velocidad de reacción para un dado tipo de reactor y una determinada forma de contacto.

Para estos propósitos resulta apropiado definir el rendimiento fraccional instantáneo ϕ de un producto (respecto de un dado reactivo) como la relación entre la velocidad instantánea de formación de tal producto respecto de la velocidad de consumo total del reactivo de referencia. De esta manera, y tomando como ejemplo las reacciones en paralelo (2) y (3), en donde los coeficientes estequiométricos del reactivo A y de los productos V y W son iguales a la unidad:

$$\phi_V = \frac{r_V}{r_A} = \frac{k_1 C_A^{\alpha_1}}{k_1 C_A^{\alpha_1} + k_2 C_A^{\alpha_2}} \quad (25)$$

En virtud de su definición, el rendimiento instantáneo ϕ irá variando a medida que transcurra la reacción. Es necesario definir un rendimiento fraccional global \emptyset que abarque el avance global de la reacción. Dicho rendimiento global \emptyset resulta ser el promedio de todos los rendimientos fraccionales instantáneos producidos con el transcurso de la reacción. Por lo tanto, considerando las condiciones iniciales y finales de la reacción:

$$\emptyset_V = \frac{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi_V \cdot dC_A}{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} dC_A} \quad (26)$$

De otra forma, podemos definir \emptyset como la cantidad total de A reaccionado que ha sido convertido en V:

$$\emptyset_V = \frac{(C_{Vf} - C_{V0})}{(C_{A0} - C_{Af})} \quad (27)$$

Para flujo en mezcla perfecta, la composición de A (C_A) es la misma en todos los puntos del reactor, y por ello el rendimiento fraccional instantáneo ϕ será constante en todo el reactor. El rendimiento fraccional global \emptyset será:

$$\emptyset = \frac{\phi \cdot \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} dC_A}{\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} dC_A} = \phi = \frac{C_{Vf} - C_{V0}}{C_{A0} - C_{Af}} = - \frac{r_V}{r_A} \quad (28)$$

De esta manera, en un *reactor de flujo en mezcla completa*, los rendimientos fraccional global e instantáneo son idénticos.

En cambio, para *flujo en pistón* o en un *reactor discontinuo*, C_A cambia progresivamente a lo largo del reactor o con el tiempo, por lo que:

$$\phi = \frac{1}{C_{Af} - C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \cdot dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \cdot \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \cdot dC_A \quad (29)$$

Es posible extender este tratamiento al caso de *reactores de mezcla completa operando en serie*. Los incrementos $(\Delta C_A)_1$, $(\Delta C_A)_2$ y $(\Delta C_A)_i$ representan los cambios en la concentración de la especie A que tiene lugar en los tanques uno, dos e i, respectivamente. Por ende:

$$(\Delta C_A)_i = (C_A)_i - (C_A)_{i-1} \quad (30)$$

donde $(C_A)_i$ es la concentración de reactivo A en el tanque i. El cambio en la concentración del producto deseado V en el tanque i, según la ecuación (28) está dado por:

$$(\Delta C_V)_i = - (\Delta C_A)_i \phi_i \quad (31)$$

donde ϕ_i es el rendimiento fraccional global del producto V en el tanque i. El cambio total en la concentración de la especie V entre la entrada y la salida del último tanque de la cascada (n) está dado por:

$$\Delta C_V = C_{Vn} - C_{V0} = - \sum_{i=1}^n [\phi_i \cdot (\Delta C_{Ai})] \quad (32)$$

La combinación de este resultado con la definición del rendimiento fraccional global, dado por la ecuación (27), conduce a:

$$\phi_V = \frac{\sum_{i=1}^n [\phi_i \cdot (\Delta C_{Ai})]}{C_{An} - C_{A0}} \quad (33)$$

Cuando el número de tanques tiende a infinito, esta ecuación es análoga a la de los reactores de flujo en pistón (ecuación 29), lo que demuestra una vez más el idéntico comportamiento entre el flujo en pistón y la cascada de infinitos tanques continuos en serie.

La concentración de salida del producto deseado V se obtiene directamente a partir de la definición de rendimiento fraccional global (ecuación 27).

$$C_{Vf} - C_{V0} = - \phi_V (C_{Af} - C_{A0}) \quad (34)$$

La combinación de esta ecuación con la (29), que representa el rendimiento fraccional global en un reactor de flujo en pistón o en un reactor discontinuo, conduce a:

$$C_{Vf} - C_{V0} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi \cdot dC_A \quad (35)$$

Por consiguiente, el área bajo la curva de φ versus C_A multiplicado por la relación de coeficientes estequiométricos representa el cambio total en la concentración del producto deseado entre las corrientes de entrada y salida en un reactor de flujo en pistón o en un reactor discontinuo. Esto se ve en la Figura 3.a.

Para el caso de un *reactor tanque continuo de mezcla perfecta*, el rendimiento fraccional global \varnothing es igual al instantáneo evaluado en las condiciones de salida, y la ecuación correspondiente es:

$$C_{Vf} - C_{V0} = - \varnothing_V \cdot (C_{Af} - C_{A0}) \quad (36)$$

Aquí el cambio total en la concentración del producto deseado está dado por el área formada por el rectángulo de base ΔC_A y de altura φ_f , como se muestra en la Figura 3.b.

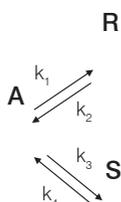
Para una cascada de *reactores tanque agitados*, un análisis similar indica que el área correspondiente al valor de la concentración del producto deseado es aquella dada por la suma de los rectángulos correspondientes a los tanques individuales, como se ve en la Figura 3.c.

La forma de la curva φ frente a C_A determina el tipo de reactor que conduce a la mejor distribución del producto. En la figura 4 se representan formas características de estas curvas para las que son más convenientes el empleo de un reactor de flujo en pistón, uno de mezcla completa y uno de mezcla completa seguido de otro de flujo en pistón, respectivamente.

Hasta ahora, se ha tomado el rendimiento fraccional de V como función sólo de C_A , tomando como base la cantidad consumida de este compuesto. En una definición más general, cuando hay más de un reactante, el rendimiento fraccional de un producto dado puede tomarse con respecto a un solo reactante, a todos los reactantes o a todos los productos formados.

2.4. Reacciones reversibles en paralelo

Considerando la reacción reversible de primer orden:



(37) cuya cinética es:

$$r_R = -k_1 C_A + k_2 C_R \quad (38)$$

$$r_S = -k_3 C_A + k_4 C_S \quad (39)$$

es posible, mediante la resolución de los balances de masa de los tres componentes, conocer la variación de las concentraciones de las diferentes especies con el avance de la reacción para los diferentes reactores utilizados.

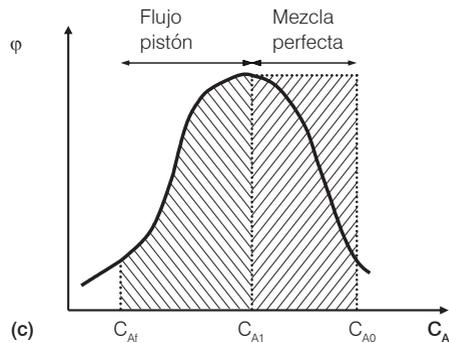
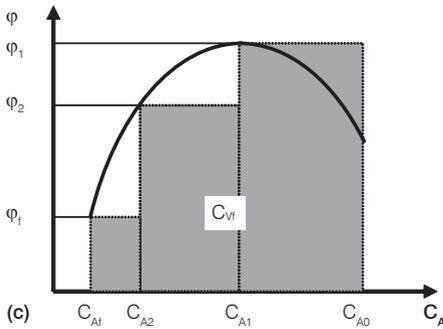
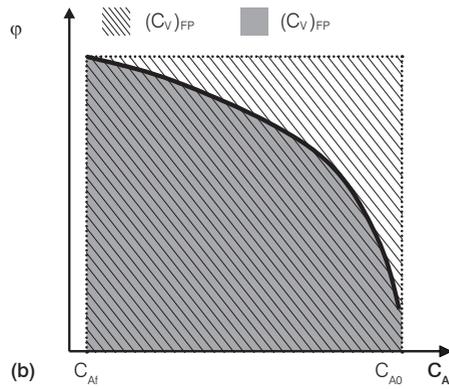
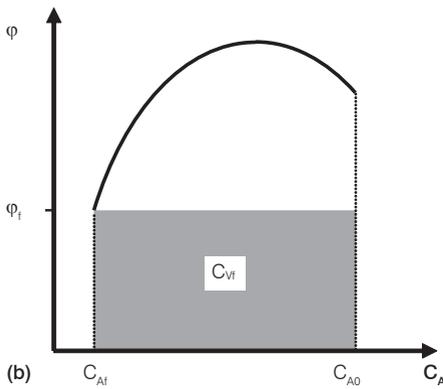
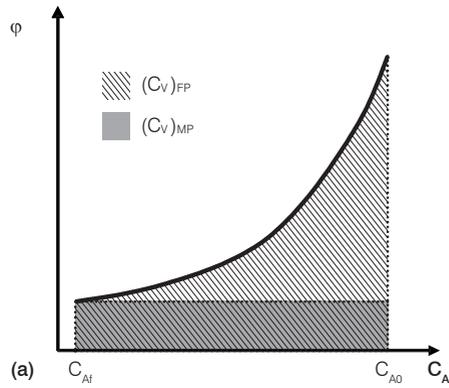
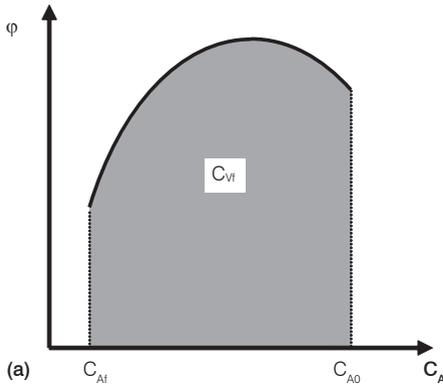


Figura 3. Curvas de rendimiento fraccional instantáneo en función de la concentración de reactivo. Forma gráfica para determinar la concentración del producto para (a) reactores de flujo en pistón o discontinuos, (b) reactores tanque continuos, o (c) cascada de reactores tanque continuos.

Figura 4. Formas características de las curvas $\phi = f(C_A)$ para las cuales la mayor producción de V se logra con: (a) reactor de flujo en pistón, (b) reactor de mezcla perfecta y (c) reactor de mezcla perfecta seguido de otro de flujo de pistón.

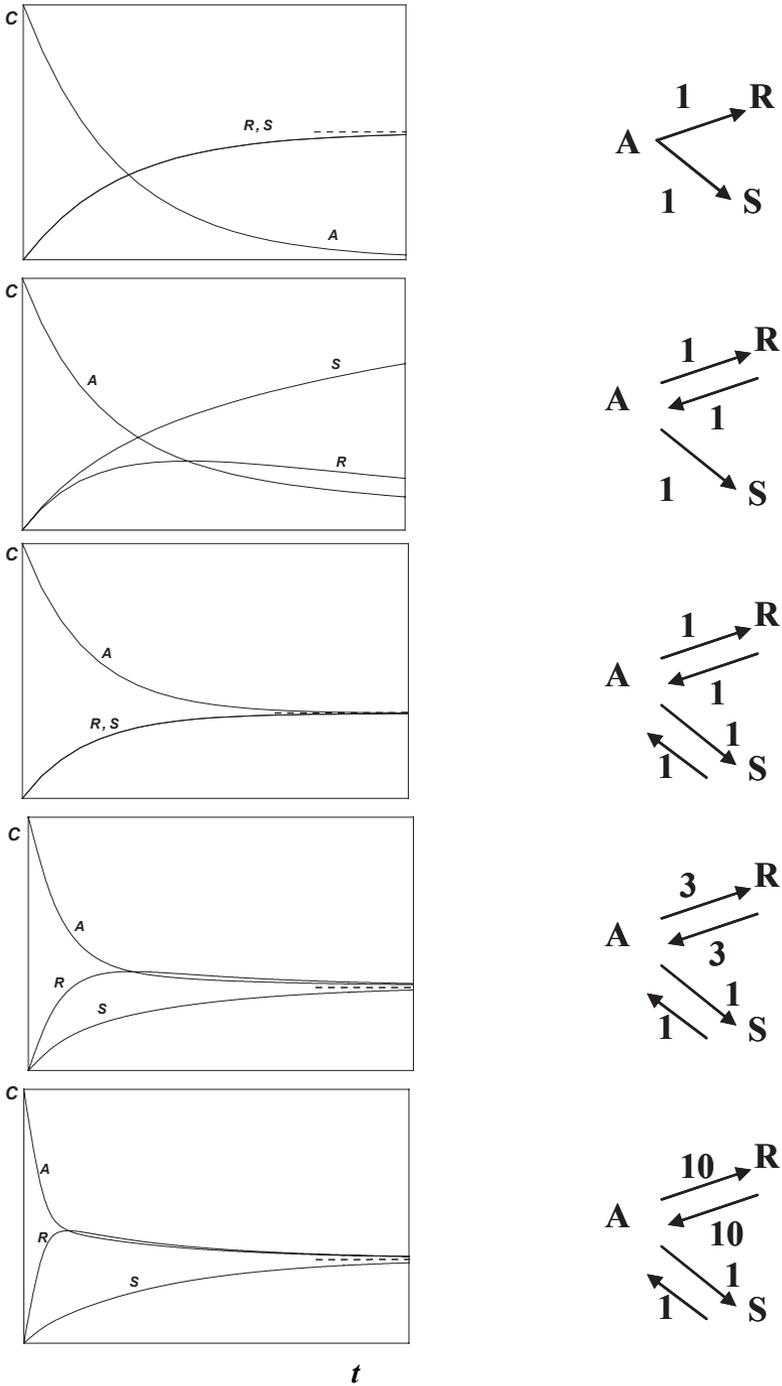


Figura 5. Curvas de concentración-tiempo para reacciones reversibles en paralelo.

En la Figura 5 se muestran las variaciones de las concentraciones A, R y S con el tiempo de residencia o el de reacción para un reactor de flujo pistón o discontinuo para diferentes valores de constantes de velocidad. En esta figura se ve que en algunas reacciones reversibles en paralelo, para determinados valores en las constantes de velocidad de reacción, la concentración de un producto puede presentar un valor máximo, y decrece posteriormente.

3. Reacciones en serie

Muchas reacciones a nivel industrial incluyen la formación de un producto intermedio estable que es capaz de seguir reaccionando para formar otras especies estables.

En este ítem se deducen las ecuaciones que relacionan la concentración con el avance de la reacción para los componentes de las reacciones consecutivas y de primer orden del tipo:



Para densidad de fluido constante, las ecuaciones de diseño para flujo pistón y reactores discontinuos son matemáticamente idénticas. Consecuentemente, se hará todo el desarrollo para el caso de *reactores de flujo en pistón* con un dado tiempo de residencia (θ_R).

Los balances de masa de cada componente, considerando ecuaciones cinéticas de primer orden e irreversibles de la reacción (40), pueden expresarse de la siguiente manera:

$$r_A = k_1 \cdot C_A = -\frac{dC_A}{d\theta_R} \quad (41) \quad r_V = -k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_V = -\frac{dC_V}{d\theta_R} \quad (42)$$

$$r_W = -k_2 \cdot C_V = -\frac{dC_W}{d\theta_R} \quad (43)$$

Para una alimentación conteniendo A con una concentración C_{A0} y exenta de V y W, la variación de las concentraciones de cada uno de los componentes con el tiempo de residencia será:

Para el componente A:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \cdot \theta_R} \quad (44)$$

Para calcular la concentración de V, se sustituye la ecuación (44) en la (42), lo que resulta:

$$\frac{dC_V}{d\theta_R} + k_2 \cdot C_V = k_1 \cdot C_{A0} \cdot e^{-k_1 \cdot \theta_R} \quad (45)$$

La resolución de esta ecuación diferencial lineal de primer orden, teniendo en cuenta que $C_{V0} = 0$, conduce a:

$$\frac{C_V}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \cdot \theta_R} - e^{-k_2 \cdot \theta_R}) \quad (46)$$

Finalmente, para el componente W:

$$\frac{C_W}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_V}{C_{A0}} \quad (47)$$

El tiempo de residencia óptimo correspondiente a la máxima concentración de V se obtiene diferenciando la ecuación (46) con respecto al tiempo de residencia e igualando a cero, y queda:

$$\theta_{R, \text{óptimo}} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} = \frac{1}{k_{\text{media log}}} \quad (48)$$

Por consiguiente, la concentración máxima de V corresponde a:

$$\frac{C_{V, \text{max}}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{k_2 / (k_2 - k_1)} \quad (49)$$

En la Figura 6 se representan las formas características que adoptan C_A y C_V en función del tiempo de residencia, mientras que la Figura 7 es una relación independiente del tiempo que relaciona concentraciones relativas de A, V y W de la reacción consecutiva formulada en (40).

Para el caso de operar esta reacción consecutiva con un reactor tanque continuo, las expresiones de las concentraciones de los diferentes componentes en función del tiempo de residencia (θ_R) resultan:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \cdot \theta_R} \quad (50) \quad \frac{C_V}{C_{A0}} = \frac{k_1 \cdot \theta_R}{(1 + k_1 \cdot \theta_R) \cdot (1 + k_2 \cdot \theta_R)} \quad (51)$$

$$\frac{C_W}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{C_V}{C_{A0}} \quad (52)$$

El valor máximo de C_V se determina haciendo $dC_V/d\theta_R = 0$, encontrándose un $\theta_{R, \text{óptimo}}$ que corresponde a:

$$\theta_{R, \text{óptimo}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} \quad (53)$$

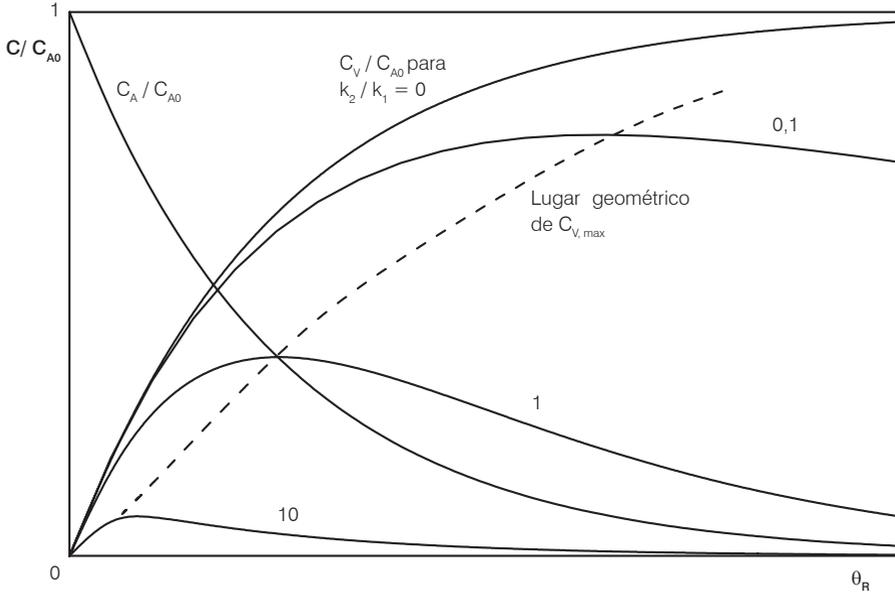


Figura 6. Formas características que adoptan las concentraciones de reactivos y productos en función del tiempo de residencia para reacción en serie.

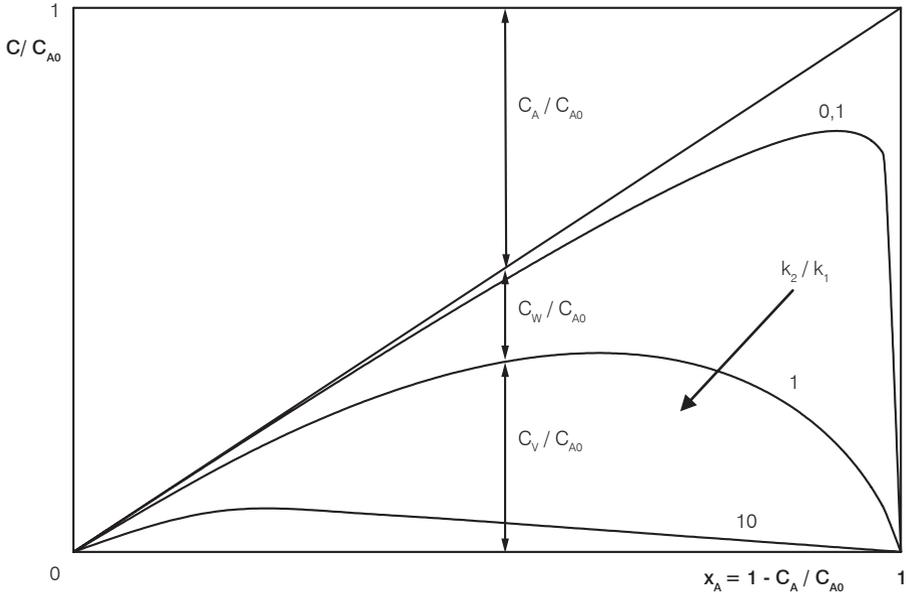


Figura 7. Distribución relativa de los componentes en función de la conversión para la reacción en un reactor de flujo pistón o tanque discontinuo.

Por consiguiente, la concentración máxima de V resulta ser:

$$\frac{C_{V, \max}}{C_{A0}} = \frac{1}{[(k_2 / k_1)^{1/2} + 1]^2} \quad (54)$$

La Figura 8 es una representación independiente del tiempo que relaciona las concentraciones de todos los reactivos y productos con la conversión de A en un reactor de mezcla perfecta.

Si comparamos las expresiones (48) y (53) relativas al tiempo de residencia óptimo necesario para lograr la concentración máxima de V, se deduce que, excepto cuando $k_1 = k_2$, en el reactor de flujo en pistón se necesita siempre un tiempo menor que en el reactor de mezcla completa. Además, se determina de las ecuaciones (49) y (54) que la concentración máxima de V que puede obtenerse en un reactor de flujo en pistón es siempre mayor que la obtenida en un reactor de mezcla completa.

En la Figura 9 se observan las curvas del rendimiento fraccional global de V en función de la conversión y de la relación de los coeficientes cinéticos k_2/k_1 para los reactores de flujo en pistón y de mezcla completa.

Dicho rendimiento fraccional ($C_V/C_{A0} - C_A$) se obtiene combinando las ecuaciones (44) y (46) para los reactores de flujo en pistón y las ecuaciones (50) y (51) para los reactores de mezcla perfecta.

Por su parte, en la abscisa se representa la conversión (x_A) que es función del tiempo de residencia (θ_R) y que se obtiene de las ecuaciones (44) y (50) para los reactores de flujo en pistón y mezcla perfecta, respectivamente.

Este rendimiento representa la selectividad de la reacción hacia el producto deseado V, observándose en la figura que el mismo es siempre mayor en el reactor de flujo en pistón que en el de mezcla completa, para cualquier conversión. También se puede apreciar en la figura que, si se trabaja con una reacción donde k_2/k_1 es mucho menor que la unidad, se puede operar el sistema a una conversión alta de A, obteniéndose todavía un elevado rendimiento del producto deseado V. Por el contrario, si la relación k_2/k_1 es mayor que la unidad, el diseño debe efectuarse para una conversión pequeña de A por paso, utilizando un separador que recircule sólo el reactivo no convertido.

3.1. Reacciones reversibles en serie

Considerando la siguiente reacción reversible de primer orden en serie:



$$r_A = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R \quad (56)$$

$$r_R = (k_3 \cdot C_R - k_4 \cdot C_S) - (k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_R) \quad (57)$$

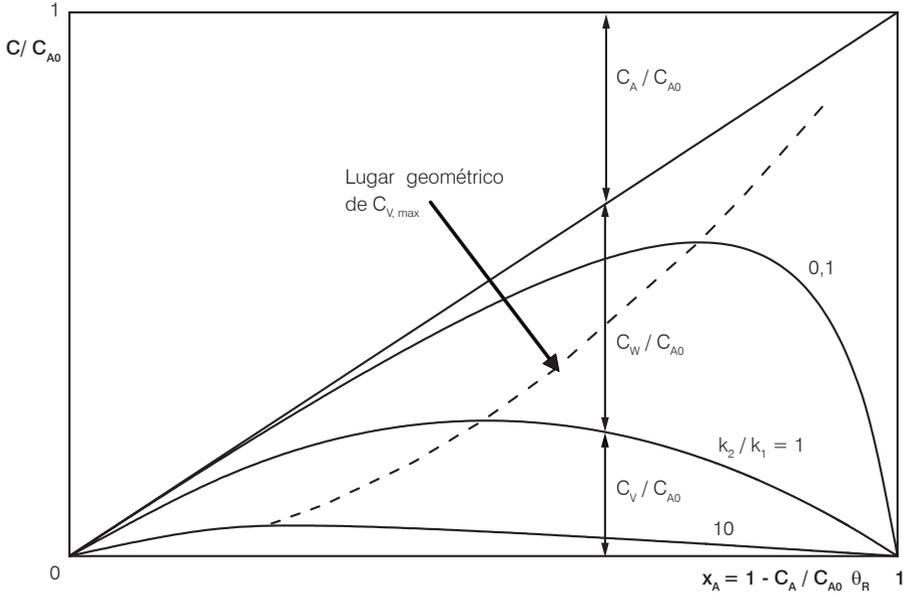


Figura 8. Distribución relativa de los componentes en función de la conversión para la reacción $A \xrightarrow{k_1} V \xrightarrow{k_2} W$, en un reactor tanque de mezcla perfecta.

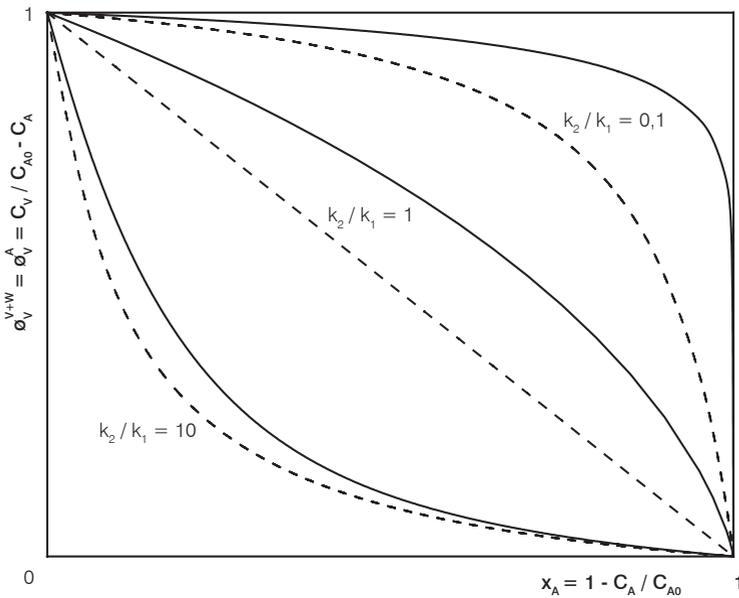


Figura 9. Comparación de los rendimientos fraccionales de V en reactores de flujo pistón y mezcla completa para las reacciones en serie de primer orden:
 — Reactor flujo pistón ---- Reactor mezcla completa

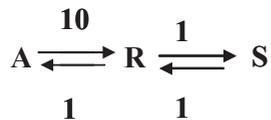
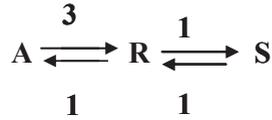
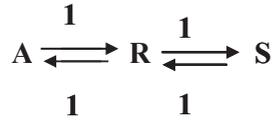
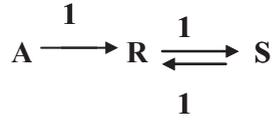
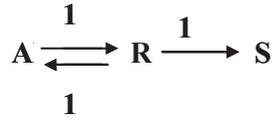
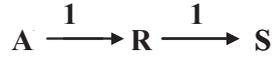
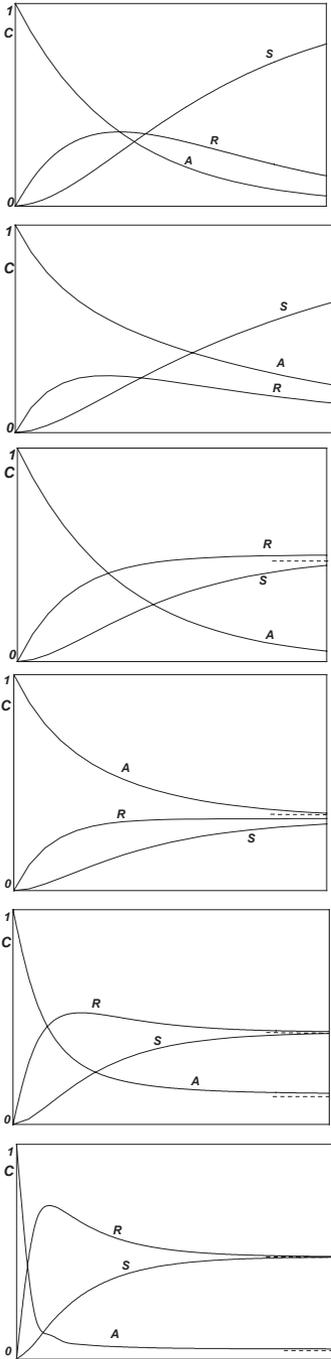


Figura 10.

Curvas de concentración-tiempo para reacciones reversibles en serie. $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} S$

se pueden obtener las variaciones de las concentraciones de las tres especies con el avance de la reacción, para los diferentes reactores utilizados, si se combinan los balances de masa de A, R y S.

Para el anterior sistema reaccionante reversible y en serie, la Figura 10 muestra las curvas concentración-tiempo de residencia (o tiempo de reacción) para los componentes en un reactor de flujo pistón o discontinuo, para diferentes valores de las constantes de velocidad.

4. Reacciones en serie-paralelo

Las reacciones múltiples donde están presentes tanto etapas en serie como en paralelo son a menudo definidas como reacciones en serie-paralelo. Un ejemplo típico es la cloración del benceno, que se puede representar en forma general como:



Estas reacciones presentan un comportamiento en paralelo con respecto al consumo de B y, a su vez, otro en serie en cuanto a las especies A, V y W.

Suponiendo que se dispone de dos recipientes, uno que contiene especies A y el otro especies B, existen varias formas de mezclar ambos contenidos que se pueden resumir en tres condiciones límites:

- Agregado lento de A a B.
- Agregado lento de B a A.
- Mezclado rápido entre A y B.

El término "lento" significa que la velocidad de agregado es menor que las velocidades de las reacciones químicas involucradas.

- *Agregado lento de A a B*

Esta forma de contacto entre ambos reactivos puede esquematizarse como un reactor tanque semicontinuo con entrada de A a un caudal pequeño (F_{A0}), sin salida y con el reactivo B dentro del reactor.

Considerando las siguientes cinéticas de segundo orden:

$$r_A = k_1 C_A C_B \quad (60) \quad r_B = k_1 C_A C_B + k_2 C_V C_B \quad (61)$$

$$r_V = -k_1 C_A C_B + k_2 C_V C_B \quad (62) \quad r_W = -k_2 C_V C_B \quad (63)$$

los balances de masa para todas las especies presentes son:

Para el reactivo A:

$$F_{A0} - k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_A}{dT} + C_A \cdot \frac{dV}{dt} \quad (64)$$

Para B:

$$(-k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_V \cdot C_B) \cdot V = V \cdot \frac{dC_B}{dT} + C_B \cdot \frac{dV}{dt} \quad (65)$$

Para V:

$$(k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_V \cdot C_B) \cdot V = V \cdot \frac{dC_V}{dT} + C_V \cdot \frac{dV}{dt} \quad (66)$$

Para W:

$$k_2 \cdot C_V \cdot C_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_W}{dT} + C_W \cdot \frac{dV}{dt} \quad (67)$$

Si resolvemos estas ecuaciones diferenciales, se podrá conocer la relación que vincula las concentraciones de todas las especies con el tiempo cuando se agrega lentamente *A* a *B*.

Cualitativamente, se puede decir que el primer agregado de *A* reacciona con *B* y es rápidamente convertido a *V*, que a su vez reacciona inmediatamente con *B*, debido a su gran cantidad en el recipiente, y produce *W*.

Utilizando este modo de mezcla de ambos reactivos, el producto *V* no aparecería en ningún momento de la reacción. Con respecto al reactivo *A*, éste sólo se hace presente cuando se agota *B*. El recipiente se enriquece cada vez más en el producto *W* hasta que todo *B* es consumido. La Figura 11 representa esquemáticamente el comportamiento de reactivos y productos presentes en el recipiente.

- Agregado lento de *B* a *A*

Esta condición puede representarse como un reactor tanque semicontinuo con entrada de *B* a un caudal pequeño (F_{B0}), sin salida y con el reactivo *A* dentro del reactor.

Los balances de masa para las especies son:

Para A:

$$-k_1 \cdot C_A \cdot C_B \cdot V = V \cdot \frac{dC_A}{dT} + C_A \cdot \frac{dV}{dt} \quad (68)$$

Para B:

$$F_{B0} - (k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_V \cdot C_B) \cdot V = \frac{dC_B}{dT} + C_B \cdot \frac{dV}{dt} \quad (69)$$

Los balances para *V* y *W* son iguales a las ecuaciones (66) y (67), respectivamente. Con la resolución de estas ecuaciones diferenciales se podrán relacionar las concentraciones con el tiempo cuando existe un agregado lento de *B* a *A*.

Con este mecanismo (agregado lento de *B* a *A*) se producen en el reactor situaciones diferentes del primer caso. El primer agregado de *B* reacciona con *A* para dar *V*, que no puede seguir reaccionando con *B*, que ya se ha consumido, para dar *W*.

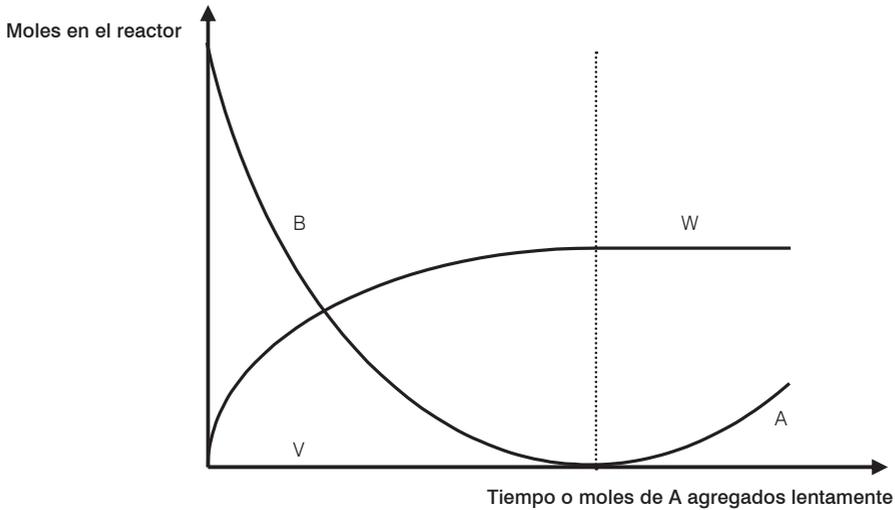


Figura 11. Comportamiento de reactivos y productos cuando se agrega lentamente A a B.

Cuando se continúa el agregado de *B*, las moléculas de *V* ya formadas competirán con las de *A* no reaccionadas por las moléculas de *B* agregadas. Debido a que inicialmente hay un gran exceso de *A*, ésta reaccionará con la mayoría de *B* para dar *V*. El producto *V* aumenta rápidamente su concentración hasta un punto máximo en donde éste está en condiciones más favorables de competir con *A* por el agregado de *B*. Luego de este valor máximo, más cantidad de *V* será consumido por reacción para dar *W* que aquella producida por la reacción (58), por ende, *V* comienza a disminuir. En el momento de agregar 2 moles de *B* por mol de *A*, la concentración de *V* será nula, y se tendrá entonces una solución que contiene sólo *W*. La Figura 12 representa esquemáticamente los cambios que ocurren.

- *Mezclado rápido entre A y B*

Con el tercer mecanismo (mezclado rápido de *A* y *B*), y considerando que la velocidad de reacción es baja comparada con el proceso de mezclado, nos encontramos en similares condiciones que las de un reactor discontinuo agitado.

Los balances de masa para las cuatro especies en un reactor discontinuo son:

Para A:

$$-k_1 \cdot C_A \cdot C_B = \frac{dC_A}{dt} \quad (70)$$

Para B:

$$-k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_V \cdot C_B = \frac{dC_B}{dt} \quad (71)$$

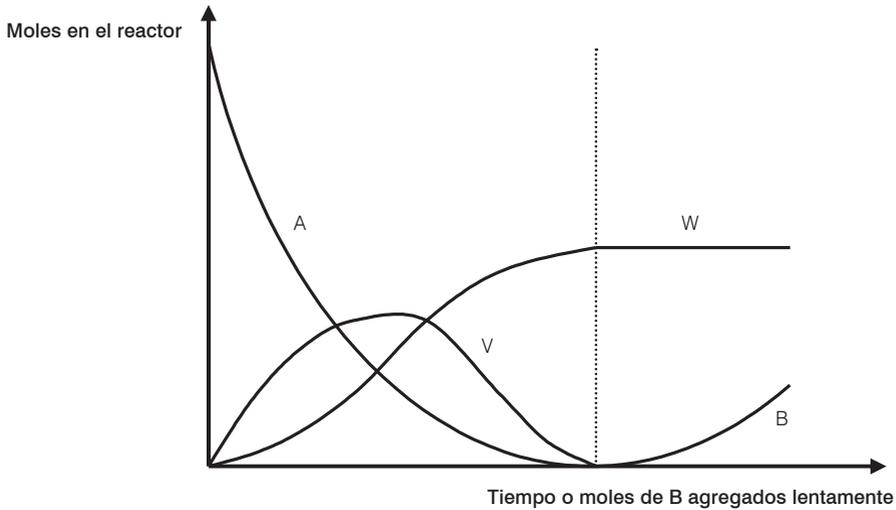


Figura 12. Comportamiento de reactivos y productos cuando se agrega lentamente B a A o se mezclan rápidamente los reactivos.

Para V:

$$k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_V \cdot C_B = \frac{dC_V}{dt} \quad (72)$$

Para W:

$$k_2 \cdot C_V \cdot C_B = \frac{dC_W}{dt} \quad (73)$$

Al comienzo de la reacción A y B se combinan para formar V, que puede luego competir con las demás moléculas de A por las de B remanentes. Al principio existe una clara desventaja de las moléculas de V con respecto de las de A, por lo que una mayor cantidad de V será producido que consumido. A medida que la concentración de V aumenta, éste compite mejor con A, pasa a través de un máximo y luego comienza a decrecer. El comportamiento general de este mecanismo de mezclado, en cuanto a la distribución de productos, es muy similar al del segundo mecanismo, representado en la figura anterior.

5. Determinación de constantes cinéticas en reacciones complejas

La determinación de una dada ecuación cinética se realiza mediante un procedimiento en dos etapas: primero se determina la variación de la velocidad con la concentración a una dada temperatura, y luego se obtiene la variación de los coeficientes cinéticos con la temperatura para obtener la ecuación cinética completa.

A los fines de obtener la expresión cinética de una reacción compleja, se debe tratar de determinar tanto los órdenes de reacción como las constantes de velocidad para cada una de las reacciones individuales involucradas.

En este ítem se presentan tres ejemplos de determinación de constantes cinéticas para reacciones complejas cuyos órdenes de reacción son conocidos.

- *Ejemplo 1: reacciones reversibles en paralelo*

Dada la reacción de descomposición de A:



con cinética de primer orden, del tipo:

$$r_A = (k_1 + k_2) C_A \quad (76) \quad r_V = -k_1 C_A \quad (77)$$

$$r_W = -k_2 C_A \quad (78)$$

Se desarrollará a continuación la forma de obtención de ambas constantes (k_1 y k_2).

Es de notar que en esta reacción el seguimiento experimental de una sola especie no es suficiente para encontrar ambas constantes. Por lo menos debe determinarse la concentración de dos especies.

Si llevamos a cabo la reacción isotérmicamente en un reactor discontinuo cargado sólo con A en una concentración C_{A0} , el balance de masa del reactivo A será:

$$-r_A = -(k_1 + k_2) \cdot C_A = \frac{dC_A}{dt} \quad (79) \quad (k_1 + k_2) \cdot \int_0^t dt = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} \quad (80)$$

$$- \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_1 + k_2) \cdot t \quad (81)$$

Si se grafica $-\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$ en función del tiempo (t), como se aprecia en la Figura 13.a,

la pendiente de la recta será $(k_1 + k_2)$.

Por otro lado, los balances de masa de V y W en un reactor discontinuo serán:

$$-r_V = k_1 \cdot C_A = \frac{dC_V}{dt} \quad (82) \quad -r_W = k_2 \cdot C_A = \frac{dC_W}{dt} \quad (83)$$

Si dividimos ambos balances de masa:

$$\frac{r_V}{r_W} = \frac{dC_V}{dC_W} = \frac{k_1}{k_2} \quad (84)$$

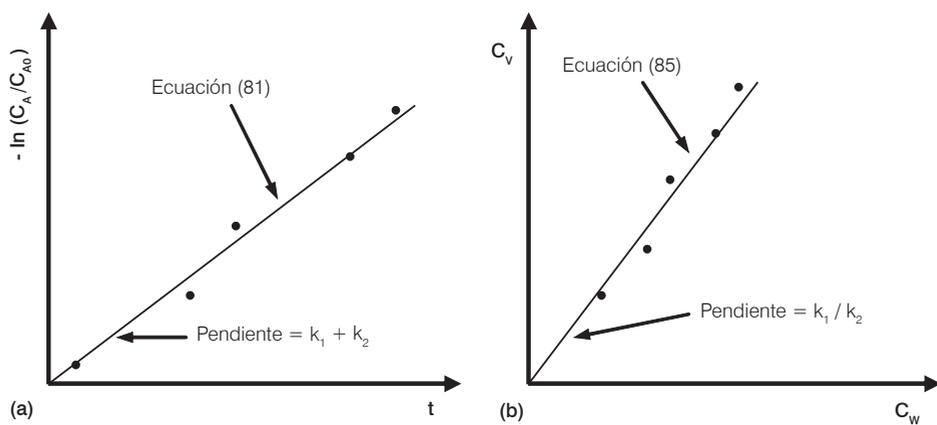


Figura 13. Determinación experimental de constantes de velocidad de reacción para reacciones en paralelo de primer orden: **(a)** representación gráfica de la ecuación (81), **(b)** representación gráfica de la ecuación (85).

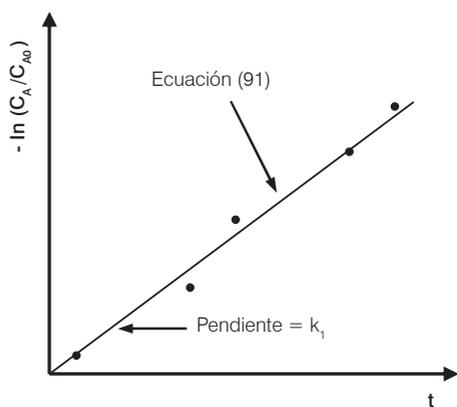


Figura 14. Representación gráfica de la ecuación (91).

que, luego de integrada y conociendo que $C_{V_0} = C_{W_0} = 0$, queda simplemente:

$$\frac{C_V}{C_W} = \frac{k_1}{k_2} \quad (85)$$

Si graficamos la concentración de V en función de la del producto W, como se observa en la Figura 13.b, la pendiente de la recta obtenida será igual a k_1/k_2 .

De esta manera, conociendo tanto $(k_1 + k_2)$ como la relación (k_1/k_2) , podemos determinar los valores de ambas constantes cinéticas.

- *Ejemplo 2:* reacciones irreversibles en serie

Consideremos la reacción de primer orden en serie del tipo:



cuyas ecuaciones cinéticas para las tres especies son:

$$r_A = k_1 C_A \quad (87) \quad r_V = -k_1 C_A + k_2 C_V \quad (88)$$

$$r_W = -k_2 C_V \quad (89)$$

Suponiendo que esta reacción se lleve a cabo en un reactor discontinuo cargado sólo con A en una concentración C_{A_0} , el balance de masa del reactivo A será:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (90)$$

Integrando la ecuación (90), se llega a:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = k_1 \cdot t \quad (91)$$

Si graficamos $-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}}$ en función del tiempo de reacción, se obtiene una recta cuya pendiente es k_1 (Figura 14).

Para determinar k_2 es necesario realizar un balance de masa para otras especies (V o W). El balance de masa del producto V en un tanque discontinuo es:

$$r_V = -k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot C_V = -\frac{dC_V}{dt} \quad (92)$$

Si reemplazamos C_A según la ecuación (91) y resolvemos la ecuación diferencial resultante, se puede determinar la concentración de V:

$$C_V = C_{A0} \cdot k_1 \cdot \left(\frac{e^{-k_1 \cdot t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 \cdot t}}{k_1 - k_2} \right) \quad (93)$$

De la ecuación (93) se puede obtener el valor de k_2 , conociendo la concentración de V a distintos tiempos de reacción. De la misma forma podemos conocer la variación de la concentración de W, que es igual a:

$$C_W = C_{A0} \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right) \quad (94)$$

Como ha sido demostrado anteriormente, el producto intermedio V presenta un valor máximo en su concentración, el cual puede encontrarse al diferenciar C_V (de la ecuación (93) con respecto al tiempo e igualando a cero. El tiempo en que se detecta la concentración máxima de V está dado por:

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{1}{k_{media \log}} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (95)$$

Por su parte, combinando las ecuaciones (93) y (95) se obtendrá la concentración máxima de V:

$$\frac{C_{V, max}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot k_2^{k_2 / k_2 - k_1} \quad (96)$$

La Figura 15 muestra las características de las curvas concentración-tiempo de los tres componentes.

Conocido k_1 de la Figura 14, otro modo de obtener k_2 sería utilizar las ecuaciones (95) o (96), y reemplazar en las mismas el valor experimental de $t_{m\acute{a}x}$ o $C_{V, m\acute{a}x}$.

- *Ejemplo 3: reacciones irreversibles en serie-paralelo*

Un ejemplo característico de estas reacciones se puede esquematizar de la siguiente manera:



Las ecuaciones cinéticas correspondientes de segundo orden e irreversibles y los balances de masa de las especies en un reactor discontinuo cargado sólo con A y B en una concentración C_{A0} y C_{B0} , respectivamente, son:

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_B \quad (99)$$

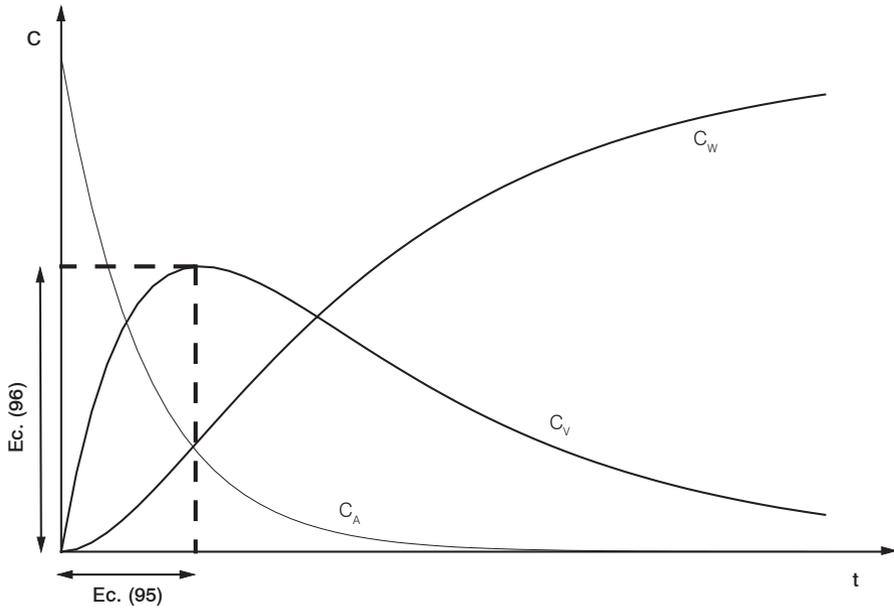


Figura 15. Curvas típicas de concentración-tiempo para una reacción en serie de primer orden del tipo $A \rightarrow V \rightarrow W$.

$$r_B = -\frac{dC_B}{dt} = +k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_R \cdot C_B \quad (100)$$

$$r_R = -\frac{dC_R}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_R \cdot C_B \quad (101)$$

$$r_T = -\frac{dC_T}{dt} = -k_2 \cdot C_R \cdot C_B \quad (102)$$

$$r_S = -\frac{dC_S}{dt} = -k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_R \cdot C_B \quad (103)$$

Si combinamos las ecuaciones (99) y (101) y eliminamos el tiempo como variable, se obtiene:

$$\frac{dC_R}{dC_A} = \frac{-k_1 \cdot C_A \cdot C_B + k_2 \cdot C_R \cdot C_B}{k_1 \cdot C_A \cdot C_B} = \frac{k_2 \cdot C_R}{k_1 \cdot C_A} - 1 \quad (104)$$

Esta ecuación diferencial puede resolverse con el siguiente cambio de variables:

$$\frac{C_R}{C_A} = y \quad \text{de donde} \quad C_R = y C_A \quad (105)$$

Al diferenciar la ecuación (105) con respecto a C_A :

$$\frac{dC_R}{dC_A} = C_A \cdot \frac{dy}{dC_A} + y \quad (106)$$

Al combinar las ecuaciones (104) y (106) y definir $x = k_2/k_1$, se obtiene:

$$C_A \cdot \frac{dy}{dC_A} + y = x \cdot y - 1 \quad (107)$$

Si se reordena la ecuación se llega a:

$$\frac{dy}{y(x-1) - 1} = \frac{dC_A}{C_A} \quad (108)$$

En la ecuación (108) se integra el primer miembro entre $y_o = C_{R_o}/C_{A_o}$ e $y = C_R/C_A$, mientras el segundo miembro entre C_{A_o} y C_A . En este caso $y_o = 0$, ya que $C_{R_o} = 0$. De esta manera se obtiene:

$$\frac{1}{x-1} \cdot \ln [1 - (x-1) (C_R/C_A)] = \ln \frac{C_A}{C_{A_o}} \quad (109)$$

Despejando el valor de x de la ecuación (109) se llega a la relación existente entre ambas constantes cinéticas de velocidad de reacción (k_2/k_1). Una forma de obtener k_1 sería a partir de la ecuación (99):

$$k_1 = \frac{r_A}{C_A \cdot C_B} \quad (110)$$

La velocidad de reacción de A (r_A) se puede obtener experimentalmente si se conoce la variación de la concentración de A (C_A) con el tiempo de reacción. Así, conocidas r_A , C_A y C_B para varios tiempos de reacción, es posible determinar k_1 .

Finalmente, una vez conocida la relación k_2/k_1 y k_1 , se obtiene k_2 .

Nomenclatura. Capítulo 9

r_i	Velocidad de desaparición de la especie i
C	Concentración molar
C_0	Concentración inicial
C_f	Concentración final
k	Constante específica de velocidad de reacción
α, β	Órdenes de reacción
A	Factor preexponencial
E	Energía de activación
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura
P	Producción
V	Volumen de reactor
t	Tiempo
θ_R	Tiempo de residencia
ϕ	Rendimiento fraccional instantáneo
Φ	Rendimiento fraccional global
v	Coefficiente estequiométrico
Fv	Caudal volumétrico
F	Caudal molar

Apéndice I

Transferencia de calor en reactores tanque

1. Transferencia de calor en reactores tanque

La transferencia térmica de los reactores tanque agitados es función de las propiedades físicas del sistema reaccionante y del fluido de intercambio, de la geometría del sistema, del material y espesor de las paredes, del grado de agitación, etc. Existen correlaciones para el cálculo de los coeficientes de película y se conocen también las conductividades térmicas de prácticamente todos los materiales utilizados en la construcción de reactores, por lo que es perfectamente factible hacer una buena estimación del coeficiente global de transferencia a usar.

A continuación se discuten las formas que tomarán las ecuaciones de transferencia térmica y se dan algunos valores aproximados de los coeficientes globales, recordando que *en cada caso particular éstos deberán ser calculados con las correlaciones existentes*.

1.1. Camisa

El caso de tanques con camisa, Figura a, puede contemplarse de diversos modos. El más simple es donde el fluido de intercambio puede considerarse a temperatura constante ($t_1 = t_2$). Este hecho se da cuando se trabaja con un vapor condensante o cuando el caudal másico G del fluido de intercambio es muy alto, de manera que $t_1 \cong t_2$, o también cuando las diferencias entre T y t_1 o t_2 son tan grandes que el cociente $(T - t_1) / (T - t_2)$ es aproximadamente igual a la unidad. Para estos casos:

$$Q = A \cdot U \cdot (T - t_1) \quad (1)$$

En donde no pueda aceptarse la hipótesis $t_1 = t_2$, se considera la camisa en sí comportándose como un reactor tanque, es decir, el caudal másico G que entra en la camisa toma instantáneamente y en cualquier lugar de la misma la temperatura t_2 ,

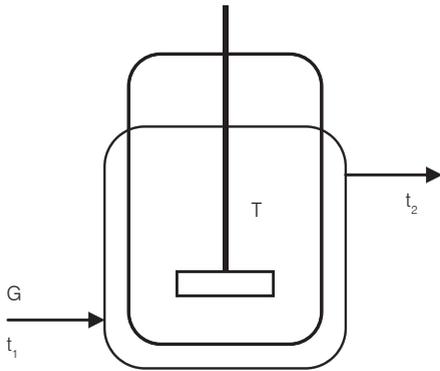


Figura a.

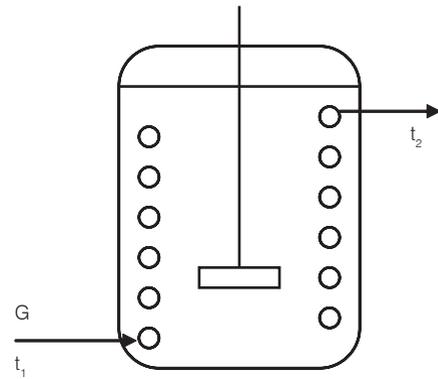


Figura b.

luego: $Q = A \cdot U \cdot (T - t_2)$ (2) y también: $Q = G \cdot C p_m \cdot (t_2 - t_1)$ (3)

Donde $C p_m$ está dado por unidad de masa del fluido de intercambio. Si igualamos (2) y (3) y despejamos t_2 :

$$t_2 = \frac{t_1 + \varnothing \cdot T}{1 + \varnothing} \quad (4) \quad \text{Siendo: } \varnothing = \frac{A \cdot U}{G \cdot C p_m} \quad (5)$$

Reemplazamos (4) en (3): $Q = \frac{G \cdot C p_m \cdot \varnothing}{1 + \varnothing} (T - t_1)$ (6)

Queda claro que Q tomará valores positivos para enfriamiento y negativos para calentamiento. A continuación se dan valores típicos de U en Kcal/m²h °C para el caso de camisa:

Tipo de fluido en la camisa	Tipo de fluido en el tanque	Rango de valores típicos de U (Kcal/h.m ² .°C)
vapor condensante	líquido	400 -1200
vapor condensante	líquido en ebullición	600 -1500
Agua refrigerante o salmuera	líquido	150 - 300

1.2. Serpentín interno

Se lo esquematiza en la Figura b. Acepta dos posibilidades. La primera es $t_1 \cong t_2 = \text{cte.}$, válida para vapor condensante o para gran caudal G de líquido de enfriamiento. Aquí es totalmente válida la ecuación (1). La segunda situación se da cuando $t_1 \neq t_2$. Sea el caso de enfriamiento indicado en la Figura c.

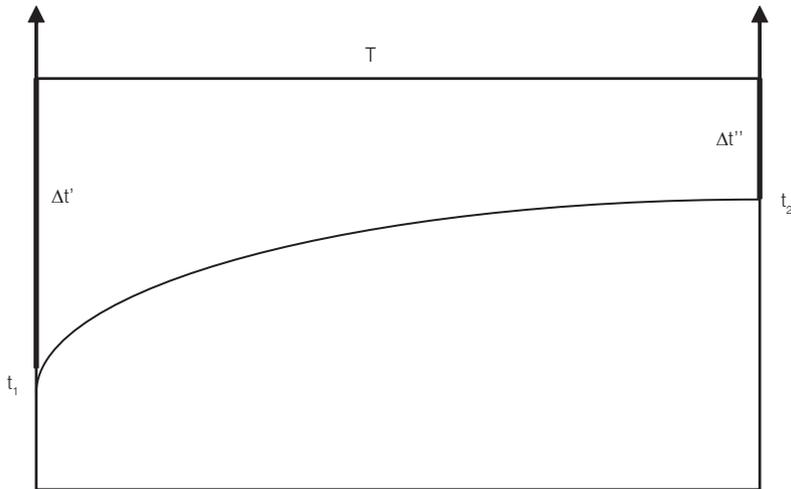


Figura c. Longitud del serpentín

Según lo visto en transmisión del calor:
$$Q = A \cdot U \frac{\Delta t' - \Delta t''}{\ln \frac{\Delta t'}{\Delta t''}} \quad (7)$$

que conduce a:
$$Q = A \cdot U \frac{t_2 - t_1}{\ln \frac{(T - t_1)}{(T - t_2)}} \quad (8)$$

también:
$$Q = G \cdot C p_m (t_2 - t_1) \quad (9)$$

Despejamos t_2 de (8) y (9):
$$t_2 = T - (T - t_1) \cdot e^{-\Phi} \quad (10)$$

donde Φ tiene el significado dado en (5).

Reemplazamos (10) en (9):
$$Q = G \cdot C p_m (1 - e^{-\Phi}) \cdot (T - t_1) \quad (11)$$

Seguidamente, se dan valores aproximados de U en $\text{Kcal}/(\text{h})(\text{m}^2)(^\circ\text{C})$ para el caso de serpentín interno:

Tipo de fluido en el serpentín	Tipo de fluido en el tanque	Rango de valores típicos de U ($\text{Kcal}/\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)
Vapor condensante	líquido	600 - 2000
Vapor condensante	líquido en ebullición	1000 - 3000
Agua refrigerante o salmuera	líquido	400 - 1000

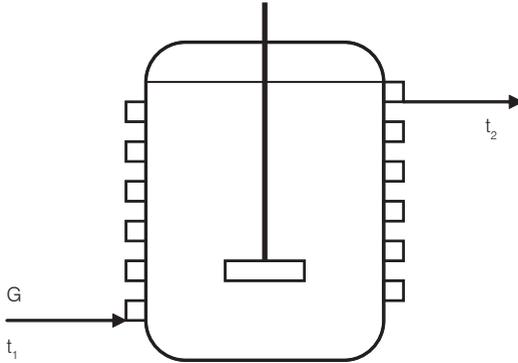


Figura d.

1.3. Serpentín externo

Se utiliza generalmente el tipo de tubo achatado como el representado en la Figura d. Las ecuaciones que expresan Q son idénticas. Para $t_1 \cong t_2$ es válida la ecuación (1) y para $t_1 \neq t_2$ la ecuación (11).

Tipo de fluido en el serpentín	Tipo de fluido en el tanque	Rango de valores típicos de U (Kcal/h.m ² .°C)
Vapor condensante	líquido	400 - 1500
Vapor condensante	líquido en ebullición	600 - 2000
Agua refrigerante o salmuera	líquido	300 - 800

2. Resumen

La transferencia de calor en reactores tanque puede expresarse con una simple ecuación:

$$Q = b \cdot (T - t_1) \quad (12)$$

donde b es un parámetro dado por la geometría del sistema y las propiedades del fluido de intercambio. En la tabla siguiente se dan las expresiones del coeficiente b para los distintos casos antes presentados.

Caso	Expresión de b
Camisa ($t_1 \cong t_2$)	$b = A \cdot U$
Serpentín interno ($t_1 \cong t_2$)	
Serpentín externo ($t_1 \cong t_2$)	
Vapor condensante	
Camisa ($t_1 \neq t_2$)	$b = \frac{G \cdot C\rho_m \cdot \emptyset}{1 + \emptyset}$
Serpentín interno ($t_1 \neq t_2$)	$b = G \cdot C\rho_m (1 - e^{-\emptyset})$
Serpentín externo ($t_1 \neq t_2$)	

En esta tabla $\emptyset = \frac{A \cdot U}{G \cdot C\rho_m}$, que es una de las formas del número de Stanton.

Nomenclatura. Apéndice I

A	Área de transferencia térmica
C_{p_m}	Capacidad calorífica másica
G	Caudal másico
Q	Energía térmica intercambiada con el medio por unidad de tiempo
t	Temperatura del fluido de intercambio
T	Temperatura de la mezcla reaccionante
U	Coeficiente global de transferencia térmica
Φ	Coeficiente definido en la ecuación (5). Número de Stanton.

Subíndices

1	Entrada del fluido de intercambio
2	Salida del fluido de intercambio

Apéndice II

Caída de presión y transferencia de calor en reactores tubulares

1. Caída de presión en reactores tubulares

1.1. Tubo vacío

Si opera un reactor tubular, con un sistema reaccionante en fase homogénea, puede producirse una apreciable caída de presión, particularmente cuando se trabaja con gases. Dicha variable irá tomando valores decrecientes a lo largo del reactor debido a un consumo de energía por la fricción del fluido con las paredes del mismo. Este efecto se conoce como “pérdida de carga” y deberá tenerse en cuenta ya que puede afectar la conversión de equilibrio termodinámico o la velocidad con la que la reacción se produce.

Si tenemos en cuenta que los términos comprendidos en el balance de energía mecánica para un reactor tubular, que representan las variaciones de energía cinética y potencial, son despreciables, la caída de presión que se registra en dicho reactor será debida al efecto de la fricción. De tal manera, haciendo un balance de energía mecánica en el reactor, queda la siguiente ecuación diferencial:

$$dP = -2 \cdot f \frac{\rho \cdot v^2}{g_c \cdot D} dz \quad (1)$$

Donde:

f = factor de fricción de Fanning

ρ = densidad del fluido

v = velocidad del fluido

D = diámetro del tubo

g_c = factor gravitacional

El factor de Fanning es función del número de Reynolds como se muestra en la Figura a (se deberá tener cuidado con este factor debido a que distintos autores

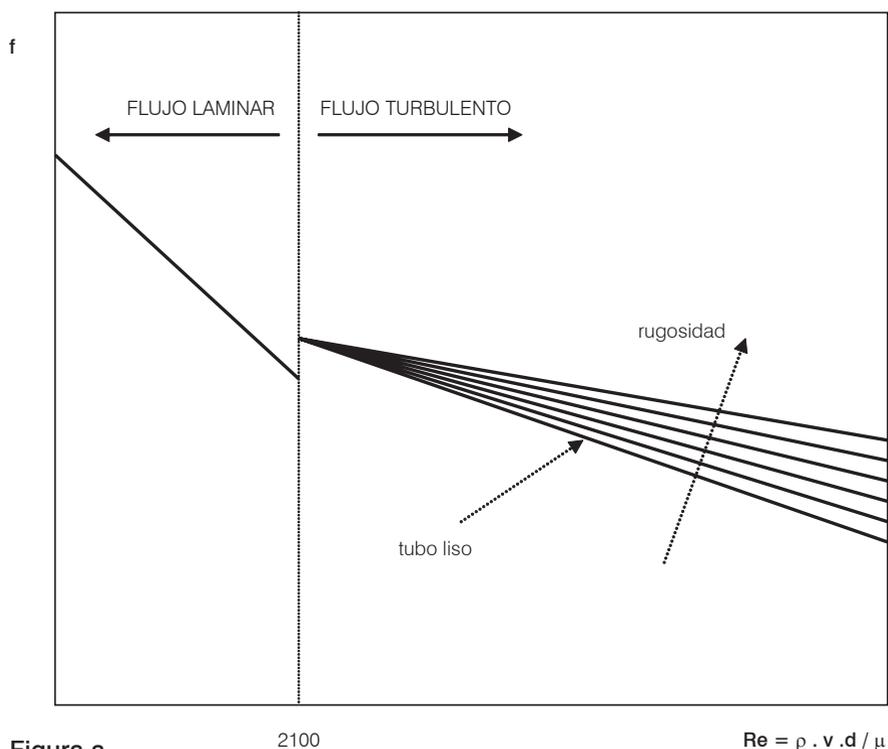


Figura a.

utilizan diferentes definiciones del mismo) o bien de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Para flujo laminar} \quad Re < 1200: \quad f = 16/Re \quad (2)$$

$$\text{Para flujo turbulento} \quad Re > 2100 \quad f = 0,0014 + 0,125 (1/Re)^{0,32} \quad (3)$$

Para el flujo turbulento, la siguiente ecuación de Von Karman (4) permite determinar con más seguridad el factor de fricción, pero resulta más compleja:

$$1 / \sqrt{f} = 4 \cdot \log (Re \cdot \sqrt{f}) - 0,4 \quad (4)$$

Además, cuando el diseño del reactor requiere que éste tenga codos, restricciones, válvulas, cambios de sección, etc., deberá ser contemplado para el cálculo de la caída de presión. De igual manera que se tendrá en cuenta la rugosidad natural de la tubería o la producida por depósitos o ensuciamientos.

1.2. Tubo relleno

Para este caso, es evidente que se producirá una caída de presión más apreciable,

ya que a la fricción del fluido con las paredes se le suma la que se produce con la superficie de las partículas.

La caída axial de presión en un reactor tubular con lecho relleno puede determinarse con la siguiente ecuación, similar a la ecuación (1):

$$dP = f_p \frac{\rho \cdot v^2}{g_c \cdot d_p} dz \quad (5)$$

Donde:

v = velocidad del fluido considerada sobre la sección del tubo vacío.

d_p = diámetro equivalente de partícula = diámetro de una esfera que tiene la misma área que la partícula del relleno

f_p = factor de fricción para tubo relleno. Este factor de fricción se puede determinar de la ecuación de Ergun, quien, luego de varias experiencias, demostró que se puede calcular con la siguiente correlación:

$$f_p = \frac{1 - \delta}{\delta^3} \left[1,75 + 150 \frac{(1 - \delta)}{Re_p} \right] \quad (6)$$

Donde:

δ = porosidad del lecho = volumen del espacio hueco/volumen total del lecho

$$Re_p = \frac{\rho \cdot v \cdot d_p}{\mu} \quad (\text{Número de Reynolds de partícula})$$

Nótese que el factor de fricción contempla ahora la forma y el tamaño de la partícula y la porosidad del lecho.

Para valores bajos del número de Reynolds el gradiente de presión es proporcional a la velocidad, y para valores altos (régimen turbulento) es proporcional al cuadrado de la velocidad.

Para una mezcla de partículas con diámetros equivalentes $d_{p1}, d_{p2}, d_{p3} \dots d_{pn}$, con fracciones de volumen $v_1, v_2, v_3 \dots v_n$, el diámetro equivalente promedio será:

$$\frac{1}{(d_p)_{promedio}^3} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{(d_p)_i^3} \quad (7)$$

Si el diámetro de la partícula es una fracción apreciable del diámetro del reactor (D), la caída de presión disminuye y esto puede obtenerse aproximadamente dividiendo el segundo miembro de la ecuación (5) por un factor igual a:

$$\left(1 + 3,5 \frac{d_p}{D} \right) \quad (8)$$

1.3. Aplicación al diseño

Las ecuaciones (1) y (5) nos permitirán calcular la caída de presión a lo largo del tubo siempre que calculemos previamente las propiedades del fluido necesarias, como viscosidad, densidad y velocidad, para cada posición axial, ya que se verán modificadas por variables como temperatura, compresibilidad del fluido, cambio del número de moles, etc., que pueden variar a lo largo del tubo.

Así se nos pueden presentar distintos casos para la aplicación de las ecuaciones citadas.

Para encarar el diseño del reactor se propone seguir los siguientes pasos:

Primero, calcular el reactor considerando que la presión no se modifica y por lo tanto obtendremos las dimensiones del reactor teniendo solamente en cuenta posbalances de masa y de energía.

Segundo, calcular el valor que toma dP/dz en las condiciones de entrada y en las de salida suponiendo la presión de salida igual a la de entrada:

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{z=0} = A_0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{dP}{dz}\right)_{z=L} = A_L$$

Tomar la media aritmética de los valores obtenidos:

$$\bar{A} = \left(\frac{A_0 + A_L}{2}\right)$$

Integrar la ecuación $\frac{dP}{dz} = \bar{A}$ entre los límites ($z = 0, P = P_0$) y ($z = L, P = P_L$), determinando así el valor de la presión de salida. Resulta:

$$P_L = P_0 + \bar{A} \cdot L$$

La caída de presión porcentual:

$$\Delta P_{\%} = \left(\frac{P_0 - P_L}{P_0}\right) \cdot 100 = \frac{\Delta P}{P_0} \cdot 100$$

puede clasificarse como: *despreciable*, *sensible* o *importante*. Los rangos numéricos para encasillarlos dependerán del criterio del proyectista, pero valores razonables podrían ser $< 5\%$, $5 - 20\%$ y $> 20\%$, respectivamente.

Si la caída de presión porcentual resultante del cálculo anterior fuera menor del 5% (*despreciable*), el diseño se puede considerar finalizado. Si el valor porcentual entrara en el rango *sensible*, se puede recalcular A_L (el valor de A_0 no se modifica) con la presión de salida obtenida. Se promedian entonces A_0 y el nuevo valor de A_L y se integra obtenién-

dose ahora un nuevo valor de $\Delta P_{\%}$ y por ende la nueva presión de salida. Se rediseña el reactor considerando una presión media aritmética constante a lo largo del mismo. De esta manera está finalizado el diseño.

Si se presenta el caso de una caída de presión *importante*, el diseño del reactor debe realizarse resolviendo simultáneamente las ecuaciones de balance de masa, balance de energía y caída de presión por incrementos finitos u otro método numérico adecuado.

1.4. Criterios prácticos

Ya que no se puede decir con generalidad cuál es una caída de presión que resulte antieconómica, porque depende de cada caso en particular, se puede fijar en forma general y práctica cómo afectan a la misma los distintos parámetros.

La porosidad del lecho será función del tamaño de partícula del catalizador y de la relación de ésta con el diámetro del tubo. Para la mayoría de los reactores industriales el rango de porosidad está entre 0,4 y 0,6, ya sean esferas, cilindros o pastillas. En bibliografía existen gráficas que dan la porosidad en función de la relación de dichos diámetros. Es evidente que, cuando el diámetro de partícula se hace grande con relación al diámetro del tubo, la porosidad crece notablemente.

En los casos de sistemas heterogéneos sólidos-gas, donde la velocidad del proceso sea controlada por las etapas de transferencia de masa tanto interna como externa, las pequeñas partículas aumentarán la eficiencia del catalizador, puesto que ofrecerán menor resistencia a la transferencia de calor y masa y mejorarán el contacto entre reactantes y catalizador, pero introducirán una gran caída de presión. En reactores industriales, hablar de partículas pequeñas equivale a tener diámetros menores de 3 mm (aprox. 1/8 pulgada). Las partículas mayores de este diámetro no tendrán las bondades de las más pequeñas, pero la caída de presión será menor y requerirá menos potencia de bombeo para impulsar los reactivos.

Habrà, por lo tanto, un diámetro de partícula que nos dé una caída de presión óptima en cuanto al factor económico, lo cual es prácticamente imposible de determinar por la gran cantidad de factores que intervienen.

Un concepto importante para tener en cuenta es que, a baja presión (por ejemplo, 1 atm), la caída de presión puede representar valores muy elevados, como por ejemplo el 50 % en 30 cm. Esto implicaría una densidad muy baja a la salida y por ende la velocidad en esa posición puede aproximarse a la del sonido, y si estos gases deben ser tomados por un soplador o compresor para enviarlos a las siguientes etapas del proceso, la potencia requerida será elevada. A los efectos de comparar, se puede decir que para una presión de 7 atm, si trabajamos con el mismo caudal másico que en el caso anterior, se produciría una caída de presión del 1 % para igual distancia. De este modo, la velocidad del gas de salida no es tan alta, la densidad no es tan baja y se requiere menor potencia de bombeo.

Un análisis semicualitativo aclara estos conceptos. Teniendo en cuenta que $G = \rho \cdot v$ y que ρ es proporcional a P , si se mantiene el caudal másico constante y la presión disminuye a lo largo del tubo, la densidad de los gases disminuirá, por lo tanto la velocidad de los mismos se verá incrementada.

Por otra parte, la caída de presión es inversamente proporcional a la densidad (a G constante). Entonces, para igual caudal másico se demuestra que:

$$\Delta P_1 / \Delta P_2 \cong \rho_2 / \rho_1$$

Siendo (1) las condiciones de baja presión (1 atm) y (2) las condiciones de alta presión (7 atm). Si se pretende saber qué caída de presión se produciría a 7 atm, tenemos:

$$\Delta P_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2} \Delta P_1 = \frac{1}{7} \cdot 0,5 = 0,07$$

que representa el 1 % anteriormente citado.

Otros tipos de consideraciones deberán también ser tenidas en cuenta, como la velocidad de pasaje de reactantes, ya que velocidades muy grandes pueden provocar arrastre de polvos de catalizador, o bien si el flujo es ascendente puede provocar la fluidización del lecho. Si la caída de presión fuese apreciable, quizás el sistema permita adoptar la opción de tubos en paralelo, ya que para igual volumen de reactor diseñado tendríamos caídas de presión menores en cada tubo.

2. Transferencia de calor en reactores tubulares

El diseño de los reactores tubulares con intercambio de calor necesita del conocimiento del coeficiente global de transferencia de calor para determinar la evolución térmica del reactor por medio de los balances de masa y energía.

El intercambio de calor traerá como consecuencia un gradiente radial de temperatura y por lo tanto de velocidad de reacción y de concentración, y hará perder al reactor las características de flujo pistón ya indicadas en el Capítulo 5.

Como hipótesis simplificante, a los efectos de mantener el carácter unidimensional del reactor, se considerará que para cada posición axial la sección transversal toma una temperatura media T y que toda la resistencia a la transferencia de calor dentro del reactor se concentra en la película adosada a la pared interna del tubo.

Mientras tanto, el coeficiente global de transferencia de calor, U , resultará fundamentalmente del aporte de los coeficientes peliculares internos y externos (h_{int} y h_{ext}), ya que la conductividad del material de la pared generalmente es elevada. Así:

$$1/U \cong 1/h_{int} + 1/h_{ext} \tag{9}$$

Cuando la temperatura de la pared se mantiene constante, la fuerza impulsora a la transferencia de calor (gradiente de temperatura) se toma como la diferencia entre la temperatura media T y la temperatura de pared, por lo tanto $U = h_{int}$ y así se aplica en la ecuación (V-22) y en el ejemplo (V-5).

Para poder determinar el coeficiente pelicular externo, h_{ext} , se requiere que se adopte previamente un modelo geométrico del reactor con su sistema de intercambio, o sea, en última instancia, el modelo del intercambiador de calor. Luego es posible, mediante las correlaciones existentes, determinar el h_{ext} . Para ello recomendamos recurrir a los textos clásicos de transferencia de calor.

El valor del coeficiente de transferencia térmica dentro del reactor, h_{int} , dependerá de las propiedades del fluido y de las condiciones fluidodinámicas dentro del reactor (lo que implica fijar o adoptar un diámetro de tubo) y puede ser determinado mediante distintas correlaciones y según el reactor esté constituido por tubos vacíos o rellenos.

2.1. Tubo vacío

En los casos de tubo vacío, el coeficiente de transferencia de calor, h_{int} , puede ser estimado con la relación de Dittus-Boelters.

$$\frac{h_{int} \cdot D}{k} = 0,023 (Re)^{0,8} (Pr)^q \quad (10)$$

Donde:

$$Re = \frac{G \cdot D}{\mu} \quad (\text{Número de Reynolds}) \quad Pr = \frac{Cp_m \mu}{k} \quad (\text{Número de Prandtl})$$

D = diámetro del reactor o tubo

k = conductividad térmica de la mezcla reaccionante

μ = viscosidad de la mezcla

ρ = densidad de la mezcla reaccionante

$Cp_m = \frac{1}{\rho} \sum C_{p_i} C_i$ (capacidad térmica de la masa reaccionante por unidad de masa)

G = caudal másico de la mezcla reaccionante por unidad de área transversal del tubo

q = constante igual a 0,3 cuando el tubo se enfría y a 0,4 cuando se calienta

Algunas veces a q se le da un valor promedio de 1/3, por lo que la ecuación anterior reordenada sería, definiendo el número de Stanton:

$$St = \left(\frac{h_{int} \cdot D}{k} \right) \left(\frac{\mu}{G \cdot D} \right) \left(\frac{k}{\mu \cdot Cp_m} \right) = 0,023 (Re)^{-0,2} (Pr)^{-2/3} \quad (11)$$

que es una forma de la ecuación de Colburn.

2.2. Tubo relleno

Para estos casos el coeficiente de transferencia, favorecido por el relleno, puede ser determinado por la siguiente correlación:

$$St = A \cdot (Re_p)^{-2/3} (Pr)^{-2/3} + B \cdot (Re_p)^{-1/5} (Pr)^{-1/5} \quad (12)$$

Donde los coeficientes A y B dependen de la geometría del relleno y son:

$$\text{Para cilindros: } A = 2,58 \quad B = 0,094$$

$$\text{Para esferas: } A = 0,203 \quad B = 0,220$$

El número de Reynolds es definido en estos casos con el uso del diámetro equivalente de partícula:

$$Re_p = \frac{G \cdot d_p}{\mu}$$

2.3. Criterios prácticos

La hipótesis simplificante de suponer que la resistencia a la transferencia de calor dentro del reactor se localiza en la película interna no está lejos de la realidad para los casos de tubos vacíos. En cambio, para tubos rellenos se deberá considerar además la resistencia a la transferencia térmica que presenta el lecho, principalmente cuando el catalizador es un material con bajo coeficiente de conductividad tal como alúminas, zeolitas, sílice-alúminas, etcétera.

Debido a la naturaleza compleja del flujo de calor en un lecho de partículas sólidas, resulta conveniente expresar las características de transferencia de calor en dichos lechos como una conductividad térmica efectiva, k_e . Esta conductividad es efectiva solamente en la dirección radial perpendicular al flujo del fluido y en ella están involucrados los distintos mecanismos de transporte de calor, tales como convección, conducción y radiación.

En estos casos, el coeficiente global de transferencia térmica, despreciando la resistencia ofrecida por la pared del tubo por ser generalmente de relativamente alta conductividad, quedará:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{1}{h_{ext}} + \frac{D}{8 \cdot k_e} \quad (13)$$

Son:

h_{ext} = coeficiente pelicular del lado del fluido de intercambio

h_{int} = coeficiente pelicular del lado del fluido reaccionante

D = diámetro del tubo

k_e = conductividad térmica efectiva del lecho

Es evidente que aceptar esta participación del relleno en el coeficiente de transferencia supone una desviación del modelo de flujo pistón. No obstante, la ecuación (4) nos dará una idea cualitativa del alejamiento del modelo tratado. Vemos que, cuanto menor sea el diámetro del tubo, menor será la participación de la resistencia del relleno.

Con respecto al coeficiente k_e , puede ser evaluado mediante la siguiente ecuación:

$$k_e = 0,294 \cdot d_p \cdot Cp_m \cdot G + k_B \quad (14)$$

Donde:

d_p = diámetro de las partículas (cm)

Cp_m = calor específico másico del fluido (cal/g.°C)

G = caudal másico del fluido (g/h.cm²)

k_B = conductividad térmica del lecho estático (cal/h.cm.°C)

De la ecuación (14) se desprende que la conductividad efectiva del lecho se verá favorecida con el incremento del diámetro de partícula, del caudal másico y de las conductividades térmicas de la fase reaccionante y del catalizador. Como vemos, es sensible a los efectos convectivos, conductivos y radiantes, este último englobado en k_B .

Nomenclatura. Apéndice II

D	Diámetro de tubo
d_p	Diámetro equivalente de partícula
f	Factor de fricción de Fanning
f_p	Factor de fricción para tubos rellenos
G	Caudal másico
g_c	Factor gravitacional
h	Coefficiente pelicular de transferencia de calor
k	Conductividad térmica
P	Presión
Pr	Número de Prandtl
Re	Número de Reynolds
St	Número de Stanton
U	Coefficiente global de transferencia de calor
v	Velocidad del fluido
z	Coordenada axial
δ	Porosidad del lecho
μ	Viscosidad
ρ	Densidad del fluido
v	Fracción volumétrica de partículas

Bibliografía

- Aris, R.** (1973): *Análisis de reactores*, España, Alambra.
- Carberry, J.J.; A. Varma** (1986): *Chemical reactor and reactor engineering*, *Chemical Industries Series*, Vol. 26, Estados Unidos, Marcel Dekker.
- Cunningham, R.E.; J.L. Lombarda** (1978): *Fundamentos del diseño de reactores*, Segunda Edición, Argentina, Eudeba.
- Denbigh, K.G.** (1968): *Teoría del reactor químico*, España, Alambra.
- Farina, I.H.; O.A. Ferreti; G.F. Barreto:** *Introducción al diseño de reactores químicos*, Argentina, Eudeba.
- Fogler, H.S.** (1998): *Elements of chemical reaction engineering*, Second Edition, Estados Unidos, Prentice Hall.
- Froment, G.F.; K.B. Bischoff** (1990): *Chemical reactor analysis and design*, Second Edition, Estados Unidos, J. Wiley & Sons.
- Hill, C.G.** (1977): *Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*, Estados Unidos, J. Wiley & Sons.
- Levenspiel, O.** (1974): *Ingeniería de las reacciones químicas*, Segunda Edición, España, Reverté.
- Santamaría, M.; J. Erguido; M.A. Menéndez; A. Monzón** (1999): *Ingeniería de reactores*, España, Síntesis.
- Smith, J.M.** (1977): *Ingeniería de la cinética química*, Segunda Edición, México, CECSA.
- Trambouze, P.; H. Van Landeghem; J-P Euzen** (1984): *Les reacteurs chimiques*, Francia, Technip.
- Walas, S.M.** (1965): *Cinética de las reacciones químicas*, Segunda Edición, España, Aguilar.
- (1995): *Chemical reaction engineering handbook of solved problems*, First Edition, Estados Unidos, Taylor & Francis.

Guía

Problemas propuestos

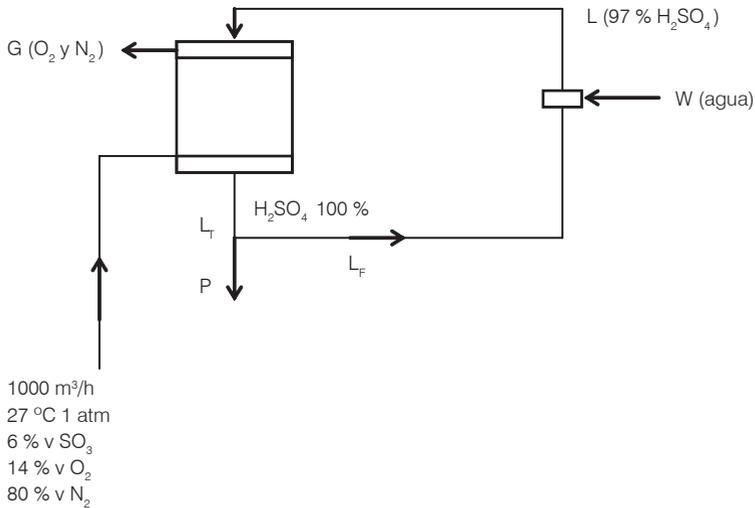
Estequiometría

1. En un reactor continuo se lleva a cabo la hidrólisis alcalina del acetato de etilo. El proceso se verifica en fase líquida, ingresando al recipiente soluciones acuosas de acetato de etilo 1% p a razón de 100 l/hora y de NaOH 0.8 % p de modo de lograr una relación molar NaOH/AcEt = 1.5. A la salida del reactor, el análisis indica una concentración de NaOH de 0.045M. La reacción se verifica irreversiblemente y debido a las bajas concentraciones, la densidad de las corrientes de entrada y salida, así como la de la mezcla, pueden considerarse igual a la del agua. Calcular: **a)** La concentración de acetato de sodio a la salida. **b)** la conversión de acetato de etilo, **c)** si la reacción se verifica en forma completa, la concentración de acetato de sodio a la salida.

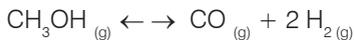
2. Un reactor para la síntesis de amoníaco se alimenta con una mezcla de H₂ y N₂, siendo el caudal molar de N₂ 1 kgmol/min, y el de H₂ un 20 % superior al necesario para que la mezcla fuera estequiométrica. El reactor opera a 427 °C y 100 atm y en estas condiciones la conversión de salida del reactor referida a N₂ es de 0.8. Calcular, considerando gases ideales como primera estimación, el caudal volumétrico a la entrada y a la salida del reactor. Si las secciones de los conductos de entrada y salida del reactor son iguales, efectuar una consideración acerca de la velocidad de los gases en los mismos.

3. La oxidación de SO₂ tiene lugar de acuerdo a $\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. El gas de alimentación para un proceso continuo contiene 7 % v de SO₂, 10 % v de O₂ y el resto de N₂. La conversión referida al SO₂ es del 85 %. El comportamiento de los gases puede ser considerado ideal. Calcular las fracciones molares de todos los componentes a la salida del reactor. Determinar cuál es el reactivo limitante.

4. Determinar los distintos caudales másicos para el siguiente sistema:



5. En un equipo construido en escala de laboratorio se estudia la cinética de la reacción de descomposición de metanol:



Para lo cual se hace ingresar a un reactor catalítico tubular una corriente de N_2 saturado en metanol a 21 °C. El caudal volumétrico del N_2 , antes de entrar al saturador, es medido a 27 °C y su valor es de 100 ml/min. Luego de pasar por el reactor, los gases producidos son enfriados en un condensador que opera a -10 °C a fines de separar los mismos del metanol que no ha reaccionado. El caudal volumétrico de los gases de salida del condensador, medido mediante un caudalímetro a 15 °C, resulta ser de 110 ml/min.

El sistema total opera a una presión constante e igual a 1 atm. A -10 °C la presión de vapor del metanol es suficientemente baja como para que los gases de salida del condensador se estimen exentos del mismo. Todos los gases pueden considerarse ideales en las condiciones de trabajo.

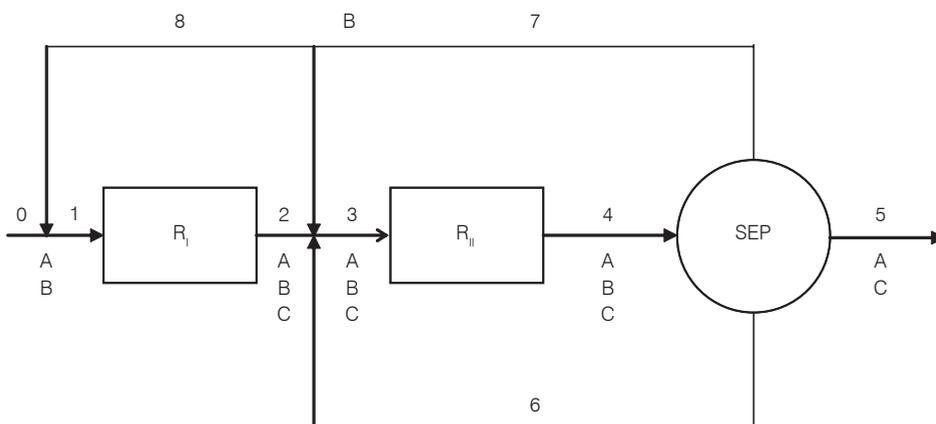
Calcular: **a)** La conversión de metanol obtenida; **b)** El volumen de metanol consumido por hora en el saturador y el recuperado por hora en el condensador.

Datos:

$$P_{CH_3OH}^{s_{21^\circ C}} = 100 \text{ mm Hg}$$

$$\delta_{CH_3OH}^{21^\circ C} = \delta_{CH_3OH}^{-10^\circ C} = 0.792 \text{ g/ml}$$

6. Una instalación industrial para obtener ciclohexano por hidrogenación de benceno en fase gaseosa produce 1000 l/h de solución de ciclohexano y benceno que contiene 95 % p de ciclohexano (densidad de la solución: 0.783 kg/l). La instalación opera según el siguiente esquema:



Por razones técnicas, las relaciones molares hidrógeno/benceno a la entrada del primer y segundo reactor deben ser 10 y 30, respectivamente, en tanto el segundo reactor opera con una conversión de A del 50 %. Por otra parte, el separador requiere una alimentación que contenga ciclohexano y benceno en relación molar 5/1.

a) Calcular los caudales molares de benceno, hidrógeno y ciclohexano en todas las corrientes del sistema y la conversión de benceno e hidrógeno en el primer reactor.

b) Si la reacción responde a la expresión cinética reversible: $r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C$ donde las constantes de velocidad directa e inversa siguen la Ley de Arrhenius:

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT)$$

Siendo:

$$E_1 = 12125 \text{ cal/gmol}$$

$$A_1 = 53.4 \text{ lt/gmol h}$$

$$E_2 = 53240 \text{ cal/gmol}$$

$$A_2 = 6.78 \cdot 10^{12} \text{ h}^{-1}$$

$$P_T = 10 \text{ atm}$$

La temperatura de salida del reactor I $T_2 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hallar la expresión que permita calcular la temperatura T_3 de entrada al reactor II si se desea que la velocidad de reacción sea igual en ambos puntos, para el caso anterior.

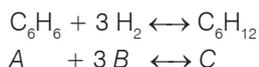
c) Si por exigencias del mercado debe aumentarse la pureza del ciclohexano producido hasta un 99 % p, manteniendo constantes el caudal de alimentación de A al sistema, la conversión de benceno en el reactor I, las relaciones hidrógeno/benceno

de entrada en los reactores y la relación ciclohexano/benceno a la entrada del separador, calcular a qué nivel de conversión de A deberá operar el reactor II y el caudal molar de benceno de reciclo (indicar si los caudales de hidrógeno en el sistema se verán modificados y calcular los nuevos valores en tal caso).

Datos:

$$M_A = 78.11 \text{ g/gmol}$$

$$M_C = 84.16 \text{ g/gmol}$$



Cinética de las reacciones homogéneas

1. Una reacción sigue la ecuación estequiométrica $A + 2 B \rightarrow R$. ¿Cuál es el orden de la reacción?

2. Dada la reacción: $2 \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$, ¿cuál es la relación entre las velocidades de desaparición de los distintos componentes?

3. Una reacción con ecuación estequiométrica $1/2 A + B \rightarrow R + 1/2 S$ tiene como expresión cinética: $r_A = 2 C_A^{0.5} C_B$. ¿Cuál sería la expresión de r_A si la estequiometría se escribiera: $A + 2 B \rightarrow 2 R + S$?

4. En un sistema cerrado donde se lleva a cabo una reacción química en fase gas con variación en el número de moles, bajo condiciones de presión y temperatura constante, se han efectuado medidas de la concentración de la especie reactiva "j" en función del tiempo en que transcurre la reacción química. Encontrar una expresión que permita obtener la velocidad de reacción instantánea para dicha especie reactiva a partir de la siguiente expresión:

$$r_j = 1/V \cdot dn_j/dt$$

Donde:

V: volumen de la mezcla reaccionante

n_j : número de moles de la especie reactiva "j" en un instante dado

t: tiempo de reacción

Hipótesis: suponer comportamiento ideal para los gases.

5. A 227 °C la velocidad de una reacción bimolecular es 10 veces mayor que a 127 °C. Calcule la energía de activación de dicha reacción.

6. Para una determinada reacción se conoce que la constante específica de velocidad de reacción tiene la siguiente expresión:

$$k = 10^{15} \exp(-15000/T) \text{ (l/gmol h)}$$

- Calcule la constante a 300 °C y 800 °C.
- Calcule los valores de la constante cinética para un incremento de 10 °C en ambos caso y compare los saltos absolutos de k.
- Compare los saltos relativos a los valores de k a 300°C y 800 °C, respectivamente.
- Grafique $k = f(T)$
- ¿Qué valor tendría la constante para temperaturas tendiendo a infinito?

7. La reacción gaseosa $A + 3B \rightarrow 2C$ responde a la expresión cinética $r_A = k p_A p_B$, siendo a 227 °C $r_A = 0,0119 p_A p_B$ [gmol/l min]. Un reactor continuo que se alimenta con caudales molares idénticos de A, B e inerte muestra a la salida una fracción molar de A, $y_A = 0,3$. El reactor trabaja a 227 °C y 8,2 atm (constante entre la entrada y la salida).

- Calcule la relación entre la velocidad de reacción que se tiene a la entrada y a la salida del reactor.
- Con la información que dispone, calcule la energía de activación de la reacción considerada, sabiendo que a 727 °C $r_A = 297,44 p_A p_B$ [gmol/l min].
- Indique cualitativamente el efecto de la presión sobre la velocidad de reacción y analice las unidades de la constante cinética.

8. Se da la reacción reversible $A + B \leftrightarrow C + D$.

- Escriba una expresión cinética adecuada para esta reacción considerada elemental
- Encuentre la relación que existe entre la energía de activación directa, inversa y el ΔH_R .
- En un gráfico de energía vs. coordenadas de reacción, marque las energías de activación directa, inversa y el ΔH_R para el caso de:
 - una reacción exotérmica,
 - una reacción endotérmica.

9. Para una reacción de segundo orden del tipo: $A + B \leftrightarrow C + D$ se conoce el valor de la constante específica de velocidad para la reacción directa a dos temperaturas distintas: $k=10,4$ l/gmol s a 230 °C y $k= 45,4$ l/gmol s a 260 °C. La entropía estándar y calor de reacción tipo son aproximadamente independientes de la temperatura y sus valores estimados son:

$$\Delta H^\circ = 8400 \text{ cal/gmol}$$

$$\Delta S^\circ = -2,31 \text{ cal/gmol K}$$

Encuentre una expresión para las velocidades directa e inversa como función de la temperatura, considerando la reacción como elemental.

10. Consideremos la siguiente reacción reversible exotérmica de primer orden en fase líquida $A \rightleftharpoons B$ cuya cinética responde a la siguiente expresión $r_A = k_1 C_A - k_2 C_B$, donde k_1 y k_2 siguen una ley tipo Arrhenius.

a) Obtener la expresión analítica que relaciona la conversión de equilibrio con la temperatura de equilibrio y a partir de dicha expresión trazar la curva de equilibrio en forma cualitativa.

b) Demuestre que para un dado nivel de conversión existe una temperatura óptima (T_{OPT}) que maximiza la velocidad de reacción.

c) Demostrar que la temperatura de equilibrio (T_e) y la temperatura óptima (T_{OPT}) están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$1/T_{OPT} - 1/T_E = R/(-\Delta H_R) \cdot \ln(E_2/E_1)$$

11. Para una reacción exotérmica reversible en fase líquida $A \rightleftharpoons B$, cuya cinética puede expresarse como: $r_A = k_1 C_A - k_2 C_B$ donde $k_1 = 2,5119 \cdot 10^5 \exp(-9200/RT)$ [min^{-1}], y $k_2 = 1,9953 \cdot 10^7 \exp(-12500/RT)$ [min^{-1}]:

a) Grafique la conversión de equilibrio en función de la temperatura. Comente en qué rango de temperaturas sería factible obtener conversiones mayores del 50 %.

b) Grafique la trayectoria que maximice la velocidad de reacción en un diagrama X-T. Calcule la T que hace máxima la velocidad de reacción para una conversión del 70 %.

Reactores de mezcla perfecta

a) Reactor tanque continuo agitado

1. Las experiencias en escala de laboratorio para la dimerización del butadieno a 320 °C permitieron expresar la cinética mediante la siguiente ecuación: $r_A = k \cdot C_A^2$

r_A : moles de butadieno que desaparecen /min . l

$k(320 \text{ °C})$: 0,85 l/gmol.min

C_A : concentración de butadieno en gmol/l

Determinar el volumen del reactor tanque continuo para lograr una conversión del 60 %. La alimentación está constituida solamente por butadieno, la cual ingresa al reactor a razón de 100 gmol/h, siendo el volumen molar de la mezcla en las condiciones de reacción constante e igual a 30 l/gmol.

La reacción de dimerización puede expresarse como: $2 A \rightarrow A_2$.

2. La reacción reversible $2 A \rightleftharpoons C + D$ se debe realizar en un reactor tanque continuo en fase líquida, alimentado con un caudal de 2,832 m³/h y una concentración de A de 24,1 kgmol/m³, no existiendo en la alimentación C ni D.

Para la temperatura de trabajo, la constante específica de velocidad de reacción directa es de 0,624 m³/kgmol . h y la constante de equilibrio $K = 16$ (para la reacción

$2A \leftrightarrow C + D$, no considerándola $A \leftrightarrow 1/2 C + 1/2 D$).

Se desea alcanzar una conversión correspondiente al 80 % de la conversión de equilibrio.

Calcular el volumen del reactor.

La expresión cinética para esta reacción es $r_A = k_1 \cdot C_A^2 - k_2 \cdot C_C \cdot C_D$.

3. Una solución de acetato de etilo de concentración 0,0121 M y otra de hidróxido de sodio de concentración 0,0462 M son alimentadas con caudales volumétricos de 3,12 l/s y 3,14 l/s, respectivamente, a un reactor tanque continuo de 6 m³ de capacidad. La reacción de saponificación que tiene lugar es irreversible y de primer orden con respecto a cada reactivo, siendo la constante específica de velocidad de reacción a la temperatura de trabajo igual a 0,11 l/gmol.s

Calcular la concentración del acetato de etilo en la corriente de salida del reactor al igual que su conversión y la producción obtenida de acetato de sodio.

4. La reacción $A + B \rightarrow C + D$, irreversible, en fase líquida y de primer orden en el reactivo A, será llevada a cabo en un reactor tanque continuo agitado de 3 m³ de capacidad que se operará isotérmicamente a 60 °C. Si se dispone de una corriente de solución acuosa del reactivo A con una concentración $C_A = 1,5$ M y un caudal de 3,5 l/s y una solución acuosa de B de concentración $C_B = 2,1$ M, ¿cuál sería la producción de C que se puede lograr en estas condiciones si se alimenta al reactor A y B en cantidades estequiométricas? Si se quiere aumentar la producción de C en un 50 %, ¿cuáles serían los caudales de las soluciones necesario para lograrlo y en cuánto se modificaría la conversión? Grafique en forma cualitativa la variación de X_A y de la producción de C en función del tiempo medio de residencia.

Datos: $k(60^\circ\text{C}) = 0,01$ 1/s

5. La descomposición de la fosfina en fase gaseosa ocurre a 650 °C según la siguiente reacción :



Dicha reacción responde a una cinética de primer orden del tipo $r_{\text{PH}_3} = k \cdot C_{\text{PH}_3}$, $k(650^\circ\text{C}) = 10 \text{ h}^{-1}$. Calcular:

a) Volumen del reactor tanque contínuo si el mismo debe operar isotérmicamente a 650°C y a una presión constante de 4,6 atm, a los fines de lograr una conversión del 80 % y alimentandose con un caudal de fosfina pura de 1800 gmol/h.

b) La producción a obtener de fósforo, así como el tiempo espacial y el tiempo medio de residencia del reactor

Con el propósito de incrementar la producción de fósforo, se decidió disminuir el tiempo de residencia a 15 min, manteniéndose constante las condiciones operativas de presión y temperatura en el reactor.

c) Calcular la nueva producción de fósforo a obtener en estas condiciones

6. Un reactivo gaseoso A se alimenta a un reactor tanque continuo que trabaja a una presión de 1 atm con un caudal molar $F_A^0 = 1$ kgmol A/min y a una temperatura $T_0 = 57$ °C para llevar a cabo la siguiente reacción: $A \rightarrow 2 B$.

La reacción es de primer orden y la constante específica de velocidad de reacción se puede expresar como: k (1/min) = $-2,9 + 0,01 T$ (K) en el rango de temperatura utilizado.

La reacción es endotérmica $\Delta H = 3000$ cal/gmol y la capacidad calorífica de la mezcla puede considerarse constante e igual a la del reactivo A, $C_{pA} = 10$ cal/gmol.°C

Calcular:

a) ¿Qué volumen tendrá que tener un reactor adiabático para lograr una conversión del 10%?

b) ¿Qué volumen tendría el reactor para lograr la misma conversión si se desprecia el calor de reacción y se diseña al mismo como isotérmico trabajando a la temperatura de entrada del reactivo?

c) Analice los parámetros que influyen en el volumen de reacción.

7. La reacción $A + B \rightarrow C$ en fase líquida se lleva a cabo en un reactor tanque continuo agitado de 1 l de capacidad, el cual se alimenta con una solución de A y B de concentraciones $C_A^0 = C_B^0 = 6,7$ gmol/l cuyo caudal volumétrico es de 0,1 l/min a una temperatura $T_0 = 50$ °C.

Si el reactor operase en condiciones adiabáticas, ¿cuál será la conversión y la temperatura obtenida a la salida del reactor?

Datos:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

$$k = 1,724 \cdot 10^{10} \cdot \text{EXP}(-9844,5/T)$$

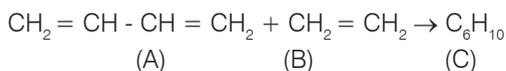
$$\Delta H = -20 \text{ kcal/gmol}$$

$$r_A \text{ (gmol A/min.l)}$$

$$k \text{ (l/gmol.min) , } T \text{ (K)}$$

$$C_{pV} \text{ (mezcla) = } 650 \text{ cal/l.}^\circ\text{C}$$

8. En una planta petroquímica se quiere producir ciclohexeno a partir de butadieno y etileno según la siguiente reacción en fase gas:



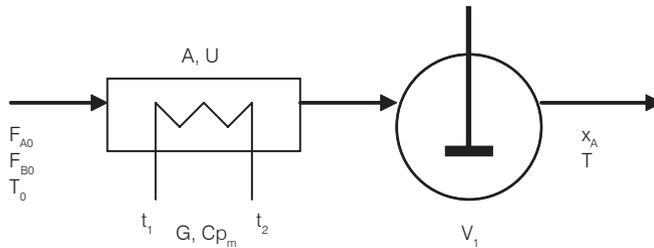
Donde $r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$, $k = 10^{7,5} \cdot \text{EXP}(-13888/T)$, T (K), k (l/gmol.s), C_A , C_B (gmol/l)

Una mezcla equimolar de reactivos, que se halla a 450 °C y 1 atm de presión, alimentará un reactor tanque continuo que operará adiabáticamente para producir 500 gmol/h de ciclohexeno con una conversión del 10 % de butadieno.

Si por razones de seguridad la temperatura en el reactor no debe superar los 500 °C, a) ¿será posible llevar a cabo dicha reacción en tal reactor? En caso afirmativo, ¿cuál será el volumen del reactor? En caso contrario se proponen dos opciones de diseño y operación.

Opción 1

Enfriar la alimentación en un intercambiador de calor antes de ingresar al reactor tal como se indica en el siguiente esquema:



Área de transferencia del serpentín: $A = 0,32 \text{ m}^2$

Caudal másico del fluido de intercambio: $G = 500 \text{ kg/h}$

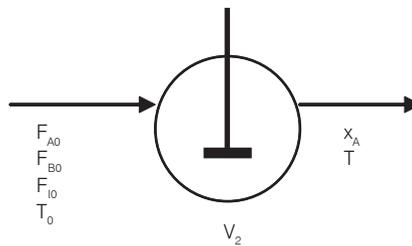
Coefficiente global de transferencia de calor: $U = 250 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$

Capacidad calorífica del fluido de intercambio: $C_{PM} = 1 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$

Temperatura de ingreso al serpentín del fluido de intercambio: $t_1 = 15 ^\circ\text{C}$

Opción 2

Introducir en la alimentación un inerte a razón de 1000 gmol/h según se indica en el siguiente esquema:



b) ¿Cuál de las dos opciones propuestas conviene emplear de forma tal de minimizar el volumen de reacción para obtener la misma producción con el mismo nivel de conversión?

Fundamente la respuesta gráficamente en un diagrama X_A vs. T .

Datos:

$$C_{PA} = 36,8 \text{ cal/gmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

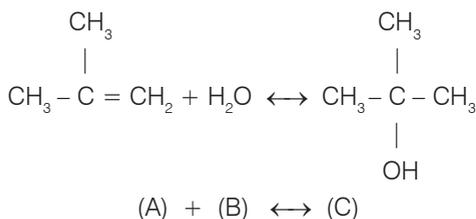
$$C_{PB} = 20,2 \text{ cal/gmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_{PC} = 59,5 \text{ cal/gmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_{PI} = 50 \text{ cal/gmol} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = -30 \text{ kcal/gmol}$$

9. En una planta química se quiere aprovechar un excedente de isobuteno para producir alcohol terbutílico mediante la siguiente reacción:



Para lograr este objetivo se está evaluando la posibilidad de diseñar un reactor tanque continuo que opere en condiciones adiabáticas a los fines de lograr una producción de alcohol terbutílico de 1 kgmol/h. La corriente de isobuteno se encuentra en planta disponible a una temperatura de 27 °C y con una concentración de 0,1 g/mol, condiciones a las cuales se alimentará el reactor. La cantidad de agua a utilizar será la estequiométrica. Calcular:

- Condiciones óptimas de operación del reactor (X_A , T) de manera de minimizar el volumen del reactor.
- Volumen mínimo que debe tener el reactor.
- Caudal volumétrico de alimentación al reactor.
- Si se quiere llevar a cabo dicha reacción isotérmicamente a 27 °C para obtener la misma producción de alcohol terbutílico con igual nivel de conversión de isobuteno al obtenido en el punto anterior, e idéntica alimentación, ¿cuál sería el volumen necesario del reactor a diseñar?

Datos:

$$r_A = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C$$

$$k_1 = \text{EXP}(17,2) \cdot \text{EXP}(-11600/RT), k_1 \text{ (l/gmol} \cdot \text{s), T (K)}$$

$$k_2 = \text{EXP}(41,9) \cdot \text{EXP}(-29600/RT), k_2 \text{ (l/gmol} \cdot \text{s), T (K)}$$

$$C_{PV} = 4,8744 \text{ cal/l} \cdot \text{°C}$$

$$R = 1,9872 \text{ cal/gmol} \cdot \text{K}$$

10. La reacción de isomerización en fase líquida $A \longleftrightarrow B$ se llevará a cabo en un reactor tanque continuo. La reacción responde a una expresión cinética del tipo:

$$r_A = k_1(C_A - C_B / K), K: \text{ constante de equilibrio.}$$

Se desea construir un reactor tanque de 1000 l de capacidad para procesar 50 l/min de una solución de A cuya concentración $C_A^0 = 2 \text{ g/mol}$. La temperatura de alimentación de la misma es $T_0 = 30 \text{ °C}$.

De estudios termodinámicos y cinéticos se obtuvieron las siguientes expresiones para las constantes específicas de velocidad de reacción:

$$k_1 = 1,916 \cdot 10^7 \cdot \text{EXP}(-5693,6/T), T \text{ (K), } k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 1,714 \cdot 10^{19} \cdot \text{EXP}(-14772,4/T), T \text{ (K), } k_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

Se desea conocer para funcionamiento adiabático del reactor:

- Condiciones de operación del reactor (X_A , T).

b) Producción del producto B.

c) Analizar el resultado obtenido en el punto (a) en un diagrama X_A vs. T al igual que los parámetros que influyen en la producción. Expresar las conclusiones obtenidas de este análisis.

Datos:

$$\Delta H = -18 \text{ kcal/gmol}$$

$$\text{Densidad de la solución} = \rho = 1 \text{ kg/l} = \text{cte.}$$

$$\text{Capacidad calorífica másica de la mezcla} = C_{PM} = 1 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C} = \text{cte.}$$

11. En el proceso del problema anterior se desea incrementar la producción de B a 69 gmol/min, para lo cual se diseña una camisa de refrigeración con las siguientes características: $A = 5 \text{ m}^2$, $U = 400 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$.

En planta se dispone de agua de refrigeración a $5 ^\circ\text{C}$. Se desea conocer:

a) Condiciones de operación del reactor (X_A , T).

b) Temperatura de salida del agua de refrigeración de la camisa del reactor.

c) Caudal de agua de refrigeración a emplear.

12. Se quiere alimentar un caudal de solución acuosa de A de concentración $C_A^0 = 1 \text{ gmol/l}$ que se encuentra a una temperatura $T_0 = 48 ^\circ\text{C}$ a un reactor tanque continuo que trabaja a una temperatura $T = 68 ^\circ\text{C}$ para producir la reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$.

Para la refrigeración del reactor se dispone de un caño de 2,5 cm de diámetro para ser empleado como serpentín y de un caudal $G = 1000 \text{ l/h}$ de agua a $t_1 = 18 ^\circ\text{C}$

Calcular:

a) ¿Cuál será la longitud necesaria del serpentín si se pretende que el incremento de temperatura del agua no supere los $10 ^\circ\text{C}$?

b) ¿Con qué caudal volumétrico se deberá alimentar el reactor para obtener una producción de B de 100 kg/h ?

c) Volumen del reactor.

Datos:

$$\Delta H = -40 \text{ kcal/gmol}$$

$$U = 500 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$k (68 ^\circ\text{C}) = 0,5 \text{ h}^{-1}$$

$$C_p (\text{agua}) = 1 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} = \text{cte}$$

$$C_{pV} (\text{solución}) = 1,05 \text{ kcal/l} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$M_B = 100 \text{ g/gmol}$$

13. Una reacción homogénea de primer orden, en fase líquida, se lleva a cabo en un reactor tanque continuo de 18 l de capacidad que opera adiabáticamente. La concentración del reactivo en la alimentación es $C_A^0 = 3,0 \text{ gmol/l}$, disponible a una temperatura $T_0 = 25 ^\circ\text{C}$ y un caudal volumétrico de $F_V^0 = 0,060 \text{ l/s}$, en tanto no existen productos en dicha corriente de alimentación.

a) Hallar la expresión del balance de masa (sigmoide) y calcular la conversión para

temperaturas de operación de 80 y 130 °C.

b) A partir de la curva del balance de masa, calcular los puntos de operación estables e inestables.

c) Hallar la temperatura de encendido del reactor para las condiciones anteriores y trazar la curva de histéresis.

Datos:

$$\Delta H = -50 \text{ kcal/gmol}$$

$$\text{Densidad de la mezcla reaccionante} = \rho = 1 \text{ g/ml} = \text{cte.}$$

$$\text{Capacidad calorífica de la mezcla reaccionante} = C_{PM} = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = \text{cte.}$$

$$r_A = 4,48 \cdot 10^6 \text{ EXP}(-15000/RT) \cdot C_A, \text{ k (s}^{-1}\text{)}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/gmol} \cdot \text{K}$$

T (K)

C_A (gmol/ml)

14. Se desea realizar en un reactor tanque continuo de volumen $V = 1200 \text{ l}$ la siguiente reacción de primer orden en fase líquida:



El reactor se alimenta con un caudal de 200 l/h, donde el componente A tiene una concentración $C_A = 6 \text{ gmol/l}$ y con una corriente de 400 l/h del componente B puro. Ambas corrientes entran a 25 °C.

a) Se desea conocer la producción del reactor si éste opera adiabáticamente.

b) Si con el sistema propuesto se desea incrementar la producción, cuál de las alternativas siguientes será más efectiva:

- calentar la alimentación subiendo la temperatura 10 °C,

- aumentar el caudal volumétrico de la solución de A a 400 l/h, manteniendo constante el de B.

Calcular la producción en cada caso.

Datos:

$$\Delta H = -20 \text{ kcal/gmol}$$

$$k = 3,546 \cdot 10^7 \cdot \text{EXP}(-5744, 3/T)$$

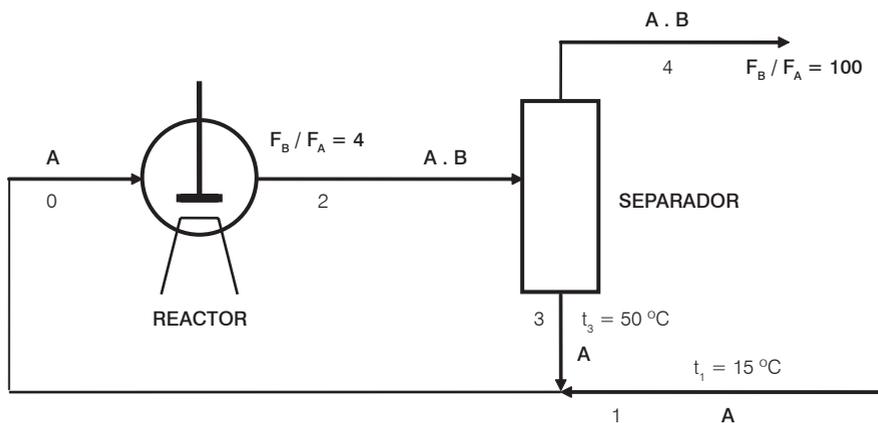
T (K)

$$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

$$C_{pV} = 0,8 \text{ kcal/l} \cdot ^\circ\text{C}$$

15. Se desea producir 100 kg/h de un compuesto B mediante la reacción homogénea en fase líquida $A \rightarrow B$, exotérmica, irreversible, que responde a la cinética $r_A = k \cdot C_A$.

Se dispone para tal fin de un reactor de mezcla perfecta de 8 m³ de capacidad, y el esquema del sistema a diseñar es el siguiente:



- a) Calcular el caudal molar de alimentación fresca y la conversión de A requerida en el reactor.
- b) Calcular la temperatura de operación del reactor.
- c) Indicar si es necesario que el reactor intercambie calor con el medio externo. En tal caso calcular el valor de Q.
- d) Se dispone como fluidos de intercambio vapor saturado de 2 atm ($T_v = 120\text{ °C}$), y agua a 18 °C . Indicar qué fluido se utilizará y el área del serpentín interno.

Datos:

$$M_A = M_B = 100\text{ kg/kgmol}$$

$$k = 2,83 \cdot 10^{10} \cdot \text{EXP}(-19872/RT)$$

$$k\text{ (h}^{-1}\text{)}$$

$$T\text{ (K)}$$

$$\text{Densidad de la solución} = \rho = 1000\text{ kg/m}^3 = \text{cte}$$

$$C_{pv} = 1250\text{ kcal/m}^3\text{ °C} = \text{cte}$$

$$\Delta H = -10000\text{ kcal/kgmol}$$

$$U\text{ (agua)} = 400\text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{°C}$$

$$U\text{ (vapor)} = 600\text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{°C}$$

16. La reacción homogénea, irreversible, en fase líquida $A + B \rightarrow R + S$, debe llevarse a cabo en un reactor tanque continuo adiabático de 2000 l de capacidad, con una producción mínima de 4000 gmol R/h.

Por exigencias de los procesos de purificación posteriores, la concentración de R en el producto debe ser $C_R = 4\text{ gmol/l}$.

Se presentan dos opciones operativas referidas a alimentación:

I. Utilizar una solución con $C_{A0} = 6\text{ gmol/l}$ y $C_{B0} = 4,5\text{ gmol/l}$ a una temperatura $T_0 = 25\text{ °C}$.

II. Modificar las concentraciones de A y B de dicha solución mediante un proceso de destilación, de modo de tener $C_{A0}' = C_{B0}' = 5\text{ gmol/l}$, siendo en este caso la temperatura de la solución obtenida $T_0' = 71\text{ °C}$.

Determinar:

a) ¿Cuál de las dos opciones se ajusta a la producción requerida?

b) Si habrá necesidad, en dicha opción, de realizar un “encendido” del reactor. En tal caso calcular aproximadamente la temperatura de encendido.

Datos:

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$$

$$T \text{ (K)}$$

$$\Delta H = -25460 \text{ cal/gmol}$$

$$\text{Densidad de la solución} = \rho = \text{cte.}$$

$$k = 1,7876 \cdot 10^9 \cdot \text{EXP}(-18431,2/RT)$$

$$k \text{ (l/gmol} \cdot \text{h)}$$

$$C_{PV} = 950 \text{ cal / l} \cdot \text{°C} = \text{cte.}$$

Reactores de mezcla perfecta

b) Reactor tanque discontinuo

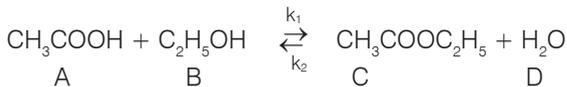
1. Se desea saponificar con hidróxido de sodio una solución acuosa de acetato de etilo en un reactor tanque discontinuo. La concentración inicial de acetato es de 5 g/l y la de hidróxido de sodio es de 0,1 N. Las velocidades específicas de reacción a dos temperaturas distintas son:

k(l/gmol min)	Temperatura (°C)
46,23	6,54
60	25

La reacción es esencialmente irreversible y de segundo orden ($r_A = k \cdot C_A \cdot C_B$). Determinar el tiempo requerido para saponificar el 95 % del éster a 40 °C.

2. La reacción $A + B \rightarrow C$, responde a la siguiente cinética: $r_A = k C_A C_B$, donde $k_{100^\circ\text{C}} = 0,0545 \text{ l/gmol min}$. Hallar el volumen del reactor discontinuo necesario para una producción de 40 kg C/h con una conversión del 70 %. La reacción se lleva a cabo a 100 °C y se estima un tiempo muerto de 40 minutos que incluye carga, calentamiento, enfriamiento y descarga. Las concentraciones iniciales de A y B son de 0,3 gmol/l y los pesos moleculares son $M_A = 154 \text{ g/gmol}$ y $M_B = 190 \text{ g/gmol}$.

3. La reacción de esterificación de ácido acético y alcohol etílico:



se realiza en presencia de ácido clorhídrico que actúa como catalizador.

La velocidad de esterificación está dada por la expresión: $r = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D$, donde a 90 °C, $k_1 = 4,76 \cdot 10^{-4} \text{ l/gmol min}$ y $k_2 = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ l/gmol min}$.

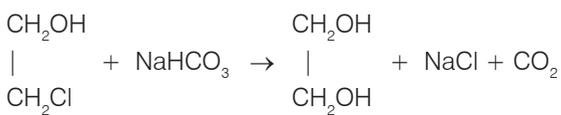
Se carga un reactor discontinuo que opera a 90 °C con 380 l de una solución acuosa que contiene 90 kg de ácido acético, 180 kg de alcohol etílico y una concen-

tración de HCl igual a la empleada para obtener las constantes de velocidad. La densidad puede suponerse constante e igual a 1,042 g/cm³.

Se desea conocer:

- a) Conversión al cabo de 120 minutos.
- b) Conversión de equilibrio.

4. Se halló que la reacción:



etilenclorhidrina

etilenglicol

tiene una constante cinética $k = 5,2 \text{ l/gmol h}$ a 82 °C. Sobre la base de esta información se desea construir un reactor tanque discontinuo para producir etilenglicol a partir de dos alimentaciones disponibles: una solución acuosa al 15 % P/P de bicarbonato y otra con 30 % P/P de etilenclorhidrina.

¿Qué volumen deberá tener el reactor para producir 45,4 kg/h de etilenglicol con una conversión del 95 % si se alimentan las cantidades de solución necesarias para obtener una mezcla equimolecular de reactivos? La operación se realizará a 82 °C, y a esta temperatura la densidad de la mezcla es 1,02 g/ml. Despreciar los tiempos de carga y descarga del reactor.

5. Los datos de la siguiente tabla corresponde a la descomposición en fase gas del reactivo A puro a volumen constante, llevada a cabo a 100 °C.

t (min)	p _A (atm)
0	1
20	0,37

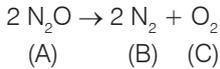
La estequiometría de la reacción es: $2A \rightarrow R + S$.

La descomposición responde a una cinética de primer orden.

Se desea producir R en un reactor discontinuo de 200 l de capacidad, que opera a 100 °C y 1 atm, el que se alimenta con una mezcla de 80 % de A y 20 % de inertes. Teniendo en cuenta que se requieren 8 minutos para carga y descarga del reactor, determinar en qué caso se obtendrá una mayor producción horaria de moles de R:

- a) ¿Con una conversión de A de 90 %?
- b) ¿Con una del 80 %?

6. La descomposición del óxido nitroso en fase gas a 895 °C se lleva a cabo en un reactor tanque agitado discontinuo según la siguiente reacción:



La cinética de dicha reacción responde a la expresión:

$$r_A = k C_A^2, \quad k (895 \text{ }^\circ\text{C}) = 977 \text{ ml}/(\text{gmol} \cdot \text{s}).$$

Si se desea obtener una conversión de óxido nitroso del 90 %, ¿cuál de las dos opciones propuestas escogería para lograr una mejor producción de oxígeno?

Opción I: operar isotérmicamente a presión constante de 1 atm, partiendo de 10 gmol de óxido nitroso puro.

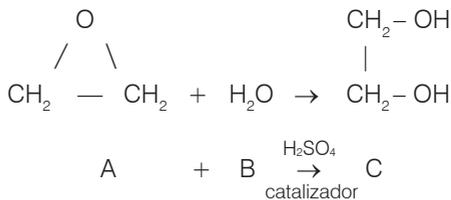
Opción II: operar isotérmicamente a volumen constante de 1000 l, partiendo de 10 gmol de óxido nitroso puro.

Además se desea conocer:

- a) Volumen que ocupa la mezcla gaseosa al final de la reacción en la opción I.
- b) Presión total del sistema al final de la reacción en la opción II.

Dato: el tiempo muerto para ambas opciones operativas es de 10 min.

7. En un reactor tanque agitado discontinuo se quiere producir etilenglicol mediante la hidrólisis catalítica del óxido de etileno, según la siguiente reacción:



El reactor se carga inicialmente con 1000 l de una solución acuosa de óxido de etileno con el catalizador con una concentración de óxido de etileno inicial de 1 gmol/l, llevándose a cabo la reacción en condiciones isotérmicas a 25 °C. Calcular:

- a) Tiempo de reacción necesario para maximizar la producción de etilenglicol.
- b) Conversión de óxido de etileno y producción de etilenglicol obtenidas a dicho tiempo de reacción.

Datos:

$$r_A = k C_A \quad k (25^\circ\text{C}) = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \text{tiempo muerto, } \theta_M = 15 \text{ min}$$

8. La hidrólisis en fase líquida de soluciones acuosas diluidas de anhídrido acético es de primer orden e irreversible:



En un reactor discontinuo para realizar la hidrólisis se cargaron 200 l de solución de

anhídrido acético a 15 °C. La concentración inicial del anhídrido acético fue de 2,16 10⁻³ g/mol/cm³. El calor específico y la densidad de la mezcla reaccionante son esencialmente constantes e iguales a 0,84 cal/g°C y 1,027 g/cm³, respectivamente.

El calor de reacción puede suponerse constante e igual a -8950 cal/gmol. Ha sido posible determinar mediante la ecuación de Arrhenius el valor de log.k (1/min) = 7,551 - 2495,109 / T (K).

a) Si el reactor es enfriado para que la reacción se haga isotérmicamente a 15 °C, ¿qué tiempo se requeriría para obtener una conversión del 70 % de anhídrido?

b) ¿Cuál es el tiempo requerido para alcanzar una conversión del 70 % si el reactor opera adiabáticamente?

9. Se desea producir 180 kg de P/h en un reactor discontinuo que opera isotérmicamente, a partir de la siguiente reacción química, irreversible: A + B → P, cuya cinética es $r_A = k C_A C_B$. El reactor utilizado tiene 1000 l de capacidad y su tiempo muerto se estima en 10 minutos. La concentración del producto P al final de la operación debe ser de 2 g/mol/l.

Para efectuar la reacción se dispone de dos soluciones, una de ellas contiene A al 10 % P/P y la otra B al 20 % P/P. Las densidades de las soluciones son de 1 kg/l y se puede suponer que no varían durante toda la operación.

El reactor se carga de manera tal que el número de moles de A sea igual al de B.

a) ¿A qué temperatura deberá trabajar el reactor?

b) ¿Cuál será el Q_{max} transferido?

Datos:

$$M_A = 10 \text{ g/gmol}$$

$$M_B = 30 \text{ g/gmol}$$

$$\Delta H = 20000 \text{ cal/gmol}$$

$$k = 2,6 \cdot 10^{11} \exp(-9000/T) \text{ (l/gmol min)}$$

10. Se dispone de un reactor tanque discontinuo de 5 m³ de capacidad provisto de un serpentín cuya área de transferencia es de 3,3 m², para producir el compuesto B mediante la siguiente reacción catalítica en fase líquida: A → B, $r_A = k C_A$ [kmol/m³ s], donde $k = 4 \cdot 10^5 \exp(-7900/T)$, T [K], k [s⁻¹].

El reactor se deberá cargar con solución de A puro cuya concentración es de 1 kgmol/m³ que se encuentra a 20 °C.

Los servicios de fluido existentes en planta son:

- agua a 15 °C, $U_w = 1012,44 \text{ kcal/h m}^2 \text{ °C}$

- vapor saturado a 120 °C, $U_v = 1166,9 \text{ kcal/h m}^2 \text{ °C}$

Por razones técnico-comerciales la temperatura de operación no deberá superar los 95 °C y se estudian dos posibilidades para llevar a cabo dicha reacción.

Opción I

a) Calentar el contenido del reactor hasta 55 °C.

b) Agregar el catalizador y llevar a cabo la reacción en condiciones adiabáticas hasta lograr una conversión del 90 %.

c) Enfriar el contenido del reactor hasta 45 °C.

Opción II

a) Calentar el contenido del reactor hasta la temperatura máxima.

b) Agregar el catalizador y llevar a cabo la reacción isotérmicamente hasta lograr una conversión del 90 %.

c) Enfriar el contenido del reactor hasta 45 °C.

¿Cuál de las dos opciones escogería a los fines de minimizar el consumo de vapor por gmol de producto obtenido y cuál si quisiera maximizar la producción?

Datos:

$$\Delta H_R = -39896,3 \text{ kcal/kgmol}$$

$$C_{pv} = 1003 \text{ kcal/m}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\lambda_{v(120^\circ\text{C})} = 500 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{tiempo de llenado del reactor} = 0,16 \text{ hs} \quad \text{tiempo de vaciado del reactor} = 0,25 \text{ hs}$$

11. Tenemos una reacción irreversible de primer orden efectuándose en un reactor discontinuo y es preciso mantener la temperatura constante a 50 °C hasta una conversión del 50 %. La calefacción se efectúa con vapor de agua condensante en camisa. Calcular:

a) El área mínima necesaria si la temperatura máxima del vapor condensante que disponemos es de 175 °C.

b) Graficar la variación de la temperatura del vapor en función del tiempo de reacción y la conversión una vez adoptada el área de intercambio.

Datos:

$$\Delta H_R = 2700 \text{ kcal/kgmol}$$

$$k = 80 \text{ h}^{-1}$$

$$n_{A_0} = 2,5 \text{ kmol}$$

$$U = 440 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$$

12. Se desea procesar una reacción en fase líquida $A \rightarrow P$ en un reactor tanque discontinuo, siendo: $r_A = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T) C_A$, donde $[r_A] = \text{kmol/m}^3 \text{ s}$, $[C_A] = \text{kmol/m}^3$, $[T] = \text{K}$

Se dispone de una solución de A de $C_{A_0} = 5 \text{ kgmol/m}^3$ a 20 °C que se carga en un reactor de 5 m³ de capacidad. Dado que las velocidades de reacción son muy pequeñas a bajas temperaturas se propone calentar desde 20 °C a 55 °C (considere que en esta etapa no hay reacción química) y desde esta temperatura trabajar adiabáticamente hasta $x_A = 0,9$. Los tiempos de carga, descarga y limpieza suman 25 min.

Calcular:

a) Tiempo total de operación.

b) Producción horaria de P.

Datos:

$$\Delta H_R = -14400 \text{ kcal/kgmol}$$

$$\text{Serpentín: } A = 20 \text{ m}^2$$

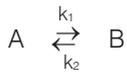
$$T_{\text{vapor saturado}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_{pv} = 1800 \text{ kcal/m}^3\text{ }^\circ\text{C}$$

$$U = 0,325 \text{ kcal/m}^2 \text{ s }^\circ\text{C}$$

$$M_A = 100 \text{ g/gmol}$$

13. En una planta industrial se quiere producir el compuesto B mediante la siguiente reacción reversible en fase líquida:



$$r_A = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad r_A \text{ [gmol/l h]}$$

$$k_1 = 50,2 \exp(-2440/T) \quad k_2 = 2,259 \cdot 10^4 \exp(-4880/T), \quad T \text{ [K]}, \quad k_1, k_2 \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

Por exigencias del proceso, se quiere obtener una conversión final del reactivo A del 50 % y la temperatura final del sistema no debe superar la temperatura máxima admisible $T_{\text{max}} = 177,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Para tal fin se dispone en planta un reactor tanque agitado de 3000 l de capacidad provisto de una camisa externa cuya área de transferencia es de 10 m^2 y se propusieron dos alternativas de operación.

Alternativa 1

1) Cargar el reactor con una solución acuosa de A cuya concentración inicial es $C_A^0 = 3 \text{ gmol/l}$ que se halla a $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

2) Calentar la solución hasta alcanzar la temperatura máxima admisible empleando un fluido calefactor cuya temperatura es $t_1 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

3) Operación isotérmica a la temperatura máxima admisible hasta lograr una conversión del 20 %.

4) Operación con programación de temperatura en el reactor de manera de evolucionar en todo momento sobre la trayectoria óptima (trayectoria de máxima velocidad de reacción) hasta alcanzar la conversión final deseada.

Hipótesis:

a) Considerar que en la etapa de calentamiento no hay reacción química

b) Considerar que se trabaja con un caudal de fluido calefactor grande tal que $t_1 \cong t_2$.

Alternativa 2

1) Cargar el reactor con una solución acuosa de A de igual concentración y temperatura inicial que en el caso anterior.

2) Calentar la solución hasta una temperatura $T_1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando el mismo fluido calefactor que en el caso anterior.

3) Operación adiabática hasta alcanzar la conversión final deseada

Hipótesis:

a) y b) Ídem a Alternativa 1.

¿Cuál de las dos alternativas propuestas escogería para obtener la mayor producción de B? Justificar los resultados en un diagrama X_A vs. T.

Datos

tiempo muerto = $\theta_m = 0,5$ h (igual para la alternativa I y II)

$U = 900$ kcal/h m^2 $^{\circ}C$

$C_{pv} = cte = 1$ kcal/l $^{\circ}C$

14. Se carga un reactor de $3 m^3$ con una solución de 50% P/P de inertes y 50 % P/P de reactivos que están a $20^{\circ}C$. La velocidad de la transformación de reactivos en productos es prácticamente despreciable a temperaturas inferiores a $40^{\circ}C$. Por ello los reactivos se calientan pasando vapor de agua por la camisa del reactor hasta calentar los reactivos a $40^{\circ}C$, a partir de allí comienza la reacción y se suspende la calefacción, produciéndose la reacción en forma adiabática hasta llegar a $90^{\circ}C$. Para evitar temperaturas mayores que darían lugar a reacciones laterales desde ese momento se refrigera haciendo pasar agua por la camisa. La conversión total requerida es del 70 % de sustancias requeridas en productos.

Si el reactor se opera las 24 hs. del día ¿cuál sería la producción diaria en toneladas de sustancias producto? Dibujar en un gráfico X-T la línea de operación.

Datos:

Se ha encontrado previamente que la reacción es de orden cero y que la expresión de dicha velocidad es $r = k$ ($kg/m^3 s$) = $5,0218 \cdot 10^9 \exp(-9186,6/T)$.

Densidad de la mezcla: $\rho = 0,9 \cdot 10^3$ kg/m^3

Calor de reacción: $\Delta H_r = -300$ kcal/kg

Calor específico $C_{pv} = 1000$ kcal/ m^3 $^{\circ}C$

Área de intercambio de la camisa: $9,2 m^2$

Coefficiente global de transferencia con vapor: $U = 500$ kcal/h m^2 $^{\circ}C$

Coefficiente global de transferencia con agua: $U = 200$ kcal/h m^2 $^{\circ}C$

Tiempo de llenado: $\theta_{ll} = 15$ min

Tiempo de vaciado: $\theta_v = 10$ min

Temperatura vapor condensante: $120^{\circ}C$

Temperatura del agua en la camisa: $20^{\circ}C$

15. La reacción en fase líquida $2A \rightarrow B$ se realiza en un reactor discontinuo sin cambio apreciable de la densidad de reactivos y productos. Para acelerar la reacción se utiliza un catalizador metálico finamente dividido, y con estas condiciones la velocidad de reacción no depende de la concentración de A (reacción de orden cero). Por otra parte, puede considerarse que esta velocidad varía linealmente con la temperatura en el rango utilizado. Se carga inicialmente el reactor con el catalizador y A puro a $57^{\circ}C$ y se opera adiabáticamente hasta $97^{\circ}C$ (temperatura máxima admisible). Luego se continúa operando en forma isotérmica hasta llegar a una conversión del 80 % de A.

Determinar:

- a) El tiempo total requerido para completar la operación.
 b) El área del serpentín de intercambio necesaria para la etapa isotérmica si la temperatura del fluido refrigerante es constante e igual a 47 °C.

c) La producción de B.

Datos

$$\rho = 1 \text{ g/cm}^3 \quad M_A = 130 \text{ g/gmol} \quad C_{p_{\text{mezcla}}} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_R / \nu_A = 40000 \text{ cal/gmol de A reaccionado}$$

$$k = -10 + 0,033 * T \text{ (K)}, [k] = \text{gmol/l h, válida entre } 57^\circ\text{C y } 97^\circ\text{C}$$

$$U = 500 \text{ kcal/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C h} \quad V = 500 \text{ l}$$

16. Se tiene en planta un reactor tanque continuo operando adiabáticamente en el cual se lleva a cabo la siguiente reacción irreversible de primer orden respecto de A: $A + H_2O \rightarrow 2 C$. La producción es $P_C = 12 \text{ kmol/h}$ cuando se alimenta con una solución de A de concentración inicial $C_{A0} = 2 \text{ gmol/l}$ y a una temperatura $T_0 = 25^\circ\text{C}$ y $\theta_R = 5 \text{ min}$, siendo la temperatura de trabajo $T = 65^\circ\text{C}$ y $k_{65^\circ\text{C}} = 0,2 \text{ min}^{-1}$.

En un instante dado se corta la alimentación y salida del reactor.

a) Si continuamos operando isotérmicamente y deseamos obtener un salto de conversión adicional de 0,4 como discontinuo ¿qué tiempo de funcionamiento discontinuo y producción adicional se obtendrá? Se tiene un $\theta_{\text{descarga}} = 600 \text{ s}$.

b) Calcule el calor intercambiado para las condiciones inicial y final de la operación discontinua.

Datos

$$C_{p_{\text{mezcla}}} = C_{p_{\text{agua}}} = \text{cte.}$$

$$\rho_{\text{mezcla}} = \rho_{\text{agua}} = \text{cte.}$$

17. Se desea diseñar un reactor tanque discontinuo para producir 60 kmol/h del producto B, mediante la reacción catalítica homogénea en fase líquida, $A \rightarrow 2 B$, irreversible que responde a la cinética: $r_A = k C_A^2$, siendo $k = 2,113 \cdot 10^7 \exp(-12501,8/RT)$, $[k] = \text{m}^3/\text{kmol h}$.

El grado de conversión exigido es $x_A = 0,6$ y la máxima temperatura admisible es $T_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$. El reactor operará según la siguiente secuencia:

- a) Carga de reactivo A puro a 20 °C ($\theta_c = 0,1 \text{ h}$)
 b) Calentamiento sin reacción química mediante una camisa con vapor saturado ($t_1 = t_2 = 120^\circ\text{C}$) hasta una temperatura T_0 .
 c) Adición del catalizador y reacción química con operación adiabática hasta alcanzar la conversión exigida.
 d) Descarga y limpieza del reactor ($\theta_D + \theta_L = 0,1 \text{ h}$).

El reactor tendrá forma cilíndrica, siendo la altura del nivel de líquido igual al diámetro. En tal caso, se cumple la relación aproximada $V/A = 1,084 V^{1/3}$, $V \text{ (m}^3\text{)}, A \text{ (m}^2\text{)}$. Calcular:

a) La temperatura T_0 .

b) El tiempo de reacción adiabática.

c) El volumen del reactor.

Datos

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$M_A = 100 \text{ kg/kmol}$$

$$C_{pv} = 1000 \text{ kcal/m}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_R = -10000 \text{ kcal/kmol}$$

$$U = 500 \text{ kcal/h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

18. Se lleva a cabo isotérmicamente la reacción en fase líquida $2A \rightarrow B$ de segundo orden, irreversible. Para ello se carga un reactor agitado con una solución que contiene A con una concentración $C_A^0 = 1 \text{ gmol/l}$. En las condiciones de operación se obtiene una producción de 1 kmol de B/h con una conversión de A de 0,8 en 35 minutos de tiempo de reacción. El tiempo de carga y descarga es de 25 minutos.

Si se cambia la concentración de la carga a $C_{A0}' = 1,2 \text{ gmol/l}$ y se desea mantener la producción y el volumen de reactantes constantes, halle las condiciones de operación (tiempo reacción y conversión). Discuta los resultados.

19. En un reactor discontinuo de 2 l de capacidad se estudió la reacción endotérmica irreversible en fase líquida: $A \rightarrow 2B + C$. Cargando el reactor con una solución de A de concentración $C_A^0 = 2 \text{ gmol/l}$, se obtuvieron los siguientes resultados operando isotérmicamente:

$$T_1 = 57 \text{ } ^\circ\text{C}, C_B = 0,8 \text{ gmol/l}, \theta_R = 8,197 \text{ h}$$

$$T_2 = 97 \text{ } ^\circ\text{C}, C_B = 3,6 \text{ gmol/l}, \theta_R = 1,908 \text{ h}$$

Dicha reacción se quiere llevar a cabo a escala industrial en un reactor discontinuo agitado para producir 1000 kg B/día.

La solución de carga (solución de A) se encuentra a 25 °C y la densidad y la capacidad calorífica son 1,1 g/cm³ y 1000 kcal/m³ · °C, constantes e independientes de la temperatura y de la composición. Por razones de selectividad la reacción se llevará a cabo isotérmicamente a 77 °C hasta que la conversión de A sea del 80 %, con una concentración final de B de 5 gmol/l.

Previo a la etapa de reacción se efectúa el calentamiento sin reacción química de la carga hasta la temperatura de reacción, fijándose el tiempo de esta etapa en un 10 % del tiempo de reacción. Para el calentamiento del reactor se dispondrá de una camisa de intercambio cuya área de transferencia es función del volumen del reactor, siendo dicha relación: $A \text{ (m}^2\text{)} = 4 \cdot V^{1/3} \text{ (m}^3\text{)}$.

El coeficiente de transferencia es $U = 300 \text{ kcal/h} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ y se dispone para la calefacción de un fluido calefactor a un caudal tal que su variación de temperatura dentro de la camisa es despreciable. Para la etapa de reacción se dispone también de un fluido calefactor cuya temperatura puede ser modificada según las necesidades, siendo en este caso también despreciable la variación de temperatura del mismo.

Calcular:

- a) Volumen del reactor.
- b) Área de transferencia de la camisa.
- c) Temperatura del fluido calefactor para la etapa de calefacción.
- d) Variación de la temperatura del fluido calefactor en función del tiempo durante la reacción.

Datos:

$$\Delta H_R = 40 \text{ kcal/gmol}$$

$$M_B = 80 \text{ g/gmol}$$

$$\text{Tiempo muerto: } 0,3 \text{ h}$$

$$r_A = k \cdot C_A$$

20. En una planta industrial se producen 72 kgmol B/día mediante la reacción homogénea irreversible en fase líquida: $3A \rightarrow B + 2C$, utilizándose un reactor discontinuo de mezcla perfecta adiabático de 6200 l de capacidad. Se realizan tres operaciones por día en forma continua, y el tiempo muerto (carga, descarga y limpieza) es de 45 min por operación.

En cada operación el reactor es cargado con una solución de A de concentración $C_A^0 = 25 \text{ gmol/l}$ a una temperatura $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ y la reacción se da por finalizada cuando se alcanza la temperatura máxima admisible $T_{M\acute{a}x} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, procediéndose a la descarga y limpieza y comenzando una nueva etapa de operación.

Debido a una expansión del mercado, se desea incrementar la producción de B en un 80-90 %.

Para ello se sugiere cambiar la modalidad operativa aprovechando un serpentín de 10 m^2 proveniente de un equipo en desuso, manteniendo iguales la duración de los ciclos de operación y los tiempos muertos. El reactor operaría entonces según la siguiente secuencia:

- a) Carga del reactivo A (C_{A0} , T_0 , θ_{carga} , iguales al caso original).
- b) Reacción química con calentamiento mediante la circulación de vapor saturado de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por el serpentín hasta alcanzar la temperatura máxima admisible.
- c) Operación isotérmica a la temperatura máxima admisible, manteniéndose esta temperatura mediante la circulación de agua que entra a una temperatura $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ por el serpentín.
- d) Descarga y limpieza del reactor (θ_{descarga} , θ_{limpieza} , iguales al caso original). Experiencias cinéticas realizadas previamente indicaron que la reacción es de orden cero, y que en el rango de temperaturas de trabajo la constante específica varía en forma lineal con la temperatura de la siguiente manera: $dk/dT = 0,0402 \text{ gmol} / \text{l} \cdot \text{h} \cdot \text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, la densidad y capacidad calorífica del sistema permanecen constantes e iguales a $1,87 \text{ kg} / \text{l}$ y $1,2 \text{ kcal} / \text{l} \cdot \text{ }^\circ\text{C}$.

Determinar si la modificación propuesta satisface los requerimientos de producción.

Datos:

$$U_{\text{vapor}} = 600 \text{ kcal/h m}^2 \cdot \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_R = -18,6 \text{ kcal/gmol}$$

21. Dada la reacción exotérmica reversible en fase líquida a densidad constante $A + B \rightleftharpoons C + D$, donde $r_A = k_1 \cdot C_A \cdot C_B - k_2 \cdot C_C \cdot C_D$, siendo $k_1 = 1,537 \cdot 10^7 \cdot \text{EXP}(-5345/T)$, $k_2 = 3,474 \cdot 10^{20} \cdot \text{EXP}(-17179/T)$, k_1, k_2 ($\text{m}^3/\text{kgmol} \cdot \text{h}$), T (K)

a) Calcular y representar en un diagrama X_A vs. T la curva de conversiones de equilibrio y la curva correspondiente a las velocidades de reacción máxima entre 50°C y 150°C .

b) Si se desea diseñar un reactor discontinuo que se carga inicialmente con una solución de A y de B ($C_{A0} = C_{B0} = 0,5 \text{ gmol/l}$), de modo de alcanzar una conversión final del 90 %, calcular la trayectoria óptima X_A vs. T para lograr dicha conversión en el menor tiempo posible.

Por varios motivos el sistema no debe sobrepasar los 100°C . Calcular además dicho tiempo mínimo y el volumen del reactor requerido para lograr una producción de $0,1 \text{ kgmol C/h}$. El tiempo muerto en horas es $\theta_M = 0,10 \cdot V$ (m^3).

Reactores de mezcla perfecta

c) Reactores tanque semicontinuos

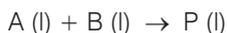
1. Se dispone de un recipiente agitado en el cual hay inicialmente un líquido B puro. En un instante dado se comienza a alimentar con una solución de A en B de concentración $C_A^0 = 0,1 \text{ gmol/l}$, con un caudal de 2 l/min , retirándose material del recipiente con el mismo caudal. Calcular el volumen del recipiente, si se desea que el valor de la concentración de A a la salida ($CA1$) sea de $0,07 \text{ gmol/l}$ al cabo de 8 minutos. Suponer que no hay variación de volumen y que la mezcla es perfecta.

2. El anhídrido acético es hidrolizado a 40°C en un sistema semicontinuo, operando con una carga inicial de 10 l de una solución acuosa de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ gmol } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{cm}^3$. El reactor es un tanque con agitación, calentado a 40°C . Se alimenta con una solución de $3 \cdot 10^{-4} \text{ gmol } (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{cm}^3$, agregado a razón de 2 l/min . Los productos se retiran a la misma velocidad. La densidad de la solución puede considerarse constante, la expresión de la velocidad de reacción es:

$$r_A = k C_A \text{ (gmol/cm}^3 \text{ min)} \quad k = 0,38 \text{ min}^{-1}$$

Determine la concentración de anhídrido en la solución residual en el reactor en función del tiempo.

3. Se desea eliminar el componente A de una corriente gaseosa que contiene 20% de A a 1 atm y 30°C . Para ello se hace pasar el gas en forma continua a través de un absorbedor que consiste en un tanque agitado con 900 l de solución del reactivo B cuya concentración inicial es $C_B^* = 2,5 \text{ gmol/l}$. El gas A se absorbe y se verifica la siguiente reacción:



La cinética es de segundo orden $r_A = k C_A C_B$ con $k = 6 \cdot 10^{-4}$ l/gmol min a 30°C . El sistema se opera en forma que el gas de salida contiene 1,5 % de A a una presión de 1 atm.

Como el conjunto está perfectamente agitado y la etapa controlante es la cinética, puede considerarse que en la fase líquida $C_A = \text{cte} = 0,7$ gmol/l.

Se desea saber qué caudal volumétrico se puede procesar inicialmente y cuál será el valor del mismo a los 100 minutos de iniciada la operación.

4. La sustancia A sólida se hidroliza de acuerdo a la reacción:



Se agrega A a un recipiente con agitación que contiene 1000 l de agua y un ácido que cataliza la hidrólisis. La velocidad de disolución de A es solamente función de la diferencia entre la concentración de saturación que tendría la solución a la temperatura de trabajo y la concentración real de la solución:

$$R_{\text{dis A}} (\text{gmol/min}) = R_{\text{dis}} (C_{\text{As}} - C_A)$$

Puede considerarse que la reacción ocurre solamente en fase acuosa con una cinética de pseudo primer orden: $r_A = k C_A$ (gmol/l min).

El volumen del reactor es de 1000 l y puede considerarse constante.

La masa inicial del sólido es 30 kg y su peso molecular es $PM = 218$ gr/gmol.

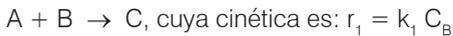
A la temperatura que trabaja el reactor $k = 0,016 \text{ min}^{-1}$, $R_{\text{dis}} = 1$ l/min y $C_{\text{As}} = 0,2$ gmol A/l. Se desea saber:

- ¿Qué concentración de A habrá en la solución al cabo de tres horas?
- ¿Cuál es la concentración de C en el mismo tiempo?
- ¿Qué cantidad de A se ha transformado en C y qué cantidad de A permanece en estado sólido como remanente?
- ¿A qué tiempo se agotará el sólido?

5. Se quiere poner en marcha un reactor tanque continuo de 5000 l de capacidad para realizar la reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$, en solución acuosa. El reactor será alimentado por una solución acuosa de A de concentración 1 gmol/l y caudal de 10 l/min, y con una solución de B de concentración de 10 gmol/l y caudal de 15 l/min. La cinética de la reacción es: $r_A = k C_A$ siendo la constante específica de velocidad igual a $0,13 \text{ min}^{-1}$. Determinar:

- La concentración y la conversión para el reactivo A en el instante en que el reactor se ha llenado.
- Cómo variará la concentración de A con el tiempo una vez que el reactor se ha llenado.
- La concentración y conversión de A cuando el reactor opera como tanque continuo en régimen.

6. Un reactor tanque agitado de volumen V es operado como semicontinuo se carga con una solución de B de concentración C_B^* y se alimenta con una corriente de líquido A puro. Se produce la siguiente reacción:



Se va agregando tanto A como se consume en la reacción, pues tiene una solubilidad pequeña y constante en la mezcla reaccionante, la que está permanentemente saturada en A.

El producto C formado reacciona a su vez de la siguiente forma:



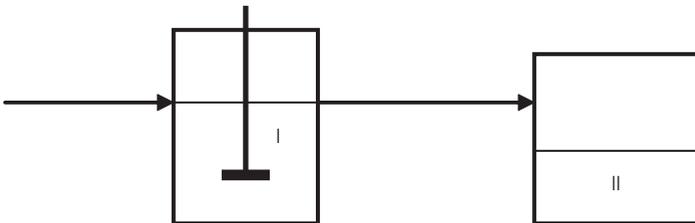
La sustancia E es muy volátil y a medida que se produce sale pura como una corriente gaseosa. La concentración de E en la fase líquida es prácticamente nula.

a) Determinar las expresiones que dan cómo varían en función del tiempo las concentraciones de todas las sustancias en el reactor y los caudales de entrada de A y de salida de E.

b) Determinar la expresión que permite calcular en función del tiempo el caudal de E y cuál será el valor máximo del mismo.

El volumen del reactor puede considerarse constante.

7. La reacción en fase líquida $A + 2B \rightarrow C + \frac{1}{2} E$, de orden cero, se lleva a cabo en la siguiente instalación:



donde I es un reactor y II es un tanque donde se colectan los productos. El reactor I se encuentra inicialmente cargado con 1000 l (su volumen reaccionante) de una solución que contiene 2 gmol B/l, 0,1 gmol E/l y 0,3 gmol Inerte/l, y se alimenta con una solución a 1000 l/h que contiene 0,2 gmol A/l e idéntica concentración de inerte.

a) Se desea conocer la concentración en el tanque I, de las especies A, C, E, e I en el momento en que se agota B.

b) Si en dicho momento se mezclan los contenidos de I y II, ¿cuál será la concentración de E en el volumen total?

La velocidad de reacción es 0,1 gmol A/l h, para la temperatura de trabajo del reactor.

8. Un reactor tanque se carga inicialmente con 200 l de solución de un reactivo B de concentración $C_B^* = 4$ gmol/l, la cual se encuentra a una temperatura de 25 °C. En

dicho tanque se quiere llevar a cabo la reacción:



que es muy exotérmica, $\Delta H = -40000$ cal/gmol, en tanto que la temperatura de la mezcla no debe sobrepasar los 60°C . Para ello se decide agregar lentamente el reactivo A en forma de solución, con un determinado caudal volumétrico a una concentración $C_A^0 = 2$ gmol/l y con una temperatura de entrada al reactor de 30°C .

El reactor pierde calor por diferentes medios a una potencia constante de 32500 cal/min durante el transcurso de la reacción. Puede considerarse tanto la densidad como la capacidad calorífica media constantes e iguales respectivamente a 1 g/cm³ y 1 cal/g $^\circ\text{C}$, válidas tanto para reactivos como para mezcla reaccionante. La reacción puede ser considerada como infinitamente rápida y se conducirá hasta el agotamiento de B. Si se desea llegar a la temperatura de 60°C en un minuto y luego trabajar en forma isotérmica hasta el agotamiento de B, ¿cuál será el caudal volumétrico admisible en cada etapa?

9. Un reactor tanque agitado de 10 l de capacidad se encuentra lleno inicialmente con una solución de un reactivo A en solución acuosa de concentración $C_A^* = 1$ gmol/l. Se procede a descargarlo con un caudal constante de 1 l/min en otro reactor tanque que se encuentra cargado inicialmente con 10 l de agua pura, del que drena una corriente con el mismo caudal volumétrico que la de entrada. La reacción que se produce en ambos reactores es: $A \rightarrow B$, cuya cinética es $r_A = k C_A$, donde a la temperatura de trabajo de los reactores $k = 0,1$ min⁻¹. Calcular la concentración de salida del segundo reactor para el instante en que se vacía el primero.

10. Un reactor tanque perfectamente agitado de volumen $V = 100$ l se encuentra lleno de un líquido B, a partir de un momento dado se empieza a alimentar el reactor y comienza también la salida, manteniendo el volumen del reactor constante. La alimentación es 8 kg/min de un líquido A puro que reacciona con B de la siguiente manera: $A + B \rightarrow 2 C$.

Esta reacción es de orden cero con velocidad de reacción: $r_A = k = 0,06$ kg A/l min.

La densidad, tanto de los líquidos A, B y C puros como la de mezcla es 0,9 kg/l. $M_A = 1,2 M_C$.

a) Determinar cómo varía la fracción másica de A, w_A [kg A/kg mezcla] en función del tiempo dentro del reactor.

b) Determinar cómo varía la fracción másica de C, w_C en función del tiempo dentro del reactor.

c) ¿Cuáles son los valores de las expresiones anteriores para $\theta = 9$ min?

11. Se desea hidrogenar un aceite de algodón con un índice de iodo de 110 hasta que este valor descienda a 65 con el objeto de obtener una margarina comestible de

buenas propiedades organolépticas.

La operación se lleva a cabo experimentalmente en un reactor semicontinuo de planta piloto al cual se cargan inicialmente 1,5 l de aceite de algodón de densidad 920 g/l, junto con 14,58 g de un catalizador con un contenido de níquel del 15 % en peso. El hidrógeno entra al reactor a medida que se consume, de manera de mantener una presión constante e igual a 10,5 atm, con lo que se asegura también la constancia de la concentración del gas en la fase líquida. La temperatura, por otra parte, se mantiene invariable en 115 °C. La cinética para la reacción puede expresarse por una relación del tipo $r_A = k' I$, donde I es el número de iodo definido como los gramos de iodo que se adicionan por cada 100 g de aceite. El valor de k' en las condiciones de trabajo (presión, temperatura y concentración de catalizador) es de $0,0140 \text{ min}^{-1}$, con un período de inducción de 22 min entendiéndose por tal al tiempo transcurrido entre la puesta en marcha del reactor y el comienzo de la variación del índice de iodo con el tiempo. La cantidad de hidrógeno consumida en ese lapso puede considerarse despreciable.

Si la masa reaccionante está inicialmente a 25 °C tiene un C_p dado por la expresión:

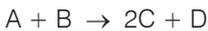
$$C_p = 0.44 / \sqrt{d} + 0.0007 (t - 15) \quad (\text{cal/g } ^\circ\text{C}) \quad d: (\text{densidad en g/cm}^3)$$

La isoterminia se mantiene por medio de circulación de agua a través de una camisa, entrando a 20 °C y saliendo a 50 °C. El calor de reacción es de -20000 cal/gmol de H_2 .

Determinar:

- a) El tiempo que insumirá la hidrogenación de cada carga del reactor y la cantidad de hidrógeno consumido en ello.
- b) La variación del caudal de hidrógeno con el tiempo y su valor al comienzo de la operación y al finalizar.
- c) El calor a aportar para calefaccionar la masa reaccionante hasta 115 °C.
- d) Programación del caudal de líquido refrigerante en función del tiempo para mantener la isoterminia.

12. La reacción irreversible en fase líquida



se lleva cabo en un reactor tanque agitado. Para ello se carga inicialmente el mismo con 9000 l de una solución acuosa de B de concentración $C_B^* = 4 \text{ gmol/l}$. El reactivo A es gaseoso, y durante la reacción es alimentado a presión constante de tal manera de mantener saturada la masa reaccionante ($C_{A_s} = 2 \text{ gmol/l} = \text{cte.}$) El producto C volátil e insoluble en la fase líquida debe ser extraído del reactor a medida que se forma. Para ello se permite salir del reactor una cierta corriente gaseosa, que sirve como fluido de arrastre. El producto C es posteriormente recuperado por extracción con un solvente S y el gas de arrastre (A puro) reciclado al reactor. Por su parte, el producto D permanece solubilizado en la fase líquida, y es separado luego de la

descarga del reactor. La reacción debe conducirse isotérmicamente a 97 °C y debido a esta temperatura relativamente alta, la fase líquida pierde agua por evaporación haciéndolo con un caudal másico constante e igual a 200 kg/h, debiendo detenerse la reacción cuando la concentración de B alcanza el límite de solubilidad ($C_{Bs} = 5$ gmol/l). El tiempo muerto por operación es de 0,5 h.

a) Expresar la variación de la concentración de los componentes A, B y C en la fase líquida en función del tiempo.

b) Calcular el tiempo total de reacción.

c) Calcular la producción de C obtenida.

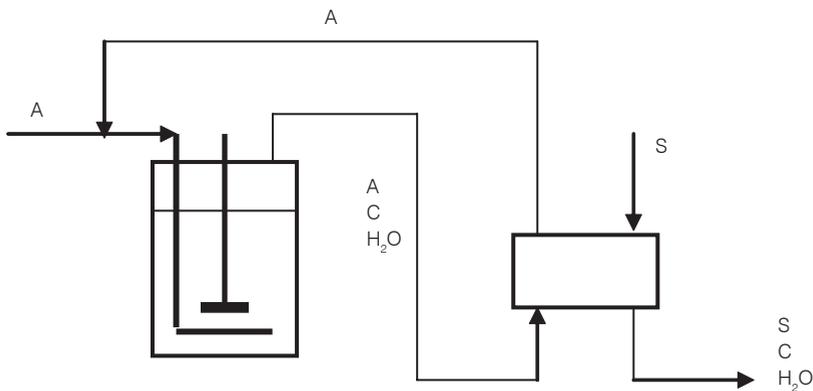
d) Si se desea aumentar la producción un 50 %, aumentando al máximo la concentración inicial de B, calcular el valor de C_{As} que deberá lograrse mediante un aumento de la presión de operación, manteniendo la temperatura constante e igual a la original. La pérdida de agua por evaporación y arrastre también permanece constante e igual a 200 kg/h.

Datos:

$$r_A = k C_A C_B$$

$$k \text{ 97 } ^\circ\text{C} = 0,0125 \text{ l/gmol h}$$

$$\rho = 1 \text{ kg/l} = \text{cte.}$$



13. La reacción irreversible $A + B \rightarrow C$, muy exotérmica, se lleva a cabo en un sistema formado por dos reactores de mezcla perfecta acoplados en serie.

La reacción es muy rápida, pudiéndosela considerar prácticamente como instantánea y los dos reactores operan en forma adiabática.

Las operaciones de 1 h de duración se conducen de modo de obtener 10000 l de solución de C puro de concentración 0,8 gmol/l, de la manera siguiente:

- se carga el reactor I con solución de B con concentración igual a 4 gmol/l,
- se alimenta dicho reactor con un caudal F_V^0 de solución de A de concentración igual a 1 gmol/l, retirándose los productos con el mismo caudal, recogidos en un reactor II hasta que se haya adicionado la cantidad de A requerida en el proceso,
- se descarga el contenido del reactor I en II con el mismo caudal F_V , dándose

por finalizada la operación. El tiempo muerto (carga de B, vaciado de II, etc.) insume 10 min.

Calcular:

- a) El volumen del reactor I y el caudal volumétrico de alimentación F_V^0 .
- b) Las expresiones de las concentraciones de A, B y C a la salida del reactor I en función del tiempo, y calcularlas para el instante en que comienza el vaciado de dicho reactor (tener en cuenta que el reactivo B se agota dentro del reactor antes de completar el agregado de A). Graficar en forma aproximada.
- c) Las expresiones que dan la variación de T_1 en función del tiempo y calcular el valor de la misma para el instante en que se agota B. Graficar aproximadamente.
- d) Deducir las ecuaciones diferenciales que permiten el cálculo de la temperatura T_2 en función del tiempo, teniendo como variables solamente θ y T_2 .

Datos:

$$\Delta H = -50 \text{ kcal/gmol}$$

$$C_{p_v} = 1 \text{ kcal/l } ^\circ\text{C}$$

$$T_0 = 20^\circ\text{C}$$

$$T^* = 30^\circ\text{C}$$

14. La reacción $A + B \rightarrow C$ cuya cinética es $r_A = k C_A C_B$ se lleva a cabo en un reactor tanque agitado con la siguiente técnica operativa: se carga el reactor con una cantidad $V^* = 0,2 V_T$ de una solución de B de concentración $C_B^* = 2 \text{ gmol/l}$. A continuación se comienza a agregar una solución de A de concentración C_A^0 de manera que al final de la operación (cuando se llena el reactor) la cantidad de A agregada sea estequiométrica. El caudal de agregado es constante, lográndose llenar el reactor en 10 horas.

Si se desea una producción de C de 100 moles/h, ¿cuál será el volumen de reactor necesario? La operación es isotérmica y el tiempo muerto es de 1 hora.

Graficar las concentraciones de cada componente en función del tiempo.

La constante específica de velocidad de reacción a la temperatura de trabajo es igual a $k = 2,04 \text{ gmol/l h}$.

15. Se carga un reactor tanque agitado de volumen $V = 3000 \text{ l}$, con una solución de A de concentración $C_A^0 = 5 \text{ gmol/l}$, llevándose a cabo la reacción siguiente, catalizada por un sólido en suspensión: $A \rightarrow B + C$, cuya cinética es $r_A = k C_A$.

El reactor operará en forma discontinua a una temperatura constante de 57°C lograda a través de una camisa de refrigeración.

Cuando la concentración de A cayó a un 20 % de la inicial, comienza la descarga del reactor, operación que se debe realizar en 0,5 h, y esta corriente de salida se recoge en un recipiente colector adiabático en el cual no hay reacción química.

La camisa tiene una área de transferencia que es función del volumen de solución dentro del reactor ($A = a V$), y el coeficiente de transferencia es $U = 400 \text{ kcal/h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$. La temperatura del agua de refrigeración dentro de la camisa es de 17°C .

¿Cuál será la temperatura de la solución en el colector al final de la descarga?

Datos:

$$C_{p_m} = 1 \text{ kcal/}^\circ\text{C l (fluido refrigerante)}$$

$$\Delta H = -80 \text{ kcal/gmol}$$

$$C_p = 0,01 \text{ kcal/}^\circ\text{C gmol}$$

$$G_{\text{camisa}} = 8000 \text{ l/h}$$

$$a = 0,0041 \text{ m}^2/\text{l}$$

$$k(T) = 68,608 e^{-1455,61/T}$$

$$k = [\text{min}^{-1}]$$

Reactores de flujo pistón

1. Determinar el volumen de un reactor tubular continuo para operar a 100 °C y 10 atmósferas, si se realiza la reacción homogénea en fase gaseosa de primer orden: $A \rightarrow 2B$ y se desea obtener una conversión del 90 % con respecto de A. La alimentación consiste en 15 kgmol/h compuesta de 60 % de A y 40 % de inertes (en volumen).

Suponer comportamiento ideal y despreciar la pérdida de carga a través del reactor.

Datos: $k = 0.217 \text{ min}^{-1}$.

2. La reacción irreversible en fase gaseosa $A(g) \rightarrow 2 B(g)$ se verifica de acuerdo con una cinética de primer orden.

En una experiencia realizada en un reactor tubular isotérmico de 30 ml de capacidad, operando a 200 °C y 1 atm, se encontró que alimentando el mismo con 3 ml A/seg (medidos a 200 °C y 1 atm) se obtenía un caudal volumétrico de salida de 3,9 ml/seg (medidos a 200 °C y 1 atm).

En base a esta experiencia, se propone diseñar un reactor tubular isotérmico que operando a 200 °C y 10 atm, permita obtener una producción de B de 200 kg/h. Se requiere que el tiempo de residencia sea el mismo para ambos reactores. La alimentación, en el segundo caso, estará compuesta por A diluido en un componente gaseoso inerte, el cual ingresa con una $P_1 = 9 \text{ atm}$. Calcular el volumen del reactor a diseñar.

Datos: $M_A = 80 \text{ gr/gmol}$.

3. La reacción en fase gaseosa $A \rightarrow 3R$ sigue una cinética de segundo orden. Para una alimentación de 40 ft³/h de A puro a 5 atm y 350 °C, un reactor experimental consistente en un tubo de 1 in de diámetro y 6 ft de longitud, da una conversión del 60 % de la alimentación.

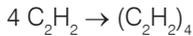
Una planta comercial desea tratar 3200 ft³/h de alimentación consistente en 50 % de A y 50 % de inertes a 25 atm y 350 °C, para obtener 80 % de conversión.

a) ¿Cuántos tubos de 6 ft de longitud y 1 in de diámetro son necesarios?

b) Estos tubos, ¿deben colocarse en serie o en paralelo?

Suponer flujo pistón, gas ideal y despreciar la pérdida de carga a través del reactor.

4. La polimerización pirolítica del acetileno en fase gaseosa:



sigue una cinética de segundo orden, siendo su constante de velocidad de reacción k de 0.6128 l/gmol seg a 550 °C.

Se desea hacer una estimación de la performance de una planta a partir de esta información. La unidad consiste en 5 hornos tubulares idénticos con 37 tubos cada uno; los tubos son de 3,05 m de longitud y 5,08 cm de diámetro. Los 5 hornos son operados en régimen continuo en paralelo.

El gas se alimenta a 20 atm de presión absoluta y se considera que la reacción ocurre isotérmicamente a 550 °C. La alimentación total de gas a la planta es de 707 m³/h medidos a 20 atm absolutas y 550 °C. El análisis del gas de alimentación da como resultado 80 % vol. de acetileno y 20 % vol. de inertes. Con el propósito de una primera estimación se puede desprestigiar la pérdida de carga y considerar gas ideal.

a) Hallar la producción de tetrámero total de la planta en kg/h.

b) Si los 5 hornos son operados en serie, hallar el caudal de alimentación para una conversión idéntica a la de a).

5. Con los gases provenientes de una planta de oxidación de amoníaco (de composición 9 % NO, 1 % NO₂, 8 % O₂ y 82 % N₂) se alimenta un reactor tubular isotérmico operado a 20 °C. En él se produce la siguiente oxidación homogénea $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$, la que puede considerarse virtualmente irreversible y responde a la siguiente cinética: $r = k \text{C}_{\text{NO}_2} \text{C}_{\text{O}_2}$.

Calcular el volumen del reactor necesario para llevar la relación NO₂ : NO a 5:1 (condición necesaria para una etapa posterior para la producción de NO₃H).

Datos:

$$P = 1 \text{ atm} \quad k = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ kgmol/m}^3 \text{ seg a } 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$F_V^0 = 10000 \text{ m}^3/\text{h} \text{ (a } 0 \text{ }^\circ\text{C y } 1 \text{ atm)}$$

6. La reacción gaseosa $A + B \rightarrow C$, irreversible, se lleva a cabo adiabáticamente en un reactor tubular con flujo pistón, con la siguiente cinética: $r = k C_A C_B$.

Las condiciones de operación son:

$$T_0 = 330 \text{ K} \quad F_A^0 = F_B^0 = 400 \text{ gmol/h} \quad F_C^0 = 0$$

Otros datos:

$$P = 1 \text{ atm} \quad \Delta H = -2700 \text{ cal/gmol (a } 330 \text{ K)}$$

$$k = 0.28 + 0.009 \cdot (T - 330) \text{ l/gmol seg} \quad C_{pA} = C_{pB} = 30 \text{ cal/gmol }^\circ\text{C}$$

Calcular la conversión cuando la temperatura se elevó en 30 °C y determinar el volumen del reactor necesario.

7. La descomposición de la fosfina tiene lugar según la siguiente ecuación estequiométrica:



La reacción no es apreciablemente reversible y además es endotérmica. Es de primer orden y la constante de velocidad de reacción está dada por:

$$\log k = -18963/T + 2 \log T + 12.130 \quad k = [\text{seg}^{-1}] \quad T = [\text{K}]$$

Se desea producir fósforo por la descomposición de la fosfina, operando en un reactor tubular a presión atmosférica, con una alimentación de fosfina de 45 kg/h. La temperatura tope a la cual puede trabajar el material del reactor es 680 °C y a esta temperatura el fósforo producido está al estado vapor.

Calcular:

a) La conversión que se esperaría en un reactor tubular de 2.8 m³ si la temperatura se mantuviera constante en 680 °C.

b) La conversión en el mismo reactor operando adiabáticamente con una temperatura de alimentación de 680 °C.

El calor de reacción a 18 °C es $\Delta H = 5665 \text{ cal/gmol PH}_3$, las capacidades caloríficas en el rango de temperatura requerido son las siguientes:

$$C_{p1} = 10 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p (\text{P}_4 (\text{g})) = 14,9 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p (\text{PH}_3 (\text{g})) = 12,6 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p (\text{H}_2 (\text{g})) = 7,2 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

8. Una mezcla gaseosa ideal se alimenta a un reactor tubular a un caudal de 0,6 kgmol/h. La temperatura de alimentación es de 560 K, la presión de 5 atm y la composición es: 40 % de B y 20 % de I. En el reactor se produce la siguiente reacción $A + B \rightarrow D$, con una cinética de segundo orden: $r = k C_A C_B$.

Si se desean que los gases salgan del reactor a 500 K y se trabaja en condiciones adiabáticas, calcule la producción de D y la longitud del reactor para un diámetro de tubo de 10 cm. Resuelva por cálculo numérico.

Datos:

$$\Delta H_r = 2720 \text{ cal/gmol}$$

$$C_{pA} = C_{pB} = 6 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_{p1} = 10 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

T (K)	500	505	510	515	520	525	530
k l/gmol min	0,38	0,44	0,51	0,58	0,675	0,77	0,883
T (K)	535	540	545	550	555	560	
k l/gmol min	1,02	1,15	1,31	1,47	1,67	1,87	

9. La síntesis del metanol: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ se lleva a cabo sobre un catalizador, con la siguiente cinética: $r = k P (\text{H}_2)$ valiendo $k = 1$ a 250 °C y en unidades tales que r se mide en (moles de CO/l h) y la $P (\text{H}_2)$ en (atm).

a) Calcular el volumen del reactor tubular si se alimenta estequiométricamente y la conversión del CO es del 20 %. La operación se lleva a cabo a 250 °C y 100 atm y se

necesita una producción de 30 t CH₃OH/día.

b) Si el reactor fuera adiabático determinar la temperatura de salida para la conversión anterior.

$$C_p(\text{H}_2) = 6 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{CO}) = 8 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p(\text{CH}_3\text{OH}) = 20 \text{ cal/gmol } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = -22000 \text{ cal/gmol}$$

c) Si el reactor se mantuviera isotérmico a 250 °C debido al gran intercambio térmico con el exterior, calcular el flujo calórico a extraer por unidad de volumen de reactor a la entrada del mismo ($x_i = 0$) y a la salida ($x_i = 0,2$).

10. El fosgeno es un gas incoloro, altamente tóxico y muy reactivo, industrialmente usado como intermediario de otras reacciones. Se lo obtiene haciendo pasar una mezcla de monóxido de carbono y cloro sobre carbón activado, el cual cataliza la reacción exotérmica:



la operación debe conducirse por debajo de 250°C para evitar la descomposición del



Puede suponerse un cinética irreversible dada por:

$$R(\text{Cl}_2) = k P(\text{CO}) P(\text{Cl}_2) \quad R = [\text{gmol/g cat} \cdot \text{h}] \quad P = [\text{atm}]$$

$$\text{siendo } k = 5512 \cdot 807 e^{-(3445 \cdot 93 / T)} \quad T = [\text{K}]$$

El catalizador se halla en forma de esferitas de 5 mm de diámetro y el lecho tiene una densidad de 0,64 g/cm³ y una porosidad de 0,4.

Se desea producir 9 kgmol/h de fosgeno. Si en una primea aproximación se calcula el reactor isotéricamente a 400 K y a 25 atm de presión y se alimenta con una mezcla equimolecular de reactivos puros, requiriéndose una conversión del 90 %, y se dispone para la construcción del reactor de un tubo de 5 cm de diámetro interno, calcular:

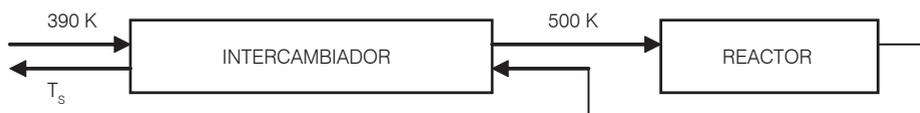
a) Longitud del tubo necesaria.

b) Verificar la pérdida de carga (ΔP) e indicar las correcciones a efectuar, si fuera necesario.

Otros datos: viscosidad de la mezcla, estimada y corregida para las condiciones de reacción:

$$2,6 \cdot 10^{-2} \text{ cp} = 9,36 \cdot 10^{-4} \text{ kg/h cm}$$

11. La reacción en fase gaseosa $A + B \rightarrow C + D$, irreversible, catalizada por un sólido y que responde a la cinética: $r_A = k C_A$, donde $k = 8,525 \cdot 10^2 e^{(-1000 / T)}$, $k = [h^{-1}]$, $T = [K]$, se lleva a cabo en un reactor tubular adiabático que trabaja a 8,2 atm, con un intercambiador externo en regimen autotérmico, según el siguiente esquema:



Si el volumen del reactor es $V = 1000 \text{ l}$ y se alimenta con un caudal de 20 kgmol/h de una mezcla estequiométrica de A y B, calcular la temperatura de salida de los gases del intercambiador.

Datos:

$$\Delta H = -10000 \text{ cal/gmol} \quad C_{p_A} = 20 \text{ cal/gmol K} \quad C_{p_B} = 30 \text{ cal/gmol K}$$

12. Se desea diseñar un reactor tubular adiabático para producir 10 kgmol/h del producto B mediante la reacción homogénea en fase gaseosa: $A \rightarrow B$, operando el mismo a 10 atm . Por razones operativas no debe sobrepasarse los $700 \text{ }^\circ\text{C}$, y la fracción molar de B a la salida del reactor debe ser $0,8$. Se plantean dos opciones de diseño:

- I. Alimentar el reactor con A puro.
- II. Alimentar el reactor con A e inertes en relación molar A/I igual a 10 .

En ambos casos, dada la irreversibilidad de la reacción, la temperatura de salida deberá ser igual a la máxima admisible, para lograr el mínimo volumen.

a) Calcular para ambas opciones las temperaturas y caudales de alimentación y la conversión de A.

b) Calcular cuál de las dos opciones requerirá menor volumen de reactor.

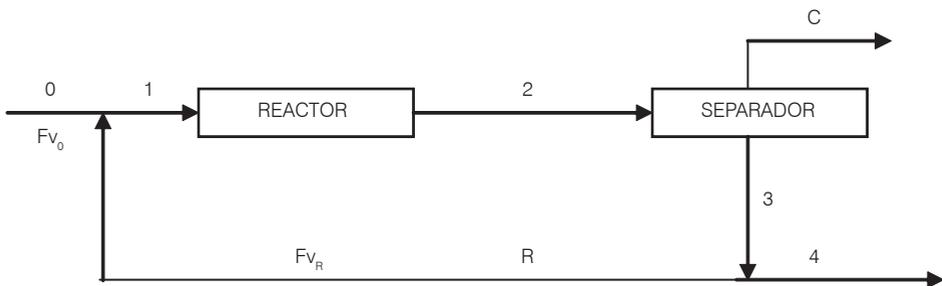
Datos:

$$r_A = k C_A \quad k = 10^3 e^{-2000/T} \text{ (h}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta H = -4000 \text{ cal/gmol} = \text{cte.} \quad C_{p_A} = C_{p_B} = 5 \text{ cal/gmol K} = \text{cte.}$$

$$C_{p_I} = 12,5 \text{ cal/gmol K} = \text{cte.}$$

13. La reacción catalizada $A + B \rightarrow C + D$ se lleva a cabo en una instalación que consta de un reactor tubular isotérmico de 1000 l y de un separador, donde C que estaba disuelto en la solución se desprende en forma gaseosa.



El reactor se alimenta con una solución fresca de A y B de concentración $C_A^0 = C_B^0 = 1 \text{ gmol/l}$ a un caudal F_V^0 y con la corriente de reciclo F_V^R que proviene del separador.

La reacción es de primer orden respecto de A. Represente gráficamente el comportamiento de la producción de D frente a la relación F_V^R / F_V^0 para los siguientes valores de $F_V^0 = 5, 10$ y 40 l/min y para $k = 0,01$ y $0,02 \text{ min}^{-1}$.

Considere que las soluciones líquidas tienen igual densidad en cualquier punto del circuito y además que el caudal másico de C despreciable es despreciable frente a los caudales másicos de las distintas corrientes líquidas.

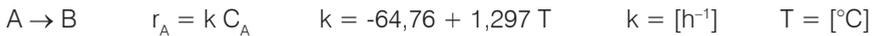
14. Para el sistema del problema N° 11:

a) Calcular la T de salida del reactor y trazar la evolución en el reactor en un diagrama x - T .

b) Dar el rango de T_0 de alimentación en que el reactor puede presentar problemas de estabilidad.

c) Para el reactor funcionando en las condiciones originales, ¿hasta qué valor se puede disminuir la T_0 de alimentación sin que se produzca el apagado del mismo?

15. Se desea diseñar un reactor tubular con reciclo y con intercambio a los fines de obtener 30,4 kgmol/h del producto B con una fracción molar final $y_{B3} = 0,95$ mediante la siguiente reacción irreversible en fase gas de efecto térmico despreciable ($\Delta H_r = 0$)



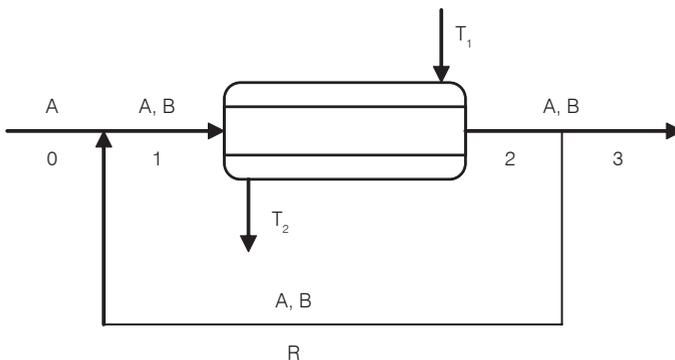
El reactor a diseñar está constituido por un tubo, rodeado por una camisa externa por donde se hará circular un fluido calefactor a 170 °C. El reactor se alimentará con el reactivo A puro a una presión de 10 atm y a una temperatura $T^0 = 100$ °C.

Por exigencias del proceso la temperatura a la salida del reactor debe ser de 150 °C. Calcular:

a) Caudal molar del reactivo A (FA0) necesario para alimentar el sistema.

b) Relación de reciclo a emplear.

c) Longitud necesaria del reactor si se dispone en planta de un tubo de 0,5 m de diámetro interno.



Datos:

$$U = 350 \text{ kcal}/^{\circ}C \text{ h m}^2$$

$$C_p (\text{mezcla}) = 76,75 \text{ cal}/\text{gmol } ^{\circ}C = \text{cte.}$$

Suponer presión constante y temperatura de pared constante.

$$R = F_T^R / F_A^0$$

Reactores continuos, sistemas múltiples

1. La cinética de la reacción de dimerización de butadieno a 320 °C puede expresarse como $r_A = k C_A^2$, donde $[r_A] = \text{mol/lit min}$; $[C_A] = \text{mol/l}$ (concentración de butadieno) y $k_{320^\circ\text{C}} = 0,85 \text{ l/mol min}$. Si se desea llevar a cabo dicha reacción en dos tanques continuos operando en serie, calcular el volumen de cada uno si se quiere obtener una conversión del 60 % con un caudal de alimentación de 100 mol butadieno/h, un volumen molar (V_{molar}) de 30 l/mol, y para los siguientes casos:

- Si se usan dos tanques con igual incremento de conversión en cada uno de ellos.
- Si ambos reactores tienen igual volumen.

2. Se desea llevar a cabo la reacción reversible en fase líquida $2A \rightleftharpoons C + D$ cuya cinética puede expresarse como: $r_A = k C_A^2 - k_{-1} C_C C_D$, de la cual se conocen a 80 °C, la constante específica de velocidad directa, $k_1 = 0,624 \text{ m}^3/\text{kmol h}$ y la constante de equilibrio $K = 16$. Al utilizar un reactor tanque continuo de 1,7 m³ alimentado con un caudal de 2,832 m³/h de una solución de A de concentración $C_{A^0} = 24.1 \text{ kmol/m}^3$ se obtuvo una conversión del 80 % de la conversión de equilibrio.

Si ahora se desea utilizar una batería de reactores tanque continuo, calcular:

- Número de tanques en serie suponiendo que el volumen de cada uno es la décima parte del calculado para un solo tanque.
- Volumen de cada reactor si se utilizan dos reactores de igual volumen.

3. Una solución acuosa del éster RCOOR' es hidrolizada con un gran exceso de NaOH. El proceso es conducido continuamente en dos reactores tanques bien agitados de igual tamaño operando en serie. Las soluciones de éster y NaOH fluyen separadamente al primer reactor a velocidades de 3 y 4 lt/s y en concentraciones de 10^{-2} y 10^{-1} mol/l respectivamente. La velocidad de reacción puede expresarse como $r_A = k C_A C_B$ donde $k = 0.11 \text{ lt/mol s}$. Calcular la capacidad de los tanques necesarios para alcanzar el 95 % de hidrólisis del éster.

4. La reacción $A \rightarrow B$ es irreversible y de primer orden y la constante de velocidad específica sigue una ley de tipo Arrhenius: $k = 10^{12} \exp(-18513/RT)$, donde $[k] = \text{s}^{-1}$, $[R] = \text{cal/mol K}$ y $[T] = \text{K}$. Un caudal de 100 mol/s de A es alimentado a una batería de dos reactores tanques en serie de 1000 lts cada uno. El volumen molar de reactivo y producto permanece prácticamente constante dentro del rango de posibles temperaturas de trabajo y es igual a 0,893 lt/mol.

Si el primer tanque opera a 30 °C, determinar:

- ¿A qué temperatura debe operar el segundo tanque para que la producción de ambos sea idéntica?
- Determine cuál es el área de intercambio necesaria en el segundo tanque si se

usa camisa con temperatura del fluido de intercambio constante e igual a $t_1 = 180\text{ }^\circ\text{C}$, siendo $U = 1200\text{ kcal/h m}^2\text{ }^\circ\text{C}$.

c) Determine cuál es el área de intercambio si se usa un serpentín externo donde el fluido de intercambio entra a $t_1 = 250\text{ }^\circ\text{C}$ y sale a $t_2 = 100\text{ }^\circ\text{C}$, siendo su $U = 1200\text{ kcal/h m}^2\text{ }^\circ\text{C}$.

Datos:

$$C_{p_{\text{mezcla}}} = 1,2\text{ cal/g }^\circ\text{C}$$

$$PM_A = 100\text{ g/mol}$$

$$\Delta H_R = 5000\text{ cal/mol} \approx \text{cte.}$$

5. En una cascada adiabática de 4 tanques en serie, de volúmenes iguales ($V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = 2\text{ lt}$) se produce una reacción en fase líquida $A \rightarrow B$. El sistema se alimenta con una solución de A de concentración $C_{A_0} = 1\text{ mol/lt}$ y con un caudal volumétrico $F_{v_0} = 8\text{ lt/min}$ a una temperatura de $T = 127\text{ }^\circ\text{C}$.

La reacción es endotérmica ($\Delta H = 80000\text{ cal/mol}$) y responde a una cinética de primer orden. La constante específica de velocidad responde a la Ley de Arrhenius, $k\text{ (min}^{-1}) = 1012\text{ exp}(-10000/T)$. El C_p se puede considerar constante e igual a el del agua. Determinar la conversión y temperatura que tendremos a la salida del sistema.

6. Se desea isomerizar el compuesto A en una batería de dos tanques continuos que operarán a $90\text{ }^\circ\text{C}$, con una producción de 0,4 moles de R/s y una conversión del 84 %.

Se propone que el primer tanque opere adiabáticamente y que el segundo, de doble volumen que el primero, sea enfriado con agua por medio de un serpentín.

Datos:

$$A \rightarrow R, \text{ primer orden irreversible, } k_{90^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

$$C_{A_0} = 1\text{ mol/lt}$$

$$\Delta H_R = -50000\text{ cal/mol}$$

$$\rho C_p = 1\text{ cal/cm}^3\text{ }^\circ\text{C} = \text{cte.}$$

$$U = 0,02\text{ cal/cm}^2\text{ }^\circ\text{C seg}$$

$$\text{Temperatura de entrada del agua refrigerante} = 20\text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Caudal de agua refrigerante: } 500\text{ lt/h.}$$

Calcular:

- El volumen de cada tanque.
- Temperatura de alimentación a la batería.
- Área de refrigeración del segundo tanque y temperatura de salida del agua.

7. La reacción exotérmica reversible en fase líquida a densidad constante $A + B \leftrightarrow C$ que responde a una cinética $r_A = k_1 C_A C_B - k^{-1} C_C$, fue estudiada en una experiencia de laboratorio mediante un reactor tanque continuo alimentado con A y B en concentraciones iguales ($C_{A_0} = C_{B_0} = 1\text{ mol/lt}$), obteniéndose los siguientes valores de r_A (gmol/lt min) a 40 y 50 $^\circ\text{C}$ y a distintos valores de x_A :

T (°C)	40	50
$x_A = 0,1$	0,0857	0,1199
0,2	0,0674	0,0935
0,3	0,0512	0,0702
0,4	0,0372	0,0498
0,5	0,0252	0,0324
0,6	0,0154	0,0180
0,7	0,0078	0,0065
0,8	0,0022	-

Sobre la base de estos datos se pretende optimizar un sistema de dos reactores continuos en serie de 200 y 800 lts, respectivamente. La alimentación se realizará a razón de 40 lt/min con una solución que contiene A y B en concentraciones $C_A^o = C_B^o = 1$ mol/lt. Determinar las temperaturas a que deberán operar los reactores y la producción del sistema.

- Si el tanque más pequeño es colocado en primer término
- Si el tanque más pequeño es colocado en último término.

8. La reacción exotérmica irreversible en fase líquida $A \rightarrow B$, a densidad constante, responde a una expresión cinética de orden cero: $r_A = k(T) = (20,06 + 1,2697 \cdot T) 10^{-4}$ siendo $[T] = ^\circ\text{C}$ y $[k] = \text{gmol/lt min}$.

Se desea producir 100 lt/min de una solución que contenga 5 molB/lt y 0,1 mol A/lt, disponiéndose como alimentación de una solución de A que se encuentra a 50 °C. Se propone diseñar un sistema de reactores tanques continuos en serie y por diversos motivos la temperatura máxima de operación es de 150 °C.

- Demostrar la imposibilidad de utilizar una cascada adiabática.

- Diseñar un sistema de tres reactores en serie operando los dos primeros, de igual volumen, adiabáticamente y el tercero a la temperatura máxima admisible. El tercer reactor dispondrá de una camisa, y por razones constructivas el área de intercambio estará relacionada con el volumen, de acuerdo con $A \text{ (m}^2\text{)} = 3,14 + 0,7 \cdot V \text{ (m}^3\text{)}$. El fluido de intercambio es agua a 15 °C con un caudal lo suficientemente grande como para considerar despreciable su variación de temperatura. Calcular: $V_1 = V_2$; V_3 y A.

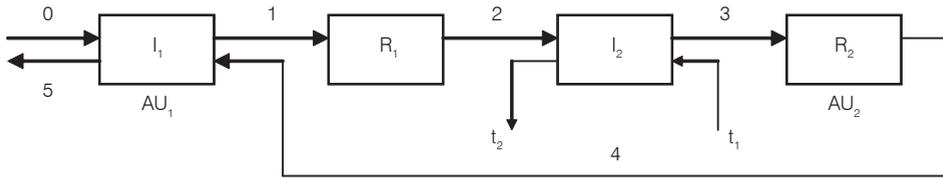
Datos:

$$\Delta H = -30 \text{ kcal/mol}$$

$$C_{p_v} = 1 \text{ kcal/lt } ^\circ\text{C}$$

$$U = 200 \text{ kcal/ h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

9. Se desea diseñar un sistema de dos reactores tubulares adiabáticos en serie con intercambio externo que opere de acuerdo con el siguiente esquema:



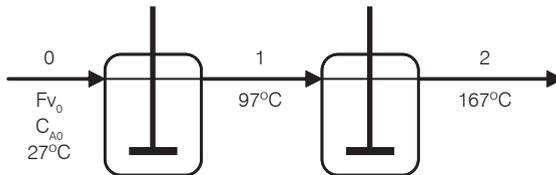
de modo de producir 540 kmol B/h con una pureza de 90 % (vol), mediante la reacción homogénea irreversible en fase gaseosa: $A \rightarrow B$, que responde a la expresión cinética de 1er orden: $r_A = k C_A$, siendo la expresión de k , $k = 6,8568 \cdot 10^4 \exp(-2500/T) \text{ h}^{-1}$, $[T] = \text{K}$.

Por diversas razones, la temperatura máxima alcanzada no debe superar los 400 °C. Se dispone de dos intercambiadores iguales, de 25 m² de área de intercambio cada uno, que operan en contracorriente. Para el primero, que funciona como precalentador, se estima un coeficiente global de transferencia de calor $U_1 = 200 \text{ kcal/h m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$. El segundo, actúa como enfriador, opera con un fluido de intercambio que entra a $t_1 = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ y se estima para el mismo $U_2 = 1000 \text{ kcal/h m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ y el $C_{p_v} = 1.5 \text{ kcal/lit }^\circ\text{C}$. La capacidad calorífica de la mezcla reaccionante puede considerarse prácticamente constante e igual a 50 kcal/kmol °C. El sistema operará a 10 atm, con una temperatura de alimentación $T_0 = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

- a) Calcular el volumen de cada reactor, de modo de obtener el mínimo volumen total.
- b) Calcular el caudal del fluido de alimentación del enfriador y la temperatura de salida de la misma.

Dato: $\Delta H_R = -25 \text{ kcal/mol}$

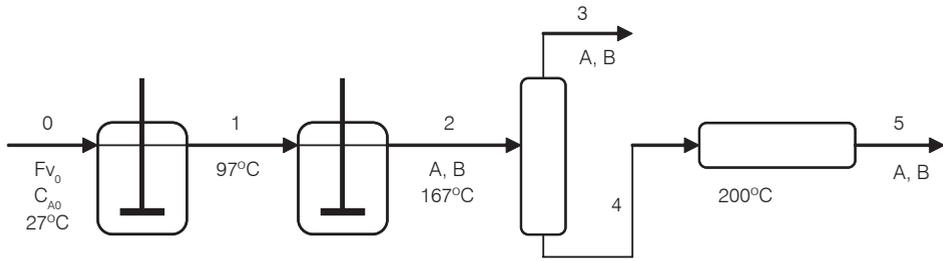
10. En una instalación industrial se procesan 5000 lt/h de una solución de A que contiene $C_A^0 = 5 \text{ mol/lit}$, en un sistema de dos reactores tanque continuos adiabáticos de 5000 lt cada uno, de modo de producir 17,5 kmol de B/h, mediante la reacción homogénea irreversible en fase líquida a densidad constante $A \rightarrow B$. El esquema de operación es el siguiente:



En un intento para mejorar la producción en aproximadamente un 20 %, se instala un precalentador de la alimentación, de modo que el primer reactor opera a una temperatura igual a la del segundo del sistema original, obteniéndose un incremento del 20,3 % en la producción de B. Sin embargo la temperatura del segundo reactor llega a 227,8 °C, superando la máxima admisible (200 °C).

Se propone entonces añadir al sistema original un separador y un reactor tubular de

2000 lt que opera isotérmicamente a la temperatura máxima, resultando el siguiente esquema de trabajo:



El separador opera con una eficiencia de recuperación de A de 98,67 % y la concentración de A en la corriente separada del sistema es $C_{A_3} = 0.1 \text{ mol/l}$.

a) Calcular las conversiones de salida de ambos reactores para el primer sistema y el calor de reacción supuesto constante.

b) Calcular las conversiones de salida de ambos reactores para el segundo sistema; determinar la cinética de la reacción (orden, A y E).

c) Determinar si el último sistema propuesto satisface los requerimientos de incremento de producción.

Dato: $C_{p_v} = 0.8 \text{ kcal / lt } ^\circ\text{C}$

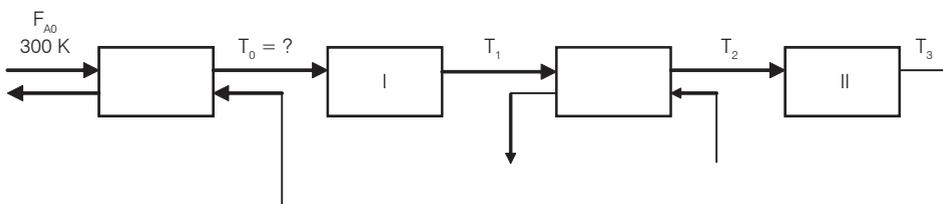
11. La reacción reversible exotérmica $A \rightarrow B$, realizada en fase gaseosa, responde a la cinética $r_A = k C_A$, siendo $k = 8,31 \cdot 10^6 \exp(-5000/T)$, $[k] = \text{h}^{-1}$; $[T] = \text{K}$.

Se desea procesar 100 kmol/h de A puro para obtener como producto una mezcla que contiene 99 % de B. La alimentación que se dispone está a 300K y 8,2 atm. Por distintas razones, la temperatura del sistema no debe superar los 700 K. El valor de la relación $(\Delta H/v \bar{C}_p)$ permanece prácticamente constante en el rango de concentraciones y temperaturas de trabajo y es igual a 500 K, siendo el \bar{C}_p la capacidad calorífica media de la mezcla.

a) Determinar si es posible utilizar un único reactor adiabático. En tal caso determinar el volumen del mismo.

b) Diseñar un sistema que opere con enfriamiento intermedio de acuerdo al siguiente esquema de modo de obtener el mínimo volumen total.

Esquema 1:



tiempo (min)	0	5	10	15	20	25	30	35
concentración de trazador (g/m ³)	0	3	5	5	4	2	1	0

3. El recipiente del problema anterior se usa como reactor para una descomposición en fase líquida con velocidad $r_A = k C_A$; $k = 0,307 \text{ min}^{-1}$.

Encontrar la fracción no convertida en el reactor real y comparar la con la fracción no convertida en un reactor flujo pistón y en uno de mezcla perfecta del mismo tamaño. Para los reactores se usan los datos del problema anterior. El $\bar{t} = 15 \text{ min}$.

4. Suponiendo que el recipiente del problema 2 es representado satisfactoriamente por el modelo de dispersión:

- Calcular el número de dispersión del recipiente.
- Calcular la conversión suponiendo que el modelo de dispersión es aplicable.
- Aplicar el modelo de tanques en serie. ¿Cuántos serían?

5. Se ha diseñado un recipiente para emplearlo como reactor con reacciones de 1er orden en fase líquida. Como se sospecha que en este recipiente el flujo no es ideal, se hacen ensayos con trazador para estimar la magnitud de este efecto, obteniéndose las siguientes lecturas de concentración que representan una respuesta continua a la salida del recipiente para una función delta de entrada del trazador.

tiempo (seg)	10	20	30	40	50	60	70	80
concentración de trazador (u.a.)	0	3	5	5	4	2	1	0

Calcule la conversión en este reactor si la conversión en un reactor de mezcla completa empleando el mismo tiempo de residencia es de 82,19 %.

6. A partir de una señal de entrada en impulso se han obtenido en un recipiente los siguientes datos de la señal de salida:

tiempo (min)	1	3	5	7	9	11	13	15
concentración de trazador (u.a.)	0	0	10	10	10	10	0	0

Aplicando los modelos de tanque en serie y de flujo pistón disperso para representar el flujo, determine:

- Número de tanques en serie
- Número de dispersión
- Represente las respuestas concentración vs. tiempo según los modelos anteriores.

7. Para el recipiente del problema 5 aplique los modelos de tanques en serie y flujo en pistón disperso y calcule las conversiones obtenidas según ambos modelos.

8. Se tiene un reactor tanque agitado ideal de 1000 lts. de capacidad alimentado con una solución de reactivos a un caudal de 100 lt/h donde ocurre una reacción de 2do orden. La alimentación contiene una impureza en concentración $C_1^o = 0,01$ gmol/lt, la que es eliminada totalmente en un purificador previo a la entrada del reactor. El efluente del reactor es analizado en forma continua y el nivel mínimo de detección de las impurezas es 0,001 gmol/lt. El purificador puede fallar por agotamiento. ¿Cuánto tiempo se demorará en detectar la falla?

9. Un sistema de dos tanques continuos de volumen desigual V_1 y V_2 conectados en serie fue ensayado con una experiencia estímulo/respuesta, usando un estímulo tipo pulso. Se midió la respuesta (concentración del trazador) a la salida de ambos reactores y el análisis de las mismas indicó que ambos reactores respondían al modelo de mezcla perfecta, pasando la concentración del trazador a la salida del segundo reactor (C_2) por un máximo cuando la concentración del trazador a la salida del primer reactor (C_1) había caído a un 70,7 % del valor inicial C_0 .

a) Deducir las expresiones de la variación de C_1 y C_2 en función del tiempo, y de C_2 en función de C_1 para mezcla perfecta en ambos tanques.

b) Calcule la relación de volúmenes de los reactores. Indique si los datos permiten determinar el orden en que están conectados.

10. Pruebas con un trazador en un reactor tanque continuo tienen una curva de respuesta del tipo $E(t) = 0,2 \cdot \exp(-0,2 \cdot t)$. En un instante entra una impureza y a las 2 horas la concentración de ésta es de 2 mol/l. Si $F_{v0} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$, calcular:

a) Comportamiento del reactor.

b) Volumen del reactor.

c) Cantidad total de impureza.

11. Se tiene un sistema de N tanques de mezcla perfecta de igual volumen en serie y se inyecta un pulso de trazador q_0 . Encuentre la expresión que relaciona la concentración del trazador con el tiempo para el tanque N.

12. Se dispone de un reactor tanque continuo en el cual por experiencias con trazadores se determinó que la fracción de distribución de tiempos de residencia era: $E(t) = 2 \cdot (1 - t)$ para $t = (0; 1)$ y $E(t) = 0$ para $t > 1$, para un caudal de alimentación $F_{v0} = 3 \text{ m}^3/\text{h}$. En el reactor se llevará a cabo una reacción de primer orden $A \rightarrow B$ $r_A = k C_A$ alimentando con el mismo caudal de solución de A. Determinar el volumen del reactor y la conversión alcanzada si $k = 1 \text{ h}^{-1}$.

13. Un reactor continuo de mezcla perfecta de 5 m^3 de capacidad ha sido modificado colocándose un serpentín y otros dispositivos internos para llevar a cabo un

nuevo tipo de síntesis química. Antes de ponerlo en marcha se hizo una experiencia estímulo/respuesta, introduciendo en una corriente de entrada de 800 l/min una señal escalón, recogiendo los siguientes datos:

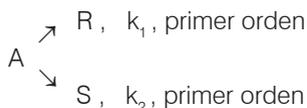
tiempo (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
respuesta	0	2	6	10	13	15	16	16	16

a) Indique sobre la base de un análisis de los datos obtenidos si ha habido una variación significativa del tipo de flujo respecto de la mezcla perfecta.

b) Calcule el tiempo medio de residencia e indique si el volumen del reactor ha variado significativamente con la modificación realizada.

Reacciones complejas

1. La sustancia A reacciona en fase líquida para dar los productos finales de reacción R y S, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

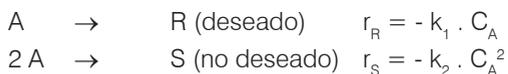


La reacción se lleva a cabo en un sistema constituido por dos reactores tanque continuos de mezcla perfecta en serie cuyos tiempos de residencia son de 2,5 min y 5 min, respectivamente.

Si la solución está constituida por una solución del reactivo A de concentración $C_{A0} = 1$ mol/L, calcular las concentraciones de salida del segundo reactor de las especies A, R y S, sabiendo que las concentraciones de salida del primer reactor son:

$$C_{A1} = 0,4 \text{ mol/l, } C_{R1} = 0,4 \text{ mol/l y } C_{S1} = 0,2 \text{ mol/l.}$$

2. El reactivo A se isomeriza o dimeriza en fase líquida del modo siguiente:



a) Calcular los rendimientos fraccionales instantáneos $\varphi_{R/A}$ y $\varphi_{R/R+S}$.

Si se dispone de una corriente de alimentación del reactivo A de concentración C_{A0} , determinar la máxima concentración del producto R que se puede obtener a la salida de los siguientes reactores:

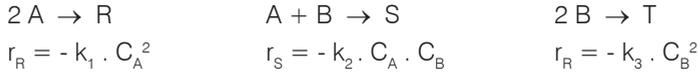
b) Reactor de flujo pistón.

c) Reactor de mezcla perfecta.

Si una determinada cantidad del reactivo A de una concentración $C_{A0} = 1 \text{ mol/l}$ se introduce de una sola vez en un reactor discontinuo de mezcla perfecta y se deja que dicho reactivo reaccione de modo completo, detectándose una concentración final de la especie S igual a $C_{Sf} = 0.18 \text{ mol/l}$.

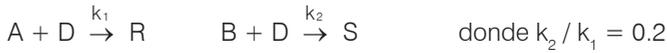
d) ¿Qué nos estaría indicando esto con respecto a la cinética de la reacción?

3. Las sustancias A y B reaccionan del modo siguiente:



Calcular la relación de concentraciones entre A y B a mantener en un reactor tanque continuo de mezcla perfecta para que el rendimiento fraccional del producto S ($\phi_{S/R+S+T}$) sea máximo.

4. Cantidades equimolares de las especies A, B y D entran como alimentación a un reactor de mezcla completa donde se producen las siguientes reacciones:



Calcular:

a) Fracción molar del producto R, si se consume el 50 % del reactivo A presente en la alimentación.

b) Fracción molar del producto R, si se consume el 50 % del reactivo D presente en la alimentación.

5. En condiciones adecuadas el reactivo A se descompone del modo siguiente:

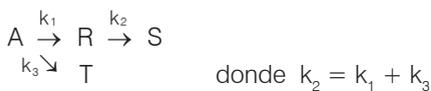


Se pretende obtener R a partir de una alimentación constituida por una solución del reactivo A de concentración $C_0^A = 1 \text{ gmol/l}$, la cual servirá para alimentar a un reactor a razón de 1000 l/h. Calcular:

a) Volumen de un reactor de flujo pistón que hará máxima la concentración del producto R en la corriente de salida del mismo, como así también el rendimiento fraccional global Φ_A^R .

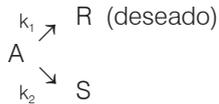
b) Volumen de un reactor tanque continuo de mezcla perfecta que hará máxima la concentración del producto R en la corriente de salida del mismo, como también el rendimiento fraccional global Φ_A^R .

6. Para las siguientes reacciones elementales:



Calcular el tiempo de residencia óptimo a lograr en un reactor de flujo pistón para lograr que la relación C_R/C_A^0 sea máxima para una dada C_A^0 .

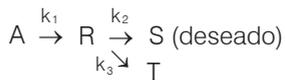
7. El reactivo A se descompone mediante la siguiente reacción en paralelo en fase líquida:



Ambas reacciones son de primer orden y ocurren en un reactor tanque continuo de mezcla perfecta que posee un tiempo de residencia fijo θ_R .

Calcular la temperatura a la que debe operar dicho reactor para lograr obtener la máxima producción de R.

8. Consideremos el siguiente esquema de reacciones elementales:



Si se dispone de una alimentación formada por una solución del reactivo A de concentración inicial $C_A^0 = 1 \text{ mol/L}$ y de un inerte, debiéndose por razones técnicas operar en un intervalo de temperatura de 7 a 77 °C. Calcular:

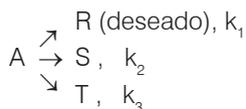
a) Máxima cantidad de S que se puede obtener por cada gmol de A, tipo de reactor a emplear para lograr dicho objetivo y temperatura a la cual debe operar el mismo.

b) Mínimo tiempo de residencia que debe permanecer el reactivo A en el reactor para obtener el 99 % de $C_{S,MAX}$.

Datos:

$$\begin{aligned} k_1 &= 10 \cdot \exp(-3500 / T) & k_2 &= 10^{12} \cdot \exp(-10500 / T) \\ k_3 &= 10^8 \cdot \exp(-7000 / T), \text{ donde } k_1, k_2, k_3 \text{ (seg}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

9. El reactivo A se descompone en fase líquida de acuerdo a la siguiente reacción en paralelo:



Si dicha reacción se lleva a cabo en un reactor tanque continuo con un tiempo de residencia fijo. Calcular la temperatura a la que deberá operar el reactor para maximizar la producción de R.

Respuestas

Estequiometría

- a) 0,047 g/mol
b) 0,767
c) 0,061 g/mol
- 2640 l/min y 1722 l/min
- $y_{SO_2}^s = 0,01082$
 $y_{O_2}^s = 0,0724$
 $y_{SO_3}^s = 0,06132$
 $y_{N_2}^s = 0,8554$
- Lt = 1654,9 kg/h
LF = 141,2 kg/h
P = 239 kg/h
L = 1460 kg/h
W = 43,8 kg/h
G = 1092,7 kg/h
- a) $x = 0,272$
b) 1,51 ml/h; 1,236 ml/h
- a) $F_A^0 = F_A^1 = 9,33$ kgmol/h
 $F_A^2 = 2,268$ kgmol/h
 $F_A^3 = 3,534$ kgmol/h
 $F_A^4 = 1,767$ kgmol/h
 $F_A^5 = 0,501$ kgmol/h
 $F_A^6 = 1,266$ kgmol/h
 $F_B^0 = 26,514$ kgmol/h
 $F_B^1 = 93,39$ kgmol/h
 $F_B^2 = 72,177$ kgmol/h
 $F_B^3 = 106,03$ kgmol/h
 $F_B^4 = 100,72$ kgmol/h
 $F_B^7 = 100,72$ kgmol/h
 $F_B^8 = 66,878$ kgmol/h
 $F_B^9 = 33,843$ kgmol/h
 $F_C^2 = 7,071$ kgmol/h
 $F_C^3 = 7,071$ kgmol/h
 $F_C^4 = 8,838$ kgmol/h
 $F_C^5 = 8,838$ kgmol/h
 $X_A^1 = 0,757$ $X_B^1 = 0,227$

- $T_3 = 380$ °C
- $X_A^{II} = 0,539$
 $F_A^6 = 1,742$ kgmol/h
 $F_B^3 = 120,33$ kgmol/h
 F_B^1 y F_B^2 se mantienen constantes

Cinética de las reacciones homogéneas

- $r_j = (1 - C_j/C_o \cdot \Delta v/v_j)^{-1} \cdot dC_j/dt$
- $E/R = 4605,17$ K
- a) $k_{300} = 4275,97$ l/gmol h
 $k_{800} = 8,49 \cdot 10^8$ l/gmol h
b) $\Delta k_{300-310} = 2423,53$ l/gmol h
 $\Delta k_{800-810} = 1,17 \cdot 10^8$ l/gmol h
c) $\Delta k_{300-310}/k_{300} = 56,7$ %
 $\Delta k_{800-810}/k_{800} = 13,8$ %
e) $k = A = 10^{15}$ l/gmol h
- a) $r_{Ae}/r_{As} = 3,704$
b) $E/R = 10126,43$ K
- $k = 2,44 \cdot 10^{12} \exp(-26169/RT)$
 $k^1 = 7,80 \cdot 10^{12} \exp(-17769/RT)$
- a) $T < 105$ °C
b) $T_{OPT} = 27,4$ °C

Reactores de mezcla perfecta

a) Reactor tanque continuo agitado

- $V = 3245$ l
- $V = 1,77$ m³
- $C_{AcEt} = 0,001996$ M
 $X_{AcEt} = 66,9$ %
 $P_{AcNa} = 90,91$ g/mol/h
- $P_C = 4,375$ g/mol/s
 $X_A = 0,833$
 $F_{V1} = 4,17$ l/s (solución de B)
 $F_{V2} = 5,83$ l/s (solución de A)
 $X_A = 0,75$

5. a) $V = 18954 \text{ l}$
 b) $P_{P4} = 360 \text{ gmol/h}$
 $\tau = 38,4 \text{ min}$
 $\theta = 24 \text{ min}$
 c) $P_{P4} = 535,8 \text{ gmol/h}$
6. a) $V = 30067 \text{ l}$
 b) $V = 8268 \text{ l}$
7. $X_A = 0,989$; $T = 254 \text{ }^\circ\text{C}$
8. a) NO
 b) Opción 2
9. a) $X_A = 0,119$, $T = 70,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $V_{\min} = 40,6 \text{ l}$
 c) $F_{vo} = 84746 \text{ l/h}$
 d) $V = 344,4 \text{ l}$
10. a) $X_A = 0,583$, $T = 51 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $P_B = 58,3 \text{ gmol B/min}$
11. a) $X_A = 0,69$, $T = 39 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $t_2 = 15,2 \text{ }^\circ\text{C}$
 c) $G = 4640 \text{ l/h}$
12. a) $L = 5,7 \text{ m}$
 b) $F_{vo} = 1428,6 \text{ l/h}$
 c) $V = 6667 \text{ l}$
13. a) $X_A = 0,4093$ para $80 \text{ }^\circ\text{C}$
 $X_A = 0,9077$ para $130 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $X_A = 0,016$
 $T = 27,4 \text{ }^\circ\text{C}$ punto estable
 $X_A = 0,983$
 $T = 172,5 \text{ }^\circ\text{C}$ punto estable
 $X_A = 0,329$
 $T = 74,3 \text{ }^\circ\text{C}$ punto inestable
 c) $T_0 = 37,2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatura de encendido del reactor
14. a) $P_C = 1656 \text{ gmol/h}$
 b) $P_C = 2018 \text{ gmol/h}$
 $P_C = 4236 \text{ gmol/h}$
15. a) $F_A^1 = 1,01 \text{ gmol/h}$, $X_A = 0,80$
 b) $T_2 = 100,1 \text{ }^\circ\text{C}$
 c) $Q = -2168,75 \text{ kcal/h}$
 d) vapor saturado, $A = 0,177 \text{ m}^2$
16. a) Opción II
 b) temperatura de encendido = $177 \text{ }^\circ\text{C}$

b) Reactor tanque discontinuo

1. $3,23 \text{ min}$
 2. $V = 1690 \text{ l}$

3. a) $35,3 \%$ b) $53,7 \%$
4. $V = 1858 \text{ l}$
5. a) $2,6 \text{ gmol/h}$ b) $3,1 \text{ gmol/h}$
6. Opción I: $P_{O_2}^I = 8,95 \text{ gmol/h}$
 Opción II: $P_{O_2}^{II} = 10,8 \text{ gmol/h}$ (se escoge ésta)
 a) $V_f = 1388,7 \text{ l}$
 b) $P_f = 1,39 \text{ atm}$
7. a) $\theta_R = 59 \text{ min}$
 b) $X_A = 0,3537$
 $P_{C_{\max}} = 286,84 \text{ gmol/h}$
8. a) $\theta = 15,6 \text{ min}$
 b) $\theta = 8,7 \text{ min}$
9. a) $T = 300 \text{ K}$
 b) $Q_{\max} = -8 \cdot 10^3 \text{ kcal/min}$
10. $P_B^I = 0,33 \text{ kgmol/h}$
 $P_B^{II} = 0,66 \text{ kgmol/h}$
 Consumo vapor = 78 kg/kgmolB
 Consumo vapor = $167,17 \text{ kg/kgmolB}$
11. a) $A = 9,82 \text{ m}^2$
12. a) $\theta_T = 1,72 \text{ h}$
 b) $P_P = 13 \text{ kgmol P/h}$
13. $P_B^I = 358,3 \text{ gmol/h}$
 $P_B^{II} = 255 \text{ gmol/h}$
14. $1,8 \text{ ton/día.}$
15. a) $\theta_T = 3,02 \text{ h}$
 b) $A = 1,768 \text{ m}^2$
 c) $P_B = 0,5092 \text{ kmol/B/h}$
16. a) θ_R (disc) = 8 min
 $P_C = 44,44 \text{ gmol/min}$
 b) 4000 kcal/min ; 800 kcal/min
17. a) $T_0 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
 b) $\theta_R = 0,73 \text{ h}$
 c) $V = 5,5 \text{ m}^3$
18. $X_{A1} = 0,88$ $\theta_R = 54,35 \text{ min}$
 $X_{A2} = 0,315$ $\theta_R = 3,35 \text{ min}$
19. a) $944,2 \text{ l}$
 b) $3,92 \text{ m}^2$
 c) $96,57 \text{ }^\circ\text{C}$
 d) $t_1 = 77 + 21,488 \cdot \text{EXP}(-202 \theta)$
20. Sí, $P_B = 428 \text{ kgmol/h}$
21. b) $\theta_R = 5,5 \text{ h}$ $V = 1,25 \text{ m}^3$

c) Reactores tanque semicontinuos

1. $V = 13,29 \text{ l}$
 2. $C_A = 10,345 \cdot 10^{-5} - 5,345 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-0,58 \theta}$

3. $\theta = 0$ $F_V^0 = 125$ l/min
 $\theta = 100$ min $F_V = 119,86$ l/min
4. a) $C_A = 0,0112$ gmol/l
 b) $C_C = 0,0233$ gmol/l
 c) $n_A \rightarrow C = 23,3$ moles
 $n_{A, Res} = 103,1$ moles
 d) $\theta = 728$ min
5. a) $C_A = 0,0154$ gmol/l
 $x_A = 0,961$
 b) $C_A = 1,4815 \cdot 10^{-2} + 5,85 \cdot 10^{-4} e^{(27 - 0,135 \theta)}$
 c) $C_A = 0,01485$ gmol/l
 $x_A = 0,963$
7. a) $C_A = 9,09 \cdot 10^{-2}$ gmol/l
 $C_E = 5,45 \cdot 10^{-2}$ gmol/l
 $C_C = 9,09 \cdot 10^{-2}$ gmol/l
 $C_I = 0,209$ gmol/l
 b) $C_E = 6,47 \cdot 10^{-2}$ gmol/l
8. $F_V = 140,65$ l/min durante 1 min en el período de calentamiento.
 $F_V = 0,65$ l/min hasta el agotamiento de B.
9. $C_B = 0,2325$ gmol/l
10. a) $w_A = 0,25 (1 - e^{-8 \theta / 90})$
 $\theta = (\text{min})$
 b) $w_C = 1,25 (1 - e^{-8 \theta / 90})$
 c) $w_A = 0,14$ $w_C = 0,69$
11. a) $\theta = 59,58$ min
 $n(H_2) = 2,445$ moles de H_2
 b) $(F_{H_2})_{\theta} = 0,08367 e^{-0,014 \theta}$
 $(F_{H_2})_{\theta=0} = 0,08367$ gmol H_2 /min
 $(F_{H_2})_{\theta=37,58} = 0,04944$ gmol H_2 /min
 c) $q = 61757,56$ cal
 d) $F_V = 55,78 e^{-0,014 \theta}$ (cm³/min)
12. a) $C_A = C_{As}$ $C_C = 0$
 $C_B = C_B^* V^* e^{(-k_{CAS} \theta)} / (V^* - F_W^v \theta)$
 b) $\theta_R = 26,39$ hs
 c) $P_C = 1293,4$ gmol/h
 d) $C_{As} = 2,204$ gmol/l
13. a) $V = 2000$ l $F_V^0 = 200$ l/min
 b) $C_A = 0,9085$ gmol/l $C_B = 0$
 $C_C = 0,09278$ gmol/l $\theta = 40$ min
 c) $T_1 = 23,8$ °C $\theta = 23,9$ min
14. $V = 604,5$ l
15. $T = 106,68$ °C

Reactores de flujo pistón

1. $V = 11$ m³
2. $V = 807$ l
3. a) 68 tubos
 b) Indistinto
4. a) $P = 2527,44$ kg/h
 b) Ídem a a)
5. $V = 108$ m³
6. $x = 0,667$ $V = 1,02$ m³
7. a) $x = 0,685$ b) $x = 0,2358$
8. $P = 90$ gmol/h $L = 160$ m
9. a) $V = 608$ l
 b) $T_s = 482$ °C
 c) $Q^s = 1467$ kcal/l h
 $Q^s = 1354$ kcal/l h
10. a) $L = 18,5$ cm
 b) $\Delta P = 9,7$ % (sensible)
11. $T_s = 523$ K
12. a) I) $F_A^0 = 12,5$ kmol/h
 $T^0 = 60$ °C $x = 0,8$
 II) $F_A^0 = 11,364$ kmol/h
 $T^0 = 136,8$ °C $x = 0,88$
 b) V (opción I) = 3120 l
 V (opción II) = 2840 l
14. a) $T = 633$ K
 b) $R = (340 - 465)$ K
 c) $T = 340$ K
15. a) $F_A^0 = 32$ kgmol/h
 b) $R = 0,68$
 c) $z = 6,87$ m

Reactores continuos, sistemas multiples

1. a) 780, 6 y 1621,31 lt
 b) 1166,6 lt
2. a) 4 tanques
 b) 0,456 m³
3. 4135 lt cada uno
4. a) 36,9 °C
 b) 5,22 m²
 c) 6,1 m²
5. $x_4 = 0,597$ $T_4 = 79,3$ °C
6. a) $V_1 = 246,5$ lt $V_2 = 493$ lt
 b) 64,6 °C
 c) 1,16 m² ; 76,8 °C

7. a) $T_1 = 65,91\text{ }^\circ\text{C}$ $T_2 = 47,75\text{ }^\circ\text{C}$
 $P_{C_2} = 25,52\text{ mol C/min}$
 b) $T_1 = 54,52\text{ }^\circ\text{C}$ $T_2 = 49,16\text{ }^\circ\text{C}$
 $P_{C_2} = 24,72\text{ mol C/min}$
8. $V_1 = V_2 = 8500\text{ lt}$
 $V_3 = 11386\text{ lt}$ $A = 11,11\text{ m}^2$
9. a) $V_1 = 69,263\text{ m}^3$ $V_2 = 51,98\text{ m}^3$
 b) $t_2 = 265,7\text{ }^\circ\text{C}$ $G = 11966\text{ l/h}$
10. a) $x_1 = 0,35$ $x_2 = 0,7$
 $\Delta H = 32\text{ kcal/mol}$
 b) $x_1 = 0,538$ $x_2 = 0,842$ $n = 1$
 $A = 73\text{ h}^{-1}$; $E/R = 1821\text{ K}$
 c) Sí, la producción supera el 20 %
11. a) No es posible utilizar un solo reactor adiabático
 b) $T_0 = 440\text{ K}$ $V_T = 1,698\text{ m}^3$
12. a) $T_1 = 500\text{ }^\circ\text{C}$ $V = 3972,43\text{ m}^3$
 b) $\alpha = 0,31$ $V_T = 3277,5\text{ l}$

Flujo no ideal

3. Fracción sin convertir en RFP = 1 %
 en RMP = 18 %
 en Reactor Real = 4,7 %
4. a) $D/\mu L = 0,12$
 b) $x = 3,5\text{ }%$
 c) 5 tanques
5. $x = 97,41\text{ }%$
6. a) 13 tanques b) 0,0391
7. $x_{\text{tanque serie}} = 97,4\text{ }%$ $x_{\text{FPD}} = 97,69\text{ }%$
8. 1,05 h.

Reacciones complejas

1. $C_{A_2} = 0,1\text{ mol/l}$
 $C_{R_2} = 0,6\text{ mol/l}$
 $C_{S_2} = 0,3\text{ mol/l}$
2. a) $\phi_{R/A} = (1 + 2 \cdot k_2 \cdot C_A / k_1)^{-1}$
 $\phi_{R/R+S} = (1 + k_2 \cdot C_A / k_1)^{-1}$
 b) $C_R^{\text{máx}}(\text{FP}) = (k_1 / 2 k_2) \ln(1 + 2 \cdot k_2 \cdot C_{A_0} / k_1)$
 c) $C_R^{\text{máx}}(\text{MP}) = C_A$
 d) $k_1 / k_2 = 1,533$
3. $(C_A / C_B)_{\text{óptimo}} = (k_3 / k_1)^{1/2}$
4. a) $y_R = 0,214$ b) $y_R = 0,2$

Índice

5	Capítulo 1: Introducción al diseño de reactores
	1. Introducción
6	2. Sistemas reaccionantes
	3. Clasificación de reactores químicos ideales
	3.1. Mezcla perfecta y flujo pistón
7	3.2. Discontinuos, continuos, semicontinuos
11	4. Estado estacionario y Estado no estacionario
13	Capítulo 2: Estequiometría
	1. Introducción
	2. Composición
14	2.1. Concentración molar
	2.2. Concentración másica
	2.3. Fracción molar
	2.4. Densidad
	2.5. Fracción másica
15	2.6. Porcentaje en volumen
	2.7. Gases ideales
	2.8. Gases reales
	3. Grado de avance
17	4. Conversión
18	5. Relaciones entre conversión y grado de avance
	6. Relaciones entre conversión y composición
20	7. Producción
21	Nomenclatura. Capítulo 2
23	Capítulo 3: Cinética de las reacciones homogéneas
	1. Introducción
	2. Velocidad de una reacción química
24	2.1. Propiedades generales de la velocidad de reacción para una reacción simple
26	3. Compatibilidad entre cinética y termodinámica

27	4. Diferencia entre cinética y mecanismo de una reacción química
29	Nomenclatura. Capítulo 3
31	Capítulo 4: Reactores de mezcla perfecta
	1. Introducción
	1.1. Balance de masa
32	1.2. Balance de energía
35	2. Reactor tanque continuo
	2.1. Balance de masa
36	2.2. Balance de energía
38	2.3. Producción
	2.4. Diseño del Reactor Tanque Continuo
44	2.5. Estabilidad del reactor tanque continuo
49	2.6. Histéresis
51	2.7. Autotermia
53	3. Reactor tanque discontinuo
55	3.1. Balance de masa
56	3.2. Balance de energía
57	3.3. Producción
58	3.4. Diseño del reactor tanque discontinuo
76	4. Reactor tanque semicontinuo
77	4.1. Balances de masa y energía
78	4.2. Diseño del reactor tanque semicontinuo
96	Nomenclatura. Capítulo 4
97	Capítulo 5: Reactores tubulares
	1. Introducción
98	2. Balance de masa
99	3. Balance de energía
101	4. Diseño del reactor tubular
	4.1. Diseño isotérmico
106	4.2. Diseño adiabático

116	4.3. Diseño no isotérmico ni adiabático
134	5. Sensibilidad paramétrica
135	6. Estabilidad de reactores tubulares
141	Nomenclatura. Capítulo 5
143	Capítulo 6: Reactores continuos, sistemas múltiples
	1. Introducción
	2. Reactores tanques en serie. Cascada isotérmica
146	2.1. Método de cálculo algebraico
150	2.2. Método gráfico
153	3. Cascada adiabática
157	4. Cascada con intercambio
	5. Secuencia óptima de temperatura en tanques
162	6. Reactores tubulares adiabáticos en serie
167	7. Progresión óptima de temperatura en un reactor tubular
174	8. Reactores adiabáticos en etapas con enfriamiento o calentamiento intermedio
183	Nomenclatura. Capítulo 6
185	Capítulo 7: Obtención e interpretación de datos cinéticos
	1. Introducción
	2. Obtención de parámetros cinéticos
	2.1. Reactores integrales
186	2.2. Reactores diferenciales
187	3. Interpretación de datos cinéticos
	3.1. Método integral
	3.2. Método diferencial
188	4. Ejercicios
202	Nomenclatura. Capítulo 7

203	Capítulo 8: Flujo no ideal
	1. Introducción
204	2. Función de distribución de tiempos de residencia
205	2.1. Determinación de las distribuciones de tiempos de residencia
212	3. Modelos de flujo
	3.1. Modelo de dispersión
220	3.2. Modelo de tanques en serie
225	Nomenclatura. Capítulo 8
227	Capítulo 9: Reacciones complejas
	1. Introducción
228	2. Reacciones en paralelo
	2.1. Efecto de la concentración de reactivo
231	2.2. Efecto de la temperatura
234	2.3. Análisis cuantitativo de la distribución de productos y del tamaño del reactor
236	2.4. Reacciones reversibles en paralelo
239	3. Reacciones en serie
242	3.1. Reacciones reversibles en serie
245	4. Reacciones en serie-paralelo
248	5. Determinación de constantes cinéticas en reacciones complejas
255	Nomenclatura. Capítulo 9
257	Apéndice I: Transferencia de calor en reactores tanque
	1. Transferencia de calor en reactores tanque
	1.1. Camisa
258	1.2. Serpentín interno
260	1.3. Serpentín externo
	2. Resumen
262	Nomenclatura. Apéndice I

263	Apéndice II: Caída de presión y transferencia de calor en reactores tubulares
	1. Caída de presión en reactores tubulares
	1.1. Tubo vacío
264	1.2. Tubo relleno
266	1.3. Aplicación al diseño
267	1.4. Criterios prácticos
268	2. Transferencia de calor en reactores tubulares
269	2.1. Tubo vacío
270	2.2. Tubo relleno
	2.3. Criterios prácticos
272	Nomenclatura. Apéndice II
273	Bibliografía
275	Guía: Problemas propuestos
323	Respuestas