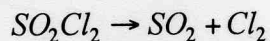


SEGUNDO PARCIAL

**Problema 1:**

En un reactor discontinuo de volumen constante se lleva a cabo la reacción irreversible y en fase gaseosa:



Se recogen los siguientes datos de presión total en función de tiempo:

$T = 190^\circ C$

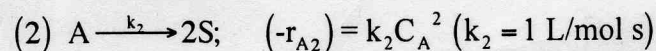
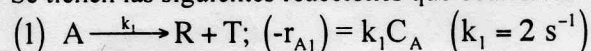
t(min)	0	3,4	15,7	28,1	41,1	54,5	68,3	82,4	96,3
P <sub>T</sub> (mmHg)	322,5	325	335	345	355	365	375	385	395

Al inicio del experimento hay sólo  $SO_2Cl_2$ . Haga los cálculos siguientes suponiendo comportamiento de gas ideal.

- 3  
2  
1
- Derive una expresión para el cambio de presión ( $dP_T/dt$ ) en función de  $P_T$ , suponiendo un orden de reacción "n" para el  $SO_2Cl_2$ . Ayúdese con el balance molar en el reactor.
  - Determine el orden de la reacción basándose en el resultado anterior.
  - Calcule el valor de la constante cinética  $k$ .

**Problema 2:**

Se tienen las siguientes reacciones que ocurren en fase líquida y en condiciones isotérmicas:



El producto deseado es R. Considerando una alimentación de A puro ( $C_{A0} : 10 \text{ mol/L}$ ).

- 2  
2  
2  
1
- Calcule el rendimiento global para un RAP y para un RFP cuando  $C_{Af} : 1 \text{ mol/L}$ .
  - Obtenga la concentración de salida de todas las especies para el RFP.
  - Explique de forma razonada cuál es la mejor forma de contacto y concentración del reactivo si se quiere mejorar la producción de R.
  - Calcule el tiempo espacial para el tipo de reactor seleccionado en la sección c.

**Problema 3:**

En la figura 1 se encuentra representada la variación de concentración en función del tiempo de las especies A, R y S en un reactor RFP, isotérmico y con efectos de presión despreciables. Se sabe que A reacciona para dar R, el producto deseado, y R reacciona para dar S, producto no deseado. Se sabe también que una de estas reacciones es irreversible y elemental, y que la otra es reversible y elemental. La constante cinética para la reacción irreversible es  $2 \text{ s}^{-1}$  mientras que las constantes cinéticas para la reacción reversible son 0,5 (izquierda a derecha) y  $3 \text{ s}^{-1}$  (derecha a izquierda).

- 13  
F
- Grafique sobre la figura la variación de la concentración de S a lo largo del tiempo.
  - Examine la figura resultante y determine cuál de las reacciones es la reacción irreversible ( $A \rightarrow R$  ó  $R \rightarrow S$ ).
  - ¿Cuál es la conversión de A y el tiempo de operación óptimo (tiempo espacial) para este proceso?
  - ¿Cuál sería el tiempo espacial necesario en un RAP para las condiciones óptimas?

**Pregunta:**

Suponga un proceso en el cual el rendimiento en función de concentración es como se muestra en la figura 2, la cual puede corresponder a las reacciones  $2A + B \xrightarrow{k_1} C + D$  y  $2A \xrightarrow{k_2} R$  o  $A + 2B \xrightarrow{k_1} C + D$  y  $A \xrightarrow{k_2} R$ , donde C es el producto deseado. Determine a cuál de las dos reacciones pertenece esta curva. ¿De cuál componente o componentes depende el rendimiento de C? Proponga el tipo de reactor adecuado, o la combinación de reactores, para obtener el mayor

30

rendimiento del producto en cuestión. En su análisis suponga que todas las reacciones son elementales.

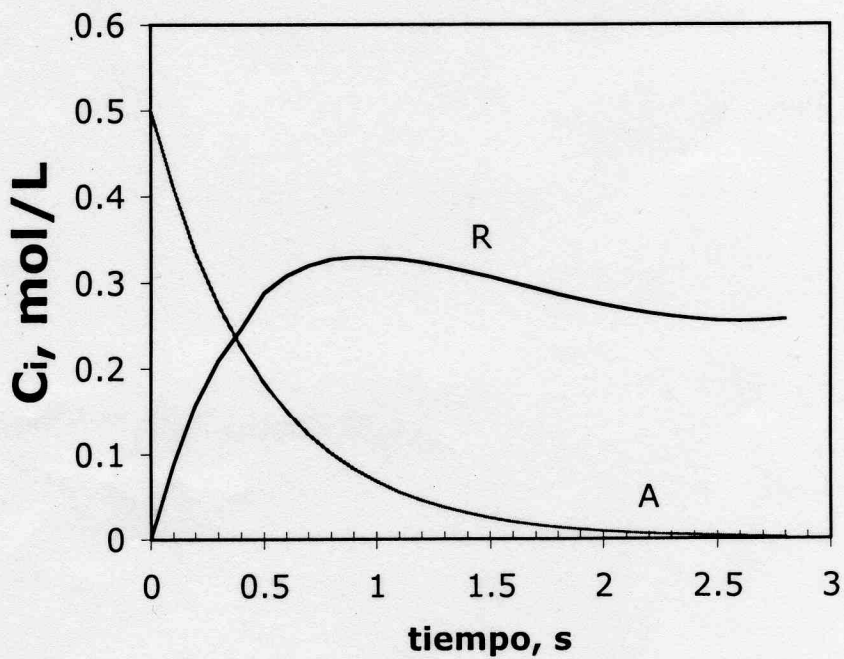


Figura 1

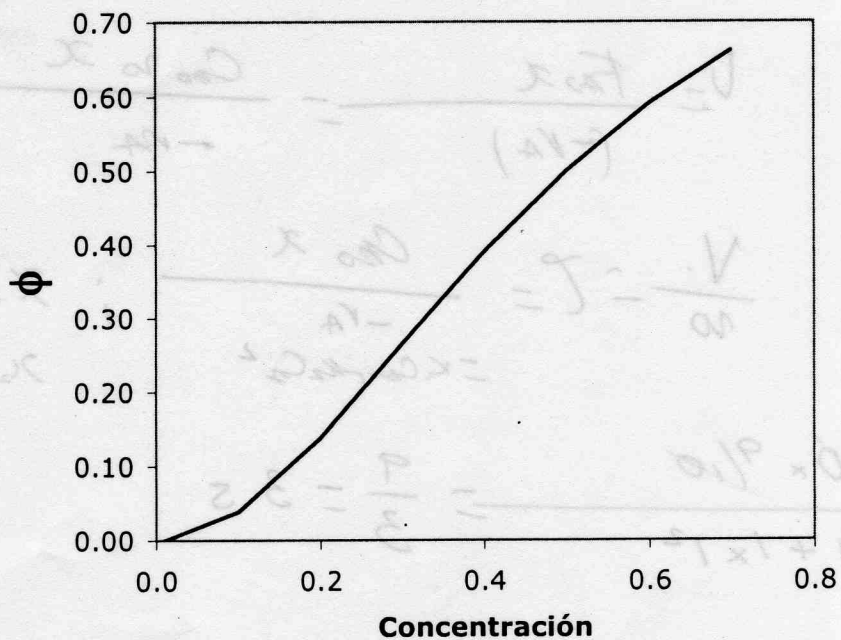


Figura 2

# Cálculo de Reactores

## Segundo Taller

25/01/07

Problema 1:

La reacción se puede escribir:



a) Como se supone comportamiento de gas ideal:

$$P_T = P_A + P_B + P_C$$

Por estequiometría  $P_B = P_C$ , de donde

$$P_A = P_T - 2P_B$$

Se sabe que  $P_B = C_B RT$  y  $P_A = C_A RT$ .

Por otro lado, y de nuevo por la estequiometría

$C_B = C_{A0} - C_A$  (recuérdese que el volumen es constante). Sustituyendo:

$$C_A RT = P_T - 2(C_{A0} - C_A) RT; \text{ despejando } P_T$$

$$P_T = RT (C_A + 2C_{A0} - 2C_A) = RT (2C_{A0} - C_A)$$

Luego

$$C_{A0} = \frac{P_0}{RT}; \text{ despejando } C_A = \frac{(2P_0 - P_T)}{RT}$$

Igualmente:

$$P_T = \frac{N_A}{V} \frac{RT}{RT} = \frac{N_A}{V} (N_A + N_B + N_C) \frac{RT}{V}$$

Por el mismo razonamiento anterior

$$P_T = (N_A + 2N_B) \frac{RT}{V} = \frac{(N_A + 2(N_{A0} - N_A))}{V} RT$$

$$P_T = \frac{(2N_{A0} - N_A)}{V} RT; \text{ derivando con respecto a } t:$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \left( -\frac{dN_A}{dt} \right); \text{ como } V = v_t; \left( \frac{-dN_A}{dt} \right) = \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dt} \right)$$

La cinética sería  $-\frac{dP_T}{dt} = k C_A^n$ ; substituyendo las expresiones anteriores:

$$\frac{1}{RT} \frac{dP_T}{dt} = k \left( \frac{2P_0 - P_T}{RT} \right)^n$$

b) Reacomodando la expresión anterior y separando variables:

$$\int_{P_0}^{P_T} \frac{dP_T}{(2P_0 - P_T)^n} = \frac{k}{(RT)^{n-1}} \int_0^t dt; \text{ se integra}$$

suponiendo que  $n \neq 1$ . Se obtiene, aplicando los límites de integración

$$(2P_0 - P_T)^n = P_0^{(1-n)} - \frac{k(1-n)}{RT^{n-1}} t$$

Esto es una línea recta de  $(2P_0 - P_T)^n$  vs  $t$ .

El valor de  $n$  que mejor ajusta los datos es  $n = 0,7$ , con una pendiente de  $m = -0,77$  dado que:

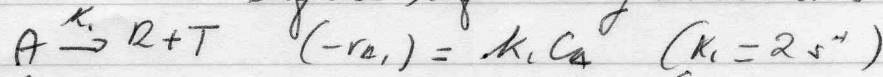
$$m = \frac{k(1-n)}{RT^{n-1}} \rightarrow k = 0,0059 \frac{\text{L}^{0,3}}{\text{mol}^{0,3} \text{min}} \frac{\text{atm}}{\text{min}}$$

Si  $n = 1$ , la solución es:  $\int_{P_0}^{P_T} \frac{dP_T}{(2P_0 - P_T)} = k \int_0^t dt$

$\ln \left( \frac{P_0}{2P_0 - P_T} \right) = kt \rightarrow$  Esto da un buen ajuste con  $k = 0,0015 \text{ min}^{-1}$

## Problema 2:

Reacciones en fase líquida y condiciones isotérmicas:



R producto deseado y  $C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$  (puro a la entrada)

a) Rendimiento global RFD y RAP en  $C_{A1} = 1 \text{ mol/L}$

→ Reactor RAP:

$$\text{Rendimiento instantáneo } \phi = \frac{dC_R}{dC_A} = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_2 C_A^2}$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_A} ; \text{ en un RAP el rendimiento global es igual al instantáneo}$$

$$\phi_{\text{RAP}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{A1}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \times 1} = \frac{2}{3} = 0,667 //$$

→ Reactor RFD

$$\bar{\phi} = \frac{+1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{A1}} \phi dC_A = \frac{+1}{(1-10)} \int_{10}^1 \frac{2}{2+C_A} dC_A$$

$$\bar{\phi} = -\frac{2}{9} \ln(2+C_A) \Big|_{10}^1 = -\frac{2}{9} [\ln(2+1) - \ln(12)]$$

$$\bar{\phi}_{\text{RFD}} = 0,308$$

b) Los cálculos se pueden hacer con base en el rendimiento.

→ A que reacciona por las dos reacciones:

$$C_{A_{RE}} = C_{A0} - C_{A1} = 9 \text{ mol/L}$$

→ A que pasa a producto R:

$$C_{A_{RE}} \times \bar{\phi} = 9 \times 0,308 = 2,77 \text{ mol/L}$$



→ A que pasa a productos S:

$$C_{A_{re}}(1-\Phi) = 9 \times (1-0,308) = 6,93 \text{ mol/L}$$

En la estequiometría:

$$C_R = C_{A_{re}} \times \Phi = 2,77 \text{ mol/L}$$

$$C_T = C_{A_{re}} \times \Phi = 2,77 \text{ mol/L}$$

$$C_S = 2 \times C_{A_{re}} \times (1-\Phi) = 12,46 \text{ mol/L}$$

c) Acorde a los resultados, el reactor RAP es el que da el mejor rendimiento de productos S.

Por otro lado, la ecuación de rendimiento

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} C_{A_f}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 C_{A_f}} \text{ puede incrementarse}$$

haciendo  $C_{A_f}$  lo más pequeño posible (lo cual se logra en un reactor o batería de reactores que lleve la conversión de A cercana a 100%) o  $k_1$  lo más grande posible respecto a  $k_2$ . En función de lo anterior, se debe trabajar en un intervalo de temperatura para el cual  $k_1 \gg k_2$ .

d) Ecuación de diseño del RAP:  $V = \frac{F_{A0} x}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} v_0 x}{(-r_A)}$

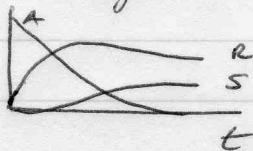
$$\frac{V}{v_0} = \tau = \frac{C_{A0} x}{-r_A} = \frac{10 \times \left(\frac{10-1}{10}\right)}{2 \times 1 + 1 \times 1^2} = 3,5 //$$

## Problema 3:

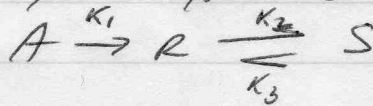
- a) Como la reacción es en serie  $A \rightarrow R \rightarrow S$  y los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, se puede decir que, para cualquier instante:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S \quad (\text{A volumen constante})$$

Por lo tanto, para cualquier instante  $C_S = C_{A0} - C_A - C_R$ .  
 Si la gráfica se observa por  $C_{A0} = 0,5$ ,  $C_S$  se puede calcular punto a punto leyendo directamente  $C_A$  y  $C_R$  sobre la gráfica:  $C_i$



- b) Según la gráfica, A se agota por completo y R y S alcanzan una asíntota. En consecuencia:



- c) Como R es el producto deseado, el tiempo óptimo se corresponde al punto  $t$  de la curva donde  $C_R$  es máximo. Esto es para un tiempo de aproximadamente 0,95 s.

Para este tiempo  $C_A = 0,125$ , de modo que:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{0,5 - 0,125}{0,5} = 0,75; \quad 75\%$$

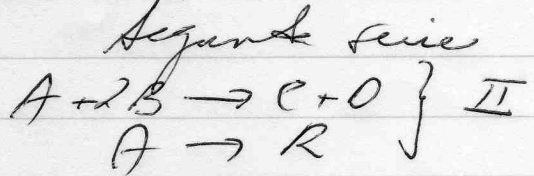
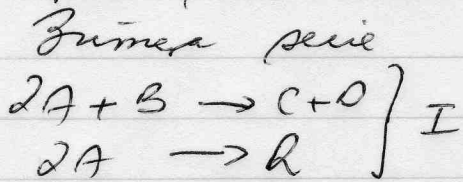
- d) Las reacciones son elementales; en consecuencia:

$$\tau = \frac{C_{A0} x}{-r_A} = \frac{C_{A0} x}{k_1 C_A} = \frac{C_{A0} x}{k_1 C_{A0} (1-x)} = \frac{0,75}{2 \times 0,25}$$

$$\tau = 1,5 \text{ s} //$$

Pregunta

Las reacciones son elementales



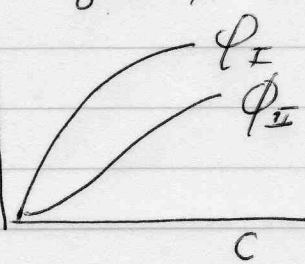
$$\phi_{\text{I}} = \frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_A^2}$$

$$\phi_{\text{II}} = \frac{k_1 C_A C_B^2}{k_1 C_A C_B^2 + k_2 C_A}$$

$$\phi_{\text{I}} = \frac{C_B}{C_B + k_2/k_1}$$

$$\phi_{\text{II}} = \frac{C_B^2}{C_B^2 + k_2/k_1}$$

Una evolución rápida de las ecuaciones anteriores muestra que, sin importar el valor de  $k_2/k_1 \rightarrow \phi$



En consecuencia, la curva mostrada corresponde a la segunda serie de reacciones.

Para ambos series, el rendimiento depende de la concentración del componente B.

El punto más conveniente es un RAP, lo cual se puede obtener de la curva de rendimiento. El RAP da mayor rendimiento.

