

FUNDAMENTOS DE DISEÑO Y ECUACIONES DE CONSERVACION DE LA MASA PARA REACTORES IDEALES

La primera parte de este capítulo presenta un análisis de tipo cualitativo del **diseño** de reactores -interrogantes que el ingeniero químico debe contestar antes de poder proponer el equipo y las condiciones de operación adecuadas-. Después de esto, se introduce el concepto fundamental del **diseño** de reactores. Esto equivale al uso de los principios de conservación para predecir el funcionamiento del reactor. El tratamiento cuantitativo de este capítulo está limitado a la operación **isotérmica** de dos tipos de reactores ideales (tanque con agitación y flujo tapón), aunque en la **Sec. 3-5** se discuten ilustraciones de desviaciones con respecto a los tipos ideales. El único principio de conservación que se requiere es el balance de masas. En el Cap. 4 se estudian las reacciones múltiples, los reactores múltiples y las variaciones para reactores no **isotérmicos**. Después, en el Cap. 5, se considera el tratamiento cuantitativo para reactores no **isotérmicos**. Esto requiere la aplicación del principio de conservación de la energía además del de la masa. Puesto que las condiciones no isotérmicas son bastante comunes en los reactores de flujo, en la última parte de este capítulo (**Sec. 3-7**) se discuten en forma general los efectos de la temperatura para no dar la impresión de que el funcionamiento de un reactor puede predecirse exclusivamente en base a las ecuaciones de conservación de la masa.

Aun cuando las ilustraciones de los Caps. 3 a 5 corresponden a reacciones homogéneas, la forma de las ecuaciones de conservación suele ser aplicable en forma general. De esta manera, en los capítulos subsecuentes sobre sistemas heterogéneos, nos referiremos con frecuencia a las ecuaciones de los Caps. 3 y 5.

Las ecuaciones de conservación de la masa incluyen un término que involucra a la velocidad de la reacción. Esta velocidad es la misma propiedad de los sistemas que se definió en el Cap. 2. De hecho, para un reactor por lotes con buen mezclado operando a volumen constante, la ecuación de conservación se reduce a exactamente la misma expresión, que relaciona la concentración con la velocidad, tal como se discutió en el Cap. 2 [**Ec. (2-1)**]. Para otros tipos de reactores y condiciones de operación, veremos que la velocidad está relacionada con las concentraciones en el reactor de una manera diferente.

3-1 Diseño de reactores

Las primeras decisiones que se deben de hacer en el **diseño** se refieren a la **selección** del tipo de reactor y del método de operación. En la **Sec. 1-5** se discutieron los tipos más comunes y los métodos de operación, al estudiar la clasificación de los reactores. El siguiente paso consiste en evaluar el *funcionamiento del reactor*; esto es, su **tamaño**, la composición de la corriente de producto y las condiciones de operación requeridas. Entre estas últimas se incluyen las temperaturas, las presiones y las composiciones dentro del reactor. Las primeras decisiones son imposibles si no se llevan a cabo cálculos de funcionamiento para diversos tipos de reactores. En última instancia, la selección del reactor puede tener que hacerse en base a utilidades, grado de seguridad y factores ambientales. El tipo de sistema reaccionante puede ser un factor primario en la determinación del tipo de reactor y del **método** de operación. Por ejemplo, los reactores de tanque operados por lotes, no son comunes para reacciones en fase gaseosa debido a que los rendimientos de productividad serían económicamente muy bajos. En contraste, estos reactores son muy adecuados para reacciones en fase líquida con materiales costosos (por ejemplo, en la industria **far-**maceutica) o en operaciones en las que el control preciso de las condiciones es de más importancia que los costos de mano de **obra.**¹

Los datos disponibles suelen consistir de la temperatura, presión y composición de las corrientes de alimentación, además de sus velocidades de flujo (o bien la carga inicial para un reactor por lotes). Esta información, junto con la productividad requerida para el producto deseado, constituyen las *condiciones de diseño*. Con estos datos y el tipo de reactor propuesto y el método de operación, es posible evaluar el funcionamiento del reactor. Para los reactores ideales que se consideran en este capítulo, la evaluación sólo requiere resolver las ecuaciones de conservación de la masa.

Pueden existir muchas combinaciones de **tamaño** y condiciones de operación para un tipo específico de reactor que satisfaga las condiciones de **diseño**. El **diseño** óptimo desde el punto de vista de las utilidades financieras depende de las materias primas, de los costos de inversión y de operación y del valor de los productos finales en el mercado. Primero es necesario establecer el método de cálculo para el funcionamiento del reactor para después aplicar una técnica de optimización que determine el **diseño** más provechoso.

Generalmente, algunas de las condiciones, **tales** como la composición de la alimentación, cambian con el tiempo. Estos cambios pueden ser abruptos, tal como el que resultaría al sustituir un tanque de alimentación por otro en el que el material almacenado tuviera una composición diferente, o pueden ser cambios ligeros de tipo cíclico. El problema del *control del reactor* consiste en determinar la forma en que se deben variar las condiciones de operación, de tal manera, que el reactor regrese a sus condiciones de funcionamiento óptimo en el menor tiempo posible. La primera decisión radica en cuales son las condiciones de operación que **deberán** usarse como puntos de control; después de esto se establece una política o estrategia para reducir las

¹ Si se desea profundizar en los detalles de las ventajas y desventajas, tanto prácticas como técnicas, de los reactores de tipo tanque, se recomienda consultar la obra "Chemical Reactor Design for Plants," Cap. 8, de H. F. Rase, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

fluctuaciones, llevando las utilidades al máximo. El procedimiento de control resultante puede ser manual. Por otra parte, puede ser un método semicomputarizado, en el cual se utiliza la computadora para obtener rápidamente el valor de la función que determina las utilidades, pero los cambios indicados con respecto a las condiciones de operación se llevan a cabo manualmente. También puede ser un procedimiento digital directo o de circuito cerrado, en el cual los ajustes de las condiciones de operación se efectúan **automáticamente** en respuesta a la **señal** de la computadora. Para que sean satisfactorios, todos los procedimientos de control requieren un conocimiento de la forma en que se diseña el reactor para un conjunto de condiciones constantes de diseño.

El diseño óptimo requiere un trabajo numérico repetitivo; por tanto, la computación mecánica simplifica notablemente la tarea de optimización. En este libro nos limitaremos al problema de las respuestas a las interrogantes de diseño para un solo conjunto de condiciones de **diseño**. Aun para este enfoque tan limitado, encontraremos que las integraciones numéricas generalmente requieren cálculos repetitivos que se prestan para ser resueltos con equipo de computación.

Tal como se mencionó en la **Sec. 1-1**, el primer paso en el procedimiento lógico para el **diseño**, consiste en obtener una expresión adecuada de la velocidad de los procesos de reacciones químicas, y esto requiere la obtención de datos experimentales. Esta información puede originarse en las siguientes formas:

1. *A partir de un reactor a escala de laboratorio, **diseñado** para operar a temperatura prácticamente constante.* Generalmente se seleccionan las condiciones de operación que faciliten la diferenciación de los efectos de difusión y de transferencia de calor (procesos **físicos**) de las mediciones experimentales, de tal forma que se pueda evaluar con precisión la velocidad del proceso químico. Este es el método que produce los mejores resultados. Todos los ejemplos del Cap. 2 son ilustraciones de este procedimiento; se usó un reactor isotérmico por lotes con un buen mezclado para obtener datos de concentración en función del tiempo. También pueden usarse reactores **isotérmicos** de flujo para obtener datos a partir de los cuales se puede establecer una ecuación de velocidad. En el Cap. 4 se estudia el **análisis** de datos obtenidos con estos reactores de **flujo** de laboratorio.
2. *A partir de un reactor a **pequeña** escala (planta piloto) en el cual se pueden variar la **composición**, la temperatura y la presión.* En este caso se requieren cálculos similares, aunque invertidos, a las etapas de **diseño** que se necesitan para evaluar la velocidad de la reacción química. La diferenciación precisa de los efectos de difusión y de transferencia de calor y de los procesos químicos intrínsecos puede ser una tarea difícil.
3. *A partir de un reactor a escala comercial que se pueda utilizar para **este propósito**.* Los problemas de la obtención de una expresión de la velocidad química son similares a los del método 2, pero suelen ser más severos, pues se cuenta con menos instrumentación y, por tanto, con menor cantidad de datos.

Como ilustración de los dos primeros métodos para obtener los datos necesarios para los cálculos de diseño, considérese la oxidación del bióxido de azufre. Supóngase que una mezcla de aire y SO₂ fluye sobre partículas de catalizador sólido en un reactor de flujo tubular. En el estudio a escala de laboratorio, los reactantes se harían

pasar sobre una **pequeña** cantidad de catalizador, y la velocidad de producción de trióxido de azufre se determinaría por medio de la medición de las velocidades de flujo y de las composiciones de las corrientes de entrada y **salida.**² Esta velocidad de producción, dividida entre la masa del catalizador, representaría la velocidad de **reacción,**³ por ejemplo, en gramos de trióxido de azufre por hora por gramo de catalizador. Este valor se aproximaría a una velocidad de punto más bien que a un valor promedio, debido a que la cantidad de catalizador es suficientemente pequeña como para que los cambios de temperatura, presión y composición que se producen al pasar sobre el lecho de catalizador, sean **similamente pequeños.**⁴ En el segundo enfoque, la cantidad de catalizador en el reactor de la planta piloto es suficiente para originar una conversión considerable, y la temperatura, presión y composición cambiarían en forma apreciable a medida que la mezcla se pasa a través del reactor. Ya que la velocidad de reacción es una función de estas variables, cambiará de una sección a otra, y la producción medida de trióxido de azufre representa un valor integrado de todas las velocidades de punto. Reducir estos datos (llamados de **conversión integral, o datos de reactor integral**) a información de velocidad, requiere un procedimiento que es en esencia la inversa de **los cálculos** de diseño. Podría aplicarse el método integral mencionado con el Cap. 2. Se supone primero una ecuación de velocidad que parezca promisoria. Después se integran las velocidades de punto con respecto al lecho catalítico, tomando en cuenta los efectos de la difusión y de la transferencia de calor que causan los cambios de composición y temperatura. Finalmente, se comparan las conversiones pronosticadas con los resultados experimentales. La repetición de este procedimiento producirá la ecuación para la velocidad de la etapa química. Debido a la inexactitud de estos cálculos, en especial cuando existen fluctuaciones de temperatura significativas, por lo general no es posible obtener una ecuación de velocidad totalmente satisfactoria.

Los datos obtenidos tanto con el equipo a escala de laboratorio como con una planta piloto, son bastante valiosos, y es muy común efectuar investigaciones en ambos antes de construir un reactor a escala comercial. El primero proporciona una mejor ecuación de velocidad y mayores conocimientos sobre la cinética de la reacción, es decir, indica al ingeniero con mayor precisión, cuáles son las variables que afectan a la velocidad de la etapa química, y en qué forma influyen en el curso de la reacción. Esta información es particularmente valiosa cuando se hace necesario predecir cómo se afectará un reactor de escala comercial por los cambios en las condiciones de operación no considerados específicamente en el trabajo de la planta piloto.

² En sistemas continuos, los reactores **pequeños** comúnmente se llaman *reactores diferenciales*, ya que los cambios de temperatura, presión y composición, respecto a la **posición** en el reactor, son **pequeños.**

³ Para una reacción que requiera un catalizador sólido, la velocidad se basa generalmente en una unidad de masa de catalizador en vez de una unidad de volumen, tal como se **definió** en el Cap. 2. Las dos velocidades están relacionadas por medio de la densidad global del lecho catalítico. (Véase el Cap. 9.)

⁴ Nótese que los cambios en composición entre las corrientes de entrada y salida deben ser lo suficientemente amplios para permitir una medición precisa, de otra manera, la velocidad de conversión en el reactor no se puede establecer con **precisión.** Esta restricción impone una limitación en la utilidad del método. Si no se dispone de métodos analíticos precisos para determinar los **pequeños** cambios en la composición, no puede alcanzarse una aproximación apropiada al valor de punto.

El estudio a escala de laboratorio como única fuente de información, deja al ingeniero dependiendo en alto grado de métodos de predicción para los efectos de los procesos físicos, mientras que los datos obtenidos con una planta piloto pueden proporcionar una comprobación de la viabilidad de los métodos de **predicción.**⁵ A manera de ilustración, considérese el caso extremo en que los estudios cinéticos se lleven a cabo en un reactor de tanque por lotes con resistencias a la difusión, cuando la unidad comercial será un reactor de flujo tubular. Las velocidades de difusión no serán iguales en las condiciones de lotes y de flujo o continuo. Por tanto, la velocidad observada en el reactor por lotes no será directamente aplicable para los cálculos de diseño en la unidad comercial. Aunque es posible estimar la importancia de estos efectos para diferentes tipos de reactores, tal como se explica en el Cap. 10, las incertidumbres de las estimaciones pueden ser tan grandes que se hace deseable verificar experimentalmente los datos de la planta piloto. Existen problemas similares en cuanto a las diferencias de temperatura que se originan en las consideraciones de transferencia de calor. Aun cuando los estudios cinéticos se lleven a cabo en un sistema continuo similar al que se vaya a usar en la planta industrial, las investigaciones de planta piloto proporcionan información muy valiosa sobre factores tan importantes como la distribución de temperaturas en el reactor y el efecto de los **diseños** especializados para mejorar los **procesos.**⁶

Los procedimientos para obtener una ecuación de velocidad a partir de datos experimentales son muy similares a los métodos para **diseñar** un reactor a escala comercial usando una ecuación de velocidad disponible. En principio, uno es el inverso del otro. Sin embargo, si se usa una unidad de laboratorio para obtener la ecuación de velocidad, existe suficiente flexibilidad en el diseño para eliminar muchos de los efectos de transporte. Bajo este punto de vista, la interpretación de los datos de laboratorio es más simple que el problema del **diseño** del reactor.

3-2 Conservación de la masa en los reactores

El curso de una reacción puede detectarse analizando con régimen continuo la masa de una cierta especie molecular (reactante o producto). En un sistema de una sola reacción, uno de los reactantes suele ser el factor limitativo desde el punto de vista de su costo. Considérese, por ejemplo, el caso de la oxidación de **SO₂** con aire, en donde el bióxido de azufre es el reactante limitativo. Claro está que se puede hacer un balance para cada componente y para la masa total, pero esto no es necesario, pues la composición de la mezcla reaccionante puede expresarse en términos de una variable, la conversión o el grado de verificación de la reacción, **ξ** (Sec. 2-1). Esto se hace usando la composición de los reactantes originales y la estequiometría de la reacción (véanse los Ejs. 3-1 y 3-2). Para sistemas de reacciones múltiples, se pueden necesitar los balances de masas de **otros** componentes.

⁵ Bajo este punto de vista, el objetivo de la planta piloto consiste en obtener un modelo del reactor, esto es, una comprensión de la forma en que los procesos físicos afectan al funcionamiento del reactor. En contraste, el objetivo de un reactor a escala de laboratorio radica en obtener un modelo para la química, esto es, una ecuación de velocidad.

⁶ Para una **discusión** más detallada de las funciones de los reactores de laboratorio y de planta piloto, véase J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 64, 78 (1968).

La conversión x es la fracción de un reactante que se ha transformado en productos. Cuando solamente se verifica una reacción, esta definición es clara y precisa. Cuando un reactante puede causar reacciones simultáneas o sucesivas con formación de diversos productos, tanto la conversión total de un reactante como las conversiones a productos específicos, resultan factores de gran importancia. La **conversión** a un producto específico se definió en el Cap. 2 como el rendimiento de dicho producto. Por ejemplo, en la oxidación de etileno con aire, los productos son óxido de etileno y bióxido de carbono. Se ha hecho costumbre referirse al **rendimiento** de óxido de etileno o a la **conversión** a óxido de etileno.

Ejemplo 3-1. El benceno líquido se **clora** burbujeando cloro gaseoso en un reactor de tanque con una buena agitación, en el cual se ha introducido el benceno. Pueden verificarse tres reacciones:

1. $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$
2. $C_6H_5Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_4Cl_2 + HCl$
3. $C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + HCl$

Inicialmente, el reactor contiene (N_B) moles de benceno. Entonces, al reactor se le **añade** lentamente un total de $N_{Cl_2} [N_{Cl_2} < 3(N_B)]$ moles de cloro **por mol de** benceno, de tal manera que el exceso de cloro sin reaccionar salga del reactor. Además las concentraciones del cloro sin reaccionar y del **HCl** disueltos son **pequeñas.**[†] Si la densidad de la mezcla reaccionante es invariable, exprese las concentraciones de mono-, di- y triclorobenceno en **términos** de sus correspondientes conversiones x_M, x_D y x_T .

SOLUCIÓN: El cloro es el reactante limitativo, por lo que las conversiones se basarán en este componente. Llamemos N_B, N_M, N_D y N_T a las moles de benceno y mono-, di- y triclorobenceno, por mol de benceno original. Puesto que se requiere 1 mol de cloro por cada mol de monoclorobenceno,

$$x_M = \frac{N_M}{N_{Cl_2}} \tag{A}$$

Sin embargo, se requieren 2 moles de cloro para producir 1 mol de **diclorobenceno**. Por consiguiente,

$$x_D = \frac{2N_D}{N_{Cl_2}} \tag{B}$$

y análogamente,

$$x_T = \frac{3N_T}{N_{Cl_2}} \tag{C}$$

El número de moles de benceno sin reaccionar será

[†]El **HCl** producido abandona el reactor en forma de gas.

$$N_B = 1 - (N_M + N_D + N_T) = 1 - (x_M + \frac{1}{2}x_D + \frac{1}{3}x_T)N_{Cl_2} \quad (D)$$

La concentración inicial de benceno en el reactor es $C_{B_0} = (N_B)_0/V$. Las ecuaciones (A) a (D) proporcionan el número de moles de cada componente por mol de benceno inicial. Por consiguiente, las concentraciones para cualquier conversión serán

$$C_M = \frac{(N_B)_0 N_M}{V} = C_{B_0} N_{Cl_2} x_M$$

$$C_D = \frac{1}{2} C_{B_0} N_{Cl_2} x_D$$

$$C_T = \frac{1}{3} C_{B_0} N_{Cl_2} x_T$$

$$C_B = \frac{(N_B)_0 N_B}{V} = [1 - (x_M + \frac{1}{2}x_D + \frac{1}{3}x_T)N_{Cl_2}] C_{B_0}$$

Estas cuatro ecuaciones representan las expresiones deseadas para las concentraciones, en **términos** de las conversiones para un sistema a densidad constante. Las tres conversiones no son independientes entre sí, pues se supone que no existe cloro sin reaccionar; es decir, su suma debe ser igual a la unidad. Esto resulta evidente al escribir el balance de masa para el cloro,

Cloro total alimentado = cloro total en los productos

$$N_{Cl_2} = N_M + 2N_D + 3N_T \quad (E)$$

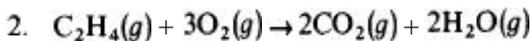
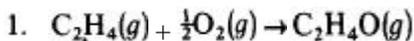
Introduciendo las conversiones mediante las Ecs. (A) a (C), se obtiene

$$N_{Cl_2} = x_M N_{Cl_2} + x_D N_{Cl_2} + x_T N_{Cl_2}$$

o

$$1 = x_M + x_D + x_T$$

Ejemplo 3-2. Cuando el etileno se oxida con aire por medio de un catalizador de plata a bajas temperaturas (200 a 250 °C), se verifican dos reacciones:



^A Si la conversión de etileno es x_1 para la reacción 1, y x_2 para la **reacción 2**, exprese la composición molar de la mezcla reaccionante en términos de las conversiones y de la relación a , esto es, moles de aire por mol de etileno en la alimentación. **¿Cuáles** son el **rendimiento** y la selectividad del óxido de etileno?

SOLUCIÓN: Si se selecciona una base de 1 mol de C_2H_4 , y $N_{C_2H_4O}$ y N_{CO_2} **representan** las moles de estos componentes a cualesquier **conversiones** x_1 y x_2 , entonces

$$x_1 = \frac{N_{C_2H_4O}}{1} \quad \text{o} \quad N_{C_2H_4O} = x_1$$

Y

$$x_2 = \frac{\frac{1}{2}N_{CO_2}}{1} \quad \text{o} \quad N_{CO_2} = 2x_2$$

Las moles de los otros componentes serán

$$H_2O = 2x_2$$

$$C_2H_4 = 1 - x_1 - x_2$$

$$N_2 = 0.79a$$

$$O_2 = 0.21a - (\frac{1}{2}x_1 + 3x_2)$$

$$\text{Moles totales} = 1 + a - \frac{1}{2}x_1$$

Entonces, las fracciones molares de cada componente son como sigue:

$$C_2H_4O = \frac{x_1}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$CO_2 = \frac{2x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$H_2O = \frac{2x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$C_2H = \frac{1 - x_1 - x_2}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$N_2 = \frac{0.79a}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

$$O_2 = \frac{0.21a - (\frac{1}{2}x_1 + 3x_2)}{1 + a - \frac{1}{2}x_1}$$

La conversión total del etileno es $x_1 + x_2$. El rendimiento de etileno es x_1 , y su selectividad total es x_1/x_2 .

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la *masa* de la especie i en un elemento de reactor de volumen A V obedezca el siguiente enunciado:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de alimentación} \\ \text{de } i \text{ al elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de salida} \\ \text{de } i \text{ del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de producción} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de acumulación} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} \quad (3-1)$$

Una de las características claves de este enunciado es el **tamaño** del elemento de **volumen** y su relación con el término de velocidad de producción. El elemento debe ser lo suficientemente **pequeño** para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión. De otra forma, la velocidad de reacción r que aparece en la velocidad de producción no será constante en todo el elemento de volumen, reduciéndose así la utilidad de la **Ec. (3-1)**. Claro está que esta restricción siempre puede satisfacerse seleccionando un elemento de volumen tridimensional diferencial. Al hacer esto, se obtiene la ecuación de continuidad de la especie. Entonces, esta ecuación más general puede integrarse con respecto al volumen del reactor para un tipo *específico* de reactor, con lo que se obtiene un balance macroscópico de masas para *dicha* forma de reactor. Por otra parte, la **Ec. (3-1)** puede aplicarse directamente a un tipo específico de reactor, haciendo uso de la ventaja de poder seleccionar elementos finitos de volumen para algunos reactores. Aunque ambos métodos para obtener la relación entre la concentración y la velocidad intrínseca tienen ventajas, en este texto usaremos normalmente el segundo. No obstante, en el Ej. 3-4 se ilustra el primer método.

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones de conservación de la masa para dos tipos extremos de reactores: el tanque ideal con agitación y el flujo tapón ideal (véase la **Sec. 1-5**). En el Cap. 6 se estudian las desviaciones de estas ecuaciones ideales para reacciones homogéneas y en el Cap. 13 para las heterogéneas.

3-3 Reactor ideal de tanque con agitación

El reactor de tanque con agitación (RTA) puede operarse como un tipo de flujo de estado estable* (Fig. **3-1a**) o por lotes (Fig. **3-1b**). La característica esencial de este reactor es que el mezclado es tan completo que las propiedades (por ejemplo, concentración, temperatura) de la mezcla reaccionante son uniformes en todas las secciones del recipiente. Para un reactor de flujo, las propiedades de la mezcla **reaccionante** son las mismas que las de la corriente de salida (o de producto). Esto significa que el elemento de volumen usado en la **Ec. (3-1)** puede considerarse como el volumen V de la *totalidad* del contenido. Además, la composición y la temperatura a las que se verifica la reacción son iguales a la composición y a la temperatura de cualquier corriente de salida. De esta forma, la reacción se verifica a una velocidad que corresponde a la temperatura y composición del *producto*, y m a los valores de la alimentación.

RTA **por lotes** (Fig. **3-1b**). Puesto que no existen corrientes de alimentación o de salida, sólo se aplican los dos últimos términos de la **Ec. (3-1)**. Para un elemento de volumen V , el balance de masas es

$$r_r V = \frac{d(C_i V)}{dt} \quad (3-2)$$

* El flujo de un RTA no **tiene** que operar necesariamente en estado estable. Por ejemplo, la velocidad de alimentación de masa puede ser diferente de la velocidad de salida del producto. Esta **operación transitoria** o **semicontinua** se estudia en el Cap. 4. Las ecuaciones de balance de masa de este capítulo no son aplicables a estas condiciones semicontinuas.

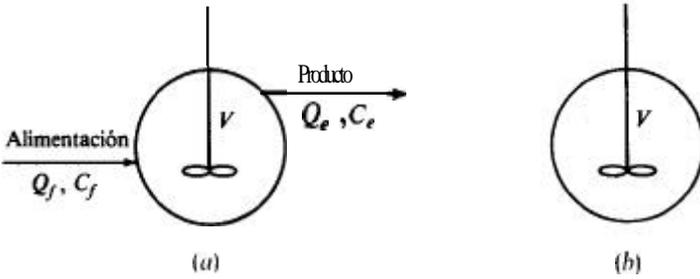


Fig. 3-1 Reactores de tanque con agitación clasificados en base al método de operación. (a) De flujo (estado estable). (b) Por lotes.

donde C_i es la concentración de la especie i en cualquier momento. Si el volumen de la mezcla reaccionante es constante, la **Ec.** (3-2) se transforma en

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (\text{volumen constante}) \quad (2-1) \text{ o } (3-3)$$

donde r_i es la velocidad intrínseca de producción, definida en la **Sec.** 2-1. Nótese que la **Ec.** (3-3) es idéntica a la (2-1). Esto se debe a las restricciones de concentración y temperatura uniformes que se satisfacen en un RTA ideal, y a que se ha supuesto que el volumen es constante. Los RTA normalmente se usan sólo para reacciones en fase-líquida. Puesto que los cambios de densidad de los líquidos con la temperatura y la composición son **pequeños**, la suposición de volumen constante es bastante razonable.

RTA de flujo de estado estable (Fig. 3-1a). Para el estado estable, el último término de la **Ec.** (3-1) es cero. Si Q es la velocidad volumétrica total de flujo y f y e se refieren a la alimentación y la salida, el balance de masas es

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e + r_i V = 0$$

o

$$Q_f(C_i)_f - Q_e(C_i)_e = -r_i V \quad (3-4)$$

Para velocidades de flujo iguales, $Q_f = Q_e = Q$. La **Ec.** (3-4) se reduce a

$$(C_i)_f - (C_i)_e = -r_i \frac{V}{Q} = -r_i \bar{\theta} \quad (\text{velocidades de flujo constante}) \quad (3-5)$$

donde $\bar{\theta} (= V/Q)$ es el tiempo *promedio* de residencia del fluido en el volumen del reactor.

Las Ecs. (3-3) y (3-5) son aplicables al cálculo de la velocidad de reacción a partir de datos de concentración en función del tiempo en un reactor de laboratorio (tal como se ilustra en el Cap. 2) o a partir de datos de diferencias de concentración en función de la velocidad de flujo (Q) obtenidos en un reactor de laboratorio de flujo

y ecuaciones de conservación de la masa para. . . 141

aciones son útiles para predecir concentraciones en función de Q en reactores de gran tamaño. Si i ntras que r_i para un reactante es negativa.

(3-3) a (3-5) en términos de conversión del *reac-*

(2-6), la conversión x_A se define como la fracción de *reactivos* como resultado de la reacción; esto es,

$$x_A = \frac{(n_A)_0 - n_A}{(n_A)_0} \quad (2-6)$$

, $(n_A)_0$ significa moles de A a $t = 0$. Si C es una

$$n_A = VC,$$

$$(n_A)_0 = V_0(C_A)_0$$

1

$$x_A = \frac{V_0 C_{A0} - VC_A}{V_0 C_{A0}} \quad (3-6)$$

tiempo,

$$\frac{VC_A}{dt} = -V_0 C_{A0} \frac{dx_A}{dt}$$

(2), con la especie i tomada como el reactante A

$$\frac{dx_A}{dt} = -\frac{V}{V_0 C_{A0}} r_A \quad (3-7)$$

ducción de A , que es una cantidad negativa para reactor no cambia a medida que se verifica la *re-*

$$\frac{1}{C_{A0}} r_A \quad (\text{volumen constante}) \quad (3-8)$$

reactores cuando se conoce la velocidad, la *Ec.*

1 integrada como sigue:

$$t = -V_0 C_{A0} \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{V r_A} \quad (3-9)$$

donde la condición inicial se toma como $x_A = 0$ cuando $t = 0$. Nótese que el producto $V_0 C_{A0}$ es el número de moles del reactante A que están inicialmente en el reactor. La importancia de ordenar la ecuación de esta manera consiste en que el tiempo, que es la variable independiente del **diseño**, se separa de las variables dependientes características de la reacción química. Si se conocen la velocidad r_A y la densidad de la mezcla reaccionante en función de la conversión, es posible evaluar la integral para cualesquiera de las conversiones deseadas sin necesidad de considerar el equipo de reacción. Entonces se pueden examinar por separado las diversas combinaciones de tiempo y masa de carga que darán la velocidad de combinación deseada. Expresado de otra manera, la **Ec. (3-9)** relaciona el tiempo con una integral dependiente de la serie de estados intensivos experimentados por la mezcla reaccionante.

Para volumen constante, $V_0 = V$ y la **Ec. (3-9)** se transforma en

$$t = -C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad (3-10)$$

La **Ec. (3-10)** es la forma integrada de la **Ec. (3-3)** escrita en términos de conversión.

B Para el RTA de flujo, la conversión x_A es la fracción del reactante A en la alimentación que se convierte en productos. Por tanto, la **Ec. (2-6)** toma la forma

$$x_A = \frac{Q_f(C_A)_f - Q_r(C_A)_r}{Q_f(C_A)_f} \quad (3-11)$$

donde x_A es la conversión en la salida (producto). La **Ec. (3-11)** puede combinarse con la **Ec. (3-4)** para expresar el funcionamiento del RTA de flujo en términos de x_A

$$\frac{V}{(C_A)_f Q_f} = - \frac{x_A}{r_A} \quad (3-12)$$

El producto $(C_A)_f Q_f$ es la velocidad **molal** de flujo del reactante A , que designaremos como F_A . Por tanto, la **Ec. (3-12)** puede escribirse como

$$\frac{V}{F_A} = - \frac{x_A}{r_A} \quad (3-13)$$

La **Ec. (3-13)** es válida tanto para $Q_r \neq Q_f$, como para $Q_r = Q_f$, mientras que la **Ec. (3-5)** está limitada a velocidades de flujo constantes. Sin embargo, esta ventaja no suele ser importante, pues los RTA generalmente se usan sólo para sistemas **reactivos** líquidos para los que los cambios de densidad son pequeños. Por esta razón, las ecuaciones para los RTA casi siempre se escriben en términos de concentraciones, y ésta será la forma en que la usaremos primordialmente en capítulos subsiguientes. Para las reacciones en fase gaseosa, las variaciones en el número total

de moles debidas a la propia reacción, pueden causar cambios considerables tanto en la concentración molar como en las velocidades de flujo (a presión constante). Por consiguiente, en los reactores de flujo tubular que se usan para reacciones en fase gaseosa, es preferible contar con ecuaciones de balance de masa en términos de conversiones. Esto se discute en la siguiente sección.

34 Reactor ideal de flujo tubular (flujo tapón)

Tal como se mencionó en el Cap. 1 (Sec. 1-5) el reactor *ideal* de flujo tubular es aquel en el que no hay mezclado en la dirección del flujo y sí existe un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del **flujo** (esto es, en la dirección radial). La Fig. 3-2 representa este tipo de reactor. Las concentraciones varían a lo largo de la coordenada de longitud, z , pero no a lo largo de la coordenada radial, r . Excepto cuando es posible una operación **isotérmica**, la temperatura también varía con z . Se puede deducir que la velocidad de **reacción** varía con la longitud de la reacción. Por consiguiente, el elemento de volumen en el balance de masa, **Ec. (3-1)**, debe ser de longitud diferencial, pero puede prolongarse a lo largo de la totalidad del diámetro del reactor. En general, los reactores de flujo tubular se operan en estado estable, por lo que las propiedades en cualquier posición son constantes con respecto al **tiem- po**.⁹ La **Ec. (3-1)** aplicada al elemento de volumen **ΔV** para este tipo de operación de estado estable se transforma en

$$QC_i|_V - QC_i|_{V+\Delta V} + r_i\Delta V = 0$$

Tomando el límite como **$\Delta V \rightarrow 0$** , se obtiene

$$\frac{d(QC_i)}{dV} = r_i \quad (3-14)$$

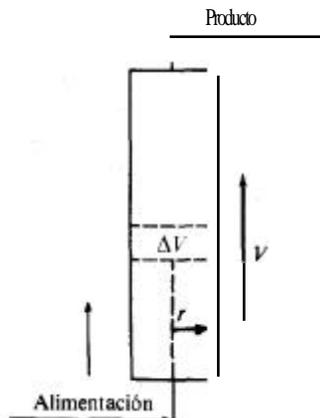


Fig. 3-2 Reactor ideal de flujo tubular

⁹ Estos reactores no son de estado estable al inicio o al final de la operación. En los Caps. 4 y 5 se estudian las **ecuaciones** de balance de masa para estas condiciones transitorias en un reactor de flujo tubular.

La velocidad volumétrica de flujo Q , así como C_i , pueden variar en forma significativa con la longitud del reactor, debido a cambios de temperatura y de número total de moles en una reacción de fase gaseosa. Por estas razones suele preferirse expresar la **Ec.** (3-14) en términos de conversión en lugar de concentración. Esto se basa en la ventaja de la constancia de la velocidad de alimentación del reactante, F_A . La relación entre la concentración y la conversión se expresa con la **Ec.** (2-6). En cualquier punto z a lo largo del reactor donde la conversión es x_A y la velocidad de flujo corresponde a Q , esta relación puede expresarse como

$$x_A = \frac{Q_f C_{A_f} - QC_A}{Q_f C_{A_f}} \tag{3-15}$$

Puesto que QC_A es la velocidad molar de alimentación constante F_A del reactante A , la **Ec.** (3-15) se puede diferenciar con respecto al volumen del reactor para obtener

$$\frac{d(QC_A)}{dV} = -Q_f C_{A_f} \frac{dx_A}{dV} \tag{3-16}$$

Ahora bien, si la especie i es el reactante A , la **Ec.** (3-14) puede combinarse con la **Ec.** (3-16) para obtener el balance de masa en términos de la conversión

$$\frac{r_{AA}}{dV} = -\frac{r_A}{Q_f C_{A_f}} = -\frac{r_A}{F_A} \tag{3-17}$$

o integrando formalmente,

$$\frac{V}{F_A} = -\int_{-x_A=0}^{x_A} \frac{dx}{r_A} = \int_{-x_A=0}^{x_A} \frac{dx}{r_p} \tag{3-18}$$

Esta última igualdad muestra que el signo menos puede suprimirse si la velocidad r_p corresponde a la formación de producto y no al reactante. En las Ecs. (3-17) y (3-18) sólo hay dos variables dependientes, x_A y r_A en vez de las tres (Q , C_i , r_i) de la **Ec.** (3-14). Las Ecs. (3-17) y (3-18) son las formas comunes del balance de masa para el reactor de flujo tapón (RFT). Son aplicables a temperaturas variables y a las moles totales de una reacción en fase gaseosa, y, por consiguiente, también son aplicables para sistemas en fase líquida. Tal como está escrita, la **Ec.** (3-18) está restringida al caso de conversión cero en la alimentación al reactor. En algunos casos hay alimentaciones que entran al reactor con conversiones **parciales**.¹⁰ Para esta condición, F_A debe ser la velocidad molar de alimentación de A que corresponde a una conversión cero. Si ésta es $(F_A)_0$, las moles que reaccionan en el elemento de volumen son $(F_A) dx$ y, de acuerdo con la **Ec.** (3-17), esto es igual a $r_A dV$. En forma integrada:

$$\frac{V}{(F_A)_0} = -\int_{-x_A}^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \tag{3-18a}$$

¹⁰ Por ejemplo, en los reactores con recirculación

donde x_{Af} representa la conversión en la alimentación al reactor. En este caso, la conversión esta dada por la siguiente forma de la **Ec.** (3-15);

$$x_A = \frac{F_{A_0} - QC_A}{F_{A_0}} = \frac{Q_0 C_{A_0} - QC_A}{Q_0 C_{A_0}} \quad (3-15a)$$

donde Q_0 y C_{A_0} corresponden a condiciones de no conversión ($x_A = 0$). La conversión de la corriente de alimentación es

$$x_{Af} = \frac{Q_0 C_{A_0} - Q_f C_{Af}}{Q_0 C_{A_0}} \quad (3-15b)$$

Para el caso especial de velocidad de flujo con volumen constante Q , la **Ec.** (3-14) puede escribirse como

$$r_i = Q \frac{dC_i}{dV} = \frac{dC_i}{d(V/Q)} = \frac{dC_i}{d\theta} \quad (Q \text{ constante}) \quad (3-19)$$

En este caso, θ es el tiempo de residencia para un elemento de fluido en el reactor (θ es igual para todos los elementos de fluido en un RFT, véase el Cap. 6). Para estas condiciones restringidas, la **Ec.** (3-19) para un RFT es la misma que el balance de masa para un RTA por lotes a volumen constante, **Ec.** (3-3), excepto que la variable de tiempo real t se reemplaza por la variable de tiempo de residencia θ . Nótese que las expresiones de balance de masa para un RTA por lotes, [**Ec.** (3-3)], y para un RFT, [**Ec.** (3-17)], son ecuaciones diferenciales. La velocidad varía con el tiempo en el reactor por lotes y con la posición axial en el reactor de flujo tubular. En contraste, el balance de masa para un RTA de flujo continuo, **Ec.** (3-13) es una ecuación algebraica.

Ejemplo 34. Derive la ecuación de continuidad de las especies, para después aplicar este resultado a un reactor de flujo tapón para obtener las Ecs. (3-14) y (3-17).

SOLUCIÓN: Primero se deriva la ecuación de continuidad de especies para el reactante A .¹¹ Considérese un elemento diferencial de volumen ($\Delta x \Delta y \Delta z$) en una mezcla reaccionante. El fluido reaccionante homogéneo fluye a través del elemento de volumen con un vector de velocidad v , del que los componentes en las direcciones x , y y z son v_x , v_y , y v_z . El flujo específico (**moles/(tiempo)(área)**) de A , consistirá en general en un término **convectivo** debido a la velocidad y a la contribución de la difusión. Supóngase que este flujo específico total es el vector N_A con los componentes $(N_A)_x$, $(N_A)_y$, y $(N_A)_z$, en las tres direcciones. Las velocidades **molales** de flujo de A de entrada y salida del elemento son:

¹¹ Para una derivación **más** detallada y completa se recomienda consultar textos de fenómenos de transporte; por ejemplo, "Transport Phenomena" R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, Cap. 18, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

$$\text{Velocidad de entrada de } A = (N_A)_x \Big|_x (\Delta y \Delta z) + (N_A)_y \Big|_y (\Delta x \Delta z) + (N_A)_z \Big|_z (\Delta x \Delta y)$$

$$\text{Velocidad de salida de } A = (N_A)_x \Big|_{x+\Delta x} (\Delta y \Delta z) + (N_A)_y \Big|_{y+\Delta y} (\Delta x \Delta z) + (N_A)_z \Big|_{z+\Delta z} (\Delta x \Delta y)$$

La velocidad de *producción* de A en el elemento de volumen es $r_A (\Delta x \Delta y \Delta z)$ y la de *acumulación* de A en el elemento es $(\partial C_A / \partial t) (\Delta x \Delta y \Delta z)$. Sustituyendo estas expresiones en la **Ec.** (3-1) y dividiendo entre $(\Delta x \Delta y \Delta z)$ se **obtiene**¹²

$$\frac{(N_A)_x \Big|_{x+\Delta x} - (N_A)_x \Big|_x}{\Delta x} + \frac{(N_A)_y \Big|_{y+\Delta y} - (N_A)_y \Big|_y}{\Delta y} + \frac{(N_A)_z \Big|_{z+\Delta z} - (N_A)_z \Big|_z}{\Delta z} - r_A = - \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

Si ahora se toma el límite como $\Delta x \Delta y \Delta z$ tendiendo a cero, se obtiene la ecuación de continuidad de la especie:

$$\frac{\partial (N_A)_x}{\partial x} + \frac{\partial (N_A)_y}{\partial y} + \frac{\partial (N_A)_z}{\partial z} - r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3-20)$$

La **Ec.** (3-20) en notación vectorial se escribe como

$$-\nabla \cdot \mathbf{N}_A + r_A = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (3-21)$$

donde el producto escalar (punto) $\nabla \cdot \mathbf{N}_A$ es la divergencia de \mathbf{N}_A .

Después se integra la **Ec.** (3-21) con respecto al volumen del reactor V . Al integrar el término de divergencia podemos reemplazar el volumen integral por un **área** integral usando el teorema de divergencia de **Gauss**.¹³ Es decir,

$$\int (\nabla \cdot \mathbf{N}_A) dV = \int \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} dA$$

donde \mathbf{n} es un vector unitario dirigido perpendicularmente hacia afuera desde la superficie y que engloba al volumen V . Con esta sustitución, la **Ec.** (3-21) puede escribirse como

$$-\int \mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} dA + \int r_A dV = \frac{\partial}{\partial t} \int C_A dV \quad (3-22)$$

¹² Después de cambiar los signos de todos los términos.

¹³ "Advanced Engineering Mathematics," C. R. Wylie, Jr., 3a. ed., Pág. 572, McGraw-Hill Book Co., New York (1960). Véase también "Transport Phenomena," R. B. Bird, W. E. Stewart, y E. D. Lightfoot, Pág. 213, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

La **Ec.** (3-22) es una forma general del balance macroscópico de masa para el componente **A**. Es aplicable para cualquier método de operación de cualquier reactor. Cuando esta ecuación se aplica a un reactor de flujo tapón (Fig. 3-2), el vector de flujo específico \mathbf{N}_A , tendrá un valor finito solamente para las áreas de sección transversal de las corrientes de alimentación y salida (**A** no puede pasar a través de las paredes del reactor). Además, en un reactor de flujo tapón, no se presenta una contribución al flujo específico debido a la difusión, sino que sólo hay un término **convectivo** proveniente de la velocidad, por lo que $\mathbf{N}_A = v_z C_A$. Con estas simplificaciones, y observando que el reactor opera en estado estable, la **Ec.** (3-22) se reduce a la forma

$$(C_A v_z A)_f - (C_A v_z A)_e + \int r_A dV = 0 \quad (\text{A})$$

Aquí, los subíndices *f* y *e* se refieren a las corrientes de alimentación y de salida. También se ha supuesto que las concentraciones y las velocidades son uniformes en las áreas A_f y A_e ; de otra forma, se deben usar valores promedio de las áreas. Puesto que $v_z A = Q$ para un reactor de flujo tapón, $A_f = A_e = A$, la **Ec.** (A) puede escribirse como:

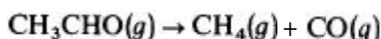
$$(QC_A)_f - (QC_A)_e + \int r_A dV = 0 \quad (\text{B})$$

Diferenciando con respecto al volumen y observando que dicho volumen aumenta en la dirección de la alimentación a la salida, la **Ec.** (B) se transforma en

$$\frac{d(QC_A)}{dV} = r_A \quad (\text{C})$$

que es idéntica a la **Ec.** (3-14). Después seguimos el mismo procedimiento usado en el texto para obtener la **Ec.** (3-17) a partir de la (3-14). Es decir, se usa la **Ec.** (3-16) para expresar la **Ec.** (C) en términos de la conversión y obtener la **Ec.** (3-17).

Ejemplo 3-5. La descomposición del acetaldehído en fase gaseosa,



resulta en una disminución del total de moles. Suponga que esta reacción de descomposición térmica se estudia en un reactor ideal de flujo tubular que opera isotérmicamente y de hecho a presión constante. La velocidad de flujo de acetaldehído puro es F_A moles/s, que corresponde a una velocidad volumétrica de Q m³/s. La reacción es de segundo orden, por lo que la producción de **reactante A** es:

$$\begin{aligned} r_A &= -kC_A^2 \text{ [moles/(s)(m}^3\text{)]} \\ C_A &= \text{moles/m}^3 \end{aligned}$$

Demuestre para esta reacción con un cambio en el número de moles, la ventaja de la **Ec.** (3-17) con respecto a la (3-14) para calcular el grado de verificación de la reacción en volumen de reactor V .

SOLUCIÓN: Para integrar la **Ec.** (3-17) lo único necesario es expresar la velocidad en términos de la conversión x_A . Suponemos que la mezcla obedece el comportamiento de gas ideal. Entonces, la concentración de acetaldehído en cualquier punto del reactor es

$$C_A = \frac{N_A}{Q} \tag{A}$$

donde N_A y Q son la velocidad **molal** de flujo del CH_3CHO y la velocidad volumétrica de flujo total. Las dos cantidades pueden expresarse en términos de la conversión por medio de la estequiometría de la reacción. Si tomamos como base un flujo de alimentación de 1.0 **moles/m³** de CH_3CHO y x_A es la conversión, la velocidad de flujo **molal** de cada componente será :

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{CHO} &= 1 - x_A \\ \text{CO} &= x_A \\ \text{CH}_4 &= x_A \\ \text{Moles totales} &= \overline{1 + x_A} \end{aligned}$$

Entonces, la **Ec.** (A) en términos de x_A es

$$C_A = \frac{1 - x_A}{(R_g T/P_t)(1 + x_A)} \tag{B}$$

donde $R_g T/P$ es el volumen por mol a la presión y temperatura de operación del reactor. La **Ec.** (B) puede usarse para lograr la expresión deseada de r_A en términos de x :

$$r_A = \frac{-k}{(R_g T/P_t)^2} \left(\frac{1 - x_A}{1 + x_A} \right)^2 \tag{C}$$

Después, la **Ec.** (C) se sustituye en la **Ec.** (3-17) y se integra formalmente, de acuerdo con la **Ec.** (3-18).

$$\frac{V}{F_A} = \left(\frac{R_g T}{P_t} \right)^2 \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \left(\frac{1 + x_A}{1 - x_A} \right)^2 dx_A \tag{D}$$

Este resultado es una ecuación fácilmente integrable que proporciona la conversión x_A correspondiente a un volumen de reactor V . Nótese que, al usar la **forma** de conversión del balance de masa, el cambio de la velocidad volumétrica de flujo no complica el problema, a pesar de que ello significa una variación del número total de moles. De la misma manera, no se introducen dificultades cuando

Q varía debido a que la temperatura no es uniforme en el reactor. Sin embargo, en este caso, la constante de velocidad k de la **Ec. (D)** se torna variable y puede colocarse dentro de la **integral**. Entonces, se necesitaría conocer la temperatura en función de la **composición** antes de poder hacer la integración. Este tipo de problemas se estudia en el Cap. 5.

Si se fuera a usar la **Ec. (3-14)** podría integrarse formalmente y escribirse como

$$V = \frac{d(QC_A)}{r_A} = \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{Q}{r_A} dC_A + \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{C_A}{r_A} dQ \quad (\text{E})$$

Para integrar la **Ec. (E)** es necesario contar con la relación entre Q y C_A . La forma más fácil para obtenerla consiste en expresar las variables en términos de x_A . La **Ec. (B)** proporciona C_A en términos de x_A y la velocidad volumétrica de flujo es

$$Q = \frac{R_g T}{p_t} (1 + x_A) \quad (\text{F})$$

La conversión puede eliminarse entre las Ecs. (B) y (F) para obtener $Q = f(C_A)$. Puesto que r_A está dada en términos de C_A , la **Ec. (E)** puede integrarse para obtener la conversión de salida C_{A2} para cualquier volumen de reactor V . Sin embargo, la solución de la **Ec. (E)** es mucho más laboriosa que la de la **Ec. (D)**.

Podemos concluir que sólo es conveniente usar la **Ec. (3-14)** cuando la velocidad volumétrica de flujo es constante.

3-5 Desviaciones de los reactores ideales

Hemos desarrollado ecuaciones simples de conservación de masa para las versiones ideales de los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Cuando no se satisfacen los criterios de mezclado de estas formas ideales, las expresiones matemáticas para las ecuaciones de conservación resultan **más** difíciles. En esta sección se discuten cualitativamente diversos tipos de desviaciones, de tal manera que estemos conscientes de que las ecuaciones idealizadas presentadas en las **Secs. 3-3** y **3-4** no son siempre aplicables. Después, en el Cap. 6 se presenta el tratamiento matemático de los reactores no ideales en los que se verifican reacciones isotérmicas homogéneas. En los Caps. 12 y 13 se estudia el comportamiento no ideal relacionado con reactores heterogéneos.

Como un ejemplo de las operaciones no ideales, imagínese un reactor de **tanque** de flujo continuo mal **diseñado** (mezclado inadecuado) de tal manera que existen bolsos de fluido estancado, tal como lo ilustran las regiones marcadas como **S** en la Fig. **3-3a**. La conversión será muy alta en el fluido estancado, pero este fluido no sale del reactor en un tiempo largo. Puesto que el volumen disponible para el flujo ha quedado reducido a causa de las regiones estacionarias, la totalidad del fluido estará menos tiempo en el reactor, por lo que **tendrá** menos tiempo para reaccionar. El resultado será una conversión promedio en la corriente de salida, inferior a la del tipo ideal. La Fig. **3-3b** muestra otro tipo de desviación, causada por una trayectoria **des-**

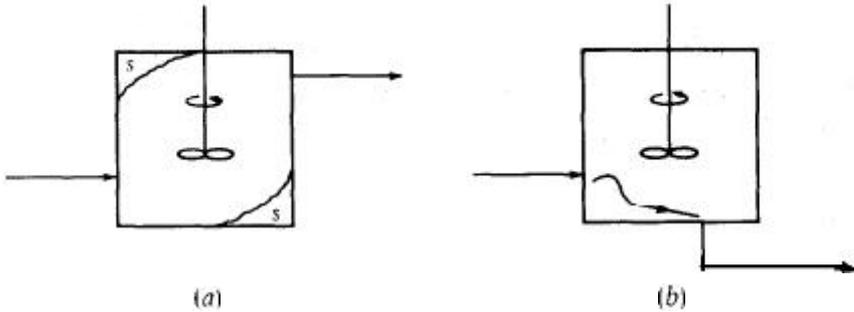


Fig. 3-3 Desviaciones con respecto al comportamiento ideal de tanques con agitación: (a) regiones de estancamiento, (b) corto circuito.

(a)

viada o corto circuito del fluido. En este caso, una parte del fluido toma un camino más corto hacia la salida y mantiene su identidad (no se mezcla) durante **la trayectoria**. Nuevamente, la conversión de la corriente de salida es inferior a la del reactor ideal. Aunque estos son casos extremos atribuibles a un mal diseño, es evidente que los reactores reales pueden presentar cierto grado de desviación con respecto al comportamiento ideal, y este comportamiento de cada reactor dependerá del grado de mezclado.

También pueden existir desviaciones con respecto al comportamiento ideal en el **flujo tubular**. Dos tipos de desviaciones son: 1) mezclado parcial en dirección longitudinal y 2) mezclado incompleto en dirección radial. La Fig. 3-4a y b ilustra estos efectos. En la Fig. 3-4a las toberas de entrada y salida están dispuestas en forma tal que pueden crear torbellinos y remolinos que resultan en un mezclado en la dirección longitudinal. La Fig. 3-4b representa la situación para la cual se produce un flujo laminar, que forma un perfil de velocidad parabólico a lo largo del tubo. Puesto que el proceso de difusión molecular es relativamente lento, los elementos anulares del fluido fluyen a través del reactor con solamente una ligera mezcla en dirección radial. Además, el fluido cercano a la pared tendrá un mayor tiempo de residencia en el reactor que en el caso del reactor ideal de flujo tubular, mientras que el fluido del centro tendrá un tiempo de residencia más corto. El resultado es de nuevo una disminución de la conversión. También se puede presentar un corto circuito (canalización) en los reactores catalíticos fluido-sólido de lecho fijo, tal como lo muestra la Fig. 3-4c. El empaque no uniforme del lecho provoca una mayor velocidad cerca de las paredes del tubo donde la porosidad es máxima. De esta forma, el tiempo de reacción (tiempo de residencia) cerca de las paredes será inferior con respecto al centro del tubo. Esto significa que la composición del fluido variará radialmente y no se satisface el requerimiento de mezclado radial completo.

Todas las desviaciones con respecto al comportamiento ideal quedan incluidas en dos clasificaciones. La primera es una distribución del flujo en la cual los elementos de éste no se mezclan, sino que siguen trayectorias separadas a través del reactor (flujo segregado). Estos elementos quedan retenidos en el reactor durante tiempos diferentes; esto es, tienen tiempos de residencia desiguales. La segunda es una distribución del flujo en la cual los elementos adyacentes de éste se mezclan parcialmente (micromezclado). Es posible evaluar los efectos de estas desviaciones sobre la

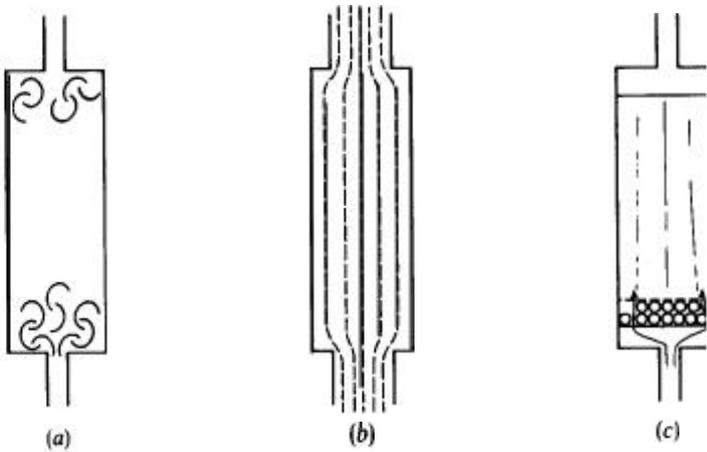


Fig. 3-4 Desviaciones con respecto al comportamiento ideal de flujo tubular: (a) mezclado longitudinal debido a remolinos y turbulencia, (b) flujo laminar (mal mezclado radial), (c) corto circuito en un reactor catalítico de lecho fijo.

versión, siempre y cuando se conozca la distribución de tiempos de residencia del fluido que sale del reactor y el grado de micromezclado. Este tipo de información tan completa se obtiene en muy pocas ocasiones. Sin embargo, para casos bien definidos de micromezclado, se puede evaluar el efecto de una distribución de tiempos de residencia sobre la conversión. Los procedimientos para el tratamiento cuantitativo de estos factores se consideran en el Cap. 6. Por lo general, los efectos son relativamente **pequeños**, aunque para reactores especiales, tal como un tanque con agitación con serpentines internos y una mezcla reaccionante bastante viscosa, pueden ser considerables. Debido a la gran influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, generalmente son más significativos los perfiles de temperatura sin fundamento teórico.”

3-6 Velocidad espacial

El término V/F_A evaluado en base a las Ecs. (3-13) y (3-18) para reactores de flujo, determina el **tamaño** de reactor necesario para obtener la conversión x_A para una velocidad de alimentación de reactante F_A . Excepto por la inconsistencia de comparar un volumen con una masa, V/F_A es una medida del tiempo de reacción. Esto puede indicarse más directamente expresando la velocidad de alimentación del reactante en términos de la velocidad volumétrica total de la alimentación, Q_f . Si C_{Af} es la concentración del reactante en la alimentación, $F_A = C_{Af}Q_f$, por lo que

$$\frac{V}{F_A} = \frac{V}{C_{Af}Q_f}$$

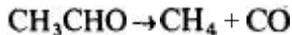
o bien

$$\frac{V}{Q_f} = C_A \left(\frac{V}{F_A} \right) \quad (3-23)$$

El cociente V/Q_f tiene unidades de tiempo. Su recíproca, Q_f/V , recibe el nombre de *velocidad espacial*. Este término se usa con frecuencia en la práctica junto con la conversión, para describir el funcionamiento general del reactor. Por ejemplo, suele ser común **graficar** la conversión en función de la velocidad espacial para describir el efecto de la velocidad de alimentación sobre el funcionamiento de un reactor de **flujo**.¹⁵

La cantidad V/Q_f es igual al tiempo de residencia de un reactor de flujo tapón, solamente cuando la velocidad **volumétrica** de flujo es constante en toda la extensión del reactor. El tiempo de residencia depende de la variación de la velocidad de flujo **a** través del reactor, así como de V/Q_f . A su vez, la variación de Q depende de la variación de temperaturas, presión y número de moles (para una reacción gaseosa). En el **Ej. 3-6** se ilustra el efecto del cambio en el número de moles.

Ejemplo 3-6. Se descompone vapor de acetaldehído en un reactor *ideal* de flujo tubular de acuerdo a la siguiente reacción:



El tubo de reacción tiene 33 cm (0.033 m) de DI, 80 cm (0.80 m) de largo y se mantiene a una temperatura constante de 518 °C. El vapor de acetaldehído se mide a temperatura ambiente y ligeramente arriba de la presión atmosférica. Por razones de consistencia, el flujo medido se corrige a las condiciones nominales (0 °C y 1 atm o 273 K y 101 k Pa), antes de reportar la velocidad espacial. En una comida se reporta que, a una velocidad espacial de 80 h⁻¹ (2.22 x 10⁻³ s⁻¹), el **35%** del acetaldehído se descompone en el reactor. La constante de velocidad específica de segundo orden es de 0.33 L/(s)(mol g) [o 0.33 m³/(s)(mol kg)] a 518 °C, y la reacción es irreversible. La presión es esencialmente **atmosférica**. Calcule el tiempo real de residencia y compárelo con V/Q_f .

SOLUCIÓN: El tiempo necesario para que un elemento de mezcla reaccionante fluya a través de un elemento de volumen del reactor dV es

$$d\theta = \frac{dV}{Q} = \frac{dV}{N_i v} \quad (3-24)$$

¹⁵ En muchos casos (especialmente en las industrias **petrolera** y farmacéutica) la alimentación es un líquido a temperatura ambiente (y se mide de esta manera), mientras que la mezcla reaccionante es *un gas* a las altas temperaturas del reactor. Para estos casos es común reportar el funcionamiento como conversión (y selectividad) en función de VEL_H , la *velocidad espacial líquida horaria*. Esto equivale a donde $(Q)_L$ es la velocidad de flujo líquido medida en la alimentación. Aun para alimentaciones gaseosas, la velocidad espacial suele reportarse en términos de volúmenes medidos en las condiciones de la propia medición o en condiciones normales (véase el Ej. 3-6) en lugar de hacerlo a las temperaturas y presiones de operación del reactor.

$(Q)_L/V$,

donde v es el volumen por mol de flujo molar total N_i . Tanto N_i como v pueden variar de posición en el reactor. Puesto que estas cantidades **están** directamente relacionadas con la **conversión** y no con V , la integración de la **Ec.** (3-24) se lleva a cabo más fácilmente reemplazando dx por dV por medio de la **Ec.** (3-17). Esto nos da

$$d\theta = -F_A \frac{dx_A}{N_i v r_A} \quad (3-25)$$

En esta expresión, F_A (la velocidad de alimentación del reactante) es **una** constante, mientras que N_i varía a lo largo de la longitud del reactor cuando hay cambios en el número de moles.

En nuestro ejemplo, v es constante e igual a $R_g T/p$, pues p y T son constantes. N_i varía, pero en el Ej. 3-5 vimos que la velocidad molar total de flujo es $(1 + x_A)$ para una velocidad de flujo de acetaldehído puro igual a la unidad. Por tanto, para una velocidad de alimentación de acetaldehído igual a F_A ,

$$N_i = F_A(1 + x_A) \quad (A)$$

La velocidad en términos de conversión está dada por la **Ec.** (C) del Ej. 3-5. Sustituyendo estas expresiones de v , N_i y r_A en la **Ec.** (3-25):

$$d\theta = \frac{R_g T}{p_i k} \frac{(1 + x_A)}{(1 - x_A)^2} dx_A \quad (B)$$

Integrando desde $x_A = 0$ hasta $x_A = 0.35$ se obtiene

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{R_g T}{p_i k} \left[\frac{2}{1 - x_A} + \ln(1 - x_A) \right]_{0,35} \\ &= \frac{0.082(273 + 518)}{1(0.33)} \left[\frac{2}{1 - 0.35} + \ln(1 - 0.35) - 2 \right] = 17 \text{ s} \end{aligned}$$

La *velocidad espacial* de 8.0 h^{-1} es el valor de V/Q_c cuando Q_c está medida a 0°C y 1 atm. Por consiguiente,

$$\frac{v}{Q_f} = \frac{1}{8} = 0.125 \text{ h o } 450 \text{ s}$$

La diferencia principal entre θ y V/Q_c se origina a causa de que la velocidad espacial está basada en una velocidad de flujo a una temperatura normal de 273°C . De esta forma, si se corrigiera la velocidad espacial con respecto a la temperatura del reactor, sería

$$Q_f/V \text{ (a } 791 \text{ K)} = 8.0 \frac{791}{273} = 23.2 \text{ h}^{-1}$$

Entonces

$$V/Q_f = \frac{1}{23.2} (3\ 600) = 155\text{ s}$$

La diferencia entre este valor y el de θ real (127 s) se debe al aumento del número de moles que se presenta al verificarse la reacción.

3.7 Efectos de la temperatura¹⁶

En unos cuantos casos, el calor de reacción es tan bajo que el intercambio de calor con los alrededores es suficiente para eliminar las variaciones de temperatura. El problema de **diseño** de estos reactores **isotérmicos** se simplifica bastante debido a que no es necesario considerar las variaciones de la velocidad de la reacción con la temperatura. La isomerización del n-butano (AH a 25 °C = -1600 cal/mol g) es un ejemplo de esta clase de reacciones. Incluso cuando el calor de la reacción es moderado, es posible aproximarse a la operación isotérmica mediante la adición o eliminación de calor del reactor. En el proceso para producir isooctano mediante una **al-**cohilación con ácido sulfúrico a partir del isobutano y **butenos**, el calor de la reacción es alrededor de -17 000 cal/mol g a 25 °C. Sin embargo, mediante el enfriamiento de la mezcla líquida en el reactor con chaquetas externas de enfriamiento, es posible reducir la variación de la temperatura entre 20 y 40 °F.

Cuando el calor de la reacción es grande, se tendrán variaciones de temperatura aun cuando se cuente con facilidades para transferir el calor del reactor a sus alrededores. En **tales** casos, es **necesario** considerar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción. A los reactores que operan en esta forma frecuentemente se les llama no **isotérmicos** o **no adiabáticos**.

Los reactores (tanto por lotes como continuos) pueden también aislarse de sus alrededores de tal manera que su operación se aproxime a las condiciones **adiabáti-**cas. Si el calor de la reacción es significativo, habrá un cambio en la temperatura con el tiempo (reactor por lotes), o con la posición (reactor continuo). Sin embargo, en el RFT esta variación de la temperatura se limitará a la dirección del flujo, es decir, no **habrá** variación en la temperatura en la dirección radial en un reactor tubular continuo. Se vea en el Cap. 13 que esto simplifica considerablemente los procedimientos de **diseño** con respecto a aquellos que son necesarios para los casos no adiabáticos.

Además de la transferencia externa de calor, se usan otros artificios para tratar de aproximarse a las condiciones de operación isotérmica. Por ejemplo, en la deshidrogenación de los bifenilos a butadieno, la temperatura debe mantenerse a un nivel relativamente alto (1200 a 1400 °F) para tener una conversión de equilibrio favorable. Sin embargo, la naturaleza endotérmica de la reacción indica que la mezcla se enfriará a medida que fluye por el lecho del reactor. Transmitir calor **la** mezcla

¹⁶ La influencia de los efectos térmicos sobre el tipo de reactor, incluyendo una descripción de los diversos **métodos** para calentar y enfriar reactores y para recuperar la energía, puede consultarse en **mical** Reactor Design for **Process Plants**,¹⁶ Cap. 6, de H. F. Rase, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

de reacción al alto nivel requerido, es difícil y caro si se intenta hacerlo mediante calentamiento externo. Esta dificultad es obvia si se **añade** vapor de agua a alta temperatura directamente a los **butenos** que entran al reactor. La gran cantidad de vapor de agua sirve como fuente de calor para mantener la mezcla de reacción a la temperatura requerida." Otro recurso frecuentemente empleado en los reactores de tanque es el enfriamiento o calentamiento interno mediante la colocación de serpentines dentro del reactor. Los reactores de flujo tubular que se usan para la oxidación de naftaleno a anhídrido ftálico ejemplifican una modificación de este principio. El reactor de flujo se divide en un gran número de **pequeños** tubos en lugar de ser un solo tubo de gran diámetro. Cada tubo está rodeado con el fluido refrigerante que absorbe el calor de la reacción. En este caso particular se emplea mercurio a ebullición como medio enfriante. En las condiciones reales de operación, algo del naftaleno se oxida completamente a bióxido de carbono y vapor de agua, de manera que el calor de reacción por mol de naftaleno alcanza un valor de -570 000 cal. Al controlar cuidadosamente la temperatura para que no se presente un sobrecalentamiento, es posible reducir la formación de **CO₂** y aumentar la selectividad de anhídrido **ftálico**.

Esta discusión puede sintetizarse observando que la operación de los reactores comerciales puede catalogarse en tres categorías, **isotérmicos**, adiabáticos y la amplia clasificación de los no **isotérmicos**, en los cuales se han hecho intentos para aproximarse a las condiciones isotérmicas, pero en los que la magnitud de los calores de reacción o de los niveles de temperatura requeridos, impiden alcanzar el objetivo. En los Caps. 4 y 5 se consideran los cálculos cuantitativos para reactores homogéneos **isotérmicos** y no **isotérmicos**, respectivamente.

3.8 Características mecánicas

Reactores por lotes. ¹⁷El reactor por lotes es una marmita o un tanque, o puede ser un circuito cerrado de tubería acondicionado con una bomba para impulsar la circulación. El reactor por lotes deberá contar con ciertos accesorios para que se pueda operar satisfactoriamente. Ante todo, generalmente **deberá** estar cerrado, excepto para ventilarse, para evitar así pérdidas de material y peligros al personal de operación. Para reacciones que se efectúan bajo esta presión, la ventila'se reemplaza por una válvula de seguridad.

Las condiciones de alta presión frecuentemente introducen complicaciones en el **diseño**, aumentando considerablemente el costo inicial. Por ejemplo, la tapa debe resistir la misma presión máxima que el resto del autoclave. A presiones intermedias, se pueden lograr cierres satisfactorios mediante tuercas y tornillos usando bridas y empaques especiales. El sello se logra mediante el empleo de seis o más tornillos localizados en las bridas de la tapa. Este tipo de cierre se ilustra en la Fig. 3-5. Para altas presiones (aproximadamente mayores de 5000 **psia**) este tipo de construcción no

¹⁷ El vapor tiene otras ventajas. Particularmente reduce la polimerización.

¹⁸ Para una discusión detallada de las características mecánicas de los reactores de tanque, consúltese el Cap. 8 de "Chemical Reactor Design for **Process Plants**," H. F. Rose, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.

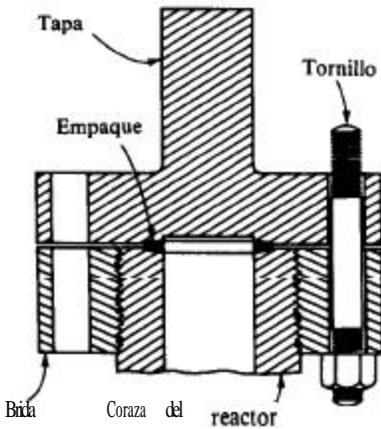


Fig. 3-5 Cierre convencional de brida y tornillo para un reactor por lotes.

es deseable debido a las presiones muy altas que los tornillos deben resistir. El diseño preferido es aquel en el cual la presión misma sella el recipiente, y un aumento en la presión no origina un aumento correspondiente en el esfuerzo a que están sujetos los tornillos. Un ejemplo de este cierre autosellante se muestra en la Fig. 3-6. La presión que actúa en el cabezal se transmite al empaque, el cual está confinado por la pared del reactor, el cabezal y un anillo de retención. La presión interna empuja al cabezal en contra del empaque, aumentando la fuerza ejercida por los tornillos a través del collarín. Los problemas que se presentan en el **diseño** de reactores por lotes para operaciones a presiones medias y altas se han estudiado con bastante **detalle**.¹⁹ Los reactores de circuito cerrado son muy adecuados para presiones altas, pues la tubería tiene un diámetro más reducido que un tanque.

En los reactores de tanque es necesario agitar la mezcla reaccionante. Esto puede hacerse mecánicamente con agitadores operados mediante una flecha que se

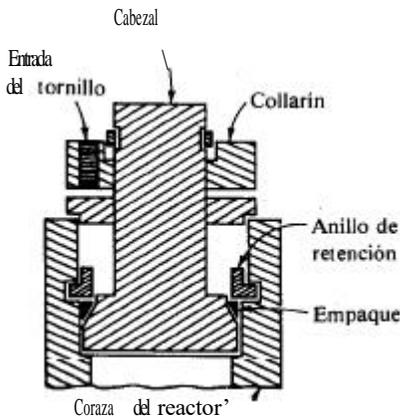


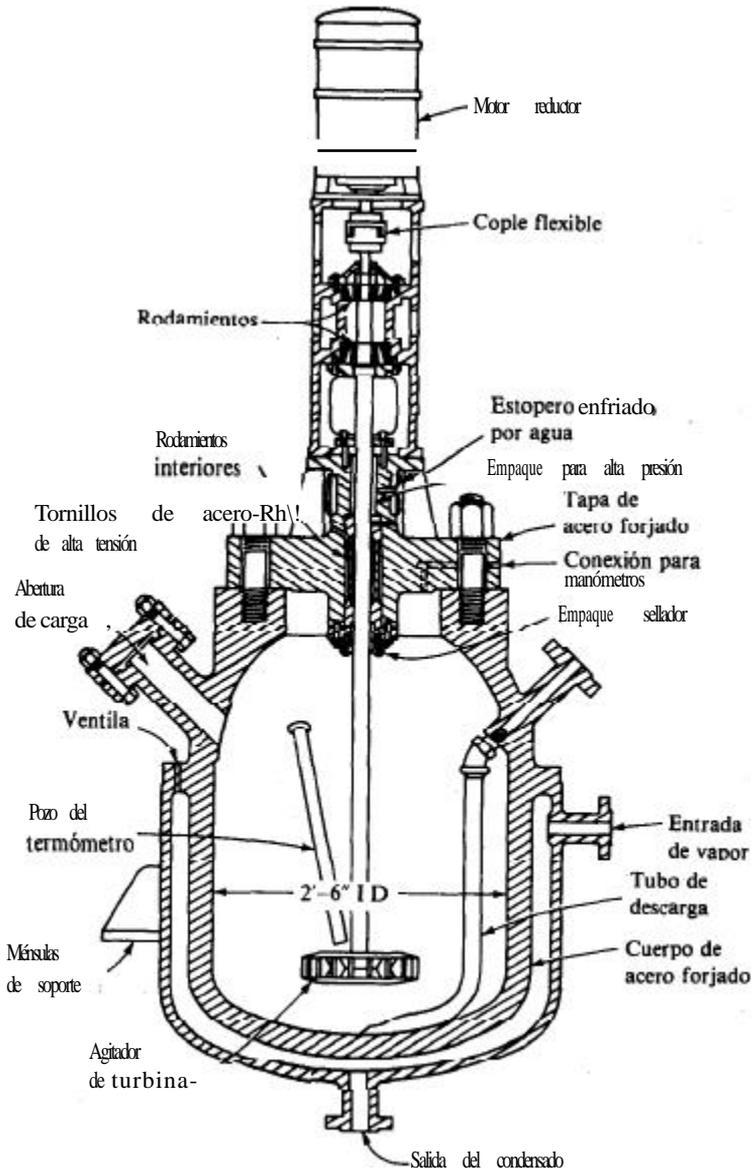
Fig. 3-6 Cierre para un reactor por lotes, a alta presión.

¹⁹ D. B. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 35927 (1943); E. L. H. Storch, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1955 (1947); F. D.

Clark, P. L. Golber, A. M. Whitouse y H. Moss, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2135 (1945).

extiende a través de la pared del reactor. En los reactores de alta presión, es necesario contar con estoperos bastante complicados para evitar fugas por la flecha. En **la** Fig. 3-7 se ilustra un **diseño** típico, donde también se muestran los detalles mecánicos del reactor, que en este caso está también provisto de una chaqueta.

Los materiales de construcción empleados en los reactores por lotes varían desde el acero común hasta el equipo recubierto con vidrio, dependiendo de las **condi-**



Mg. 3-7 Reactor enchaquetado. [Reproducido con permiso de D. B. Gooch, *Ind. Eng. Chem*, 35: 927 (1943)].

ciones y propiedades de la mezcla reaccionante. En las operaciones de plantas piloto generalmente se usa acero inoxidable o reactores recubiertos de vidrio, debido a su resistencia a la corrosión, por lo que son aplicables a varios sistemas. En los equipos comerciales puede ser más económico emplear acero común debido a su bajo costo aunque la corrosión sea alta. En las industrias farmacéutica y de alimentos, frecuentemente es necesario usar equipo de acero inoxidable o recubierto con vidrio para proteger la pureza del **producto**.²⁰

Reactores tubulares.²¹ Los reactores continuos o de flujo pueden construirse en varias formas. Las unidades convencionales para **cracking** térmico en la industria petrolera son ejemplos de los tipos no catalíticos. El gasoil u otras refacciones del petróleo se pasan a través de tubos de aleaciones especiales que **están** colocados en serie en las paredes y techos de las estufas. **El** calor es transferido por convección y radiación a la pared del tubo para aumentar la temperatura del gasoil al nivel de la reacción (600 a 1000 °F) y suministrar el calor endotérmico de la reacción. Por otra parte, los reactores continuos pueden ser tanques o mamitas, parecidos a los reactores intermitentes, con aditamentos para **añadir** reactantes y extraer los productos en una forma continua. El tipo de tanque no es recomendable para reacciones **tales** como el cracking térmico, donde deben suministrarse grandes cantidades de energía calorífica, ya que se cuenta con una superficie muy reducida por unidad de volumen del reactor. Los reactores continuos de tipo de tanque representan ventajas para las conversiones que requieren un tiempo de reacción largo. En estos reactores, por lo general es posible obtener un mezclado prácticamente completo con agitación mecánica. Bajo estas condiciones, la composición, la temperatura y la presión son uniformes en todo el recipiente. En el tipo tubular, donde la longitud es generalmente considerable con respecto al diámetro del tubo, la velocidad forzada en la dirección del flujo es suficiente para retardar el mezclado en dirección axial; esto es, es posible aproximarse a un funcionamiento de tipo flujo tapón.

Un gran número de reacciones comercialmente importantes pertenecen al tipo de catálisis fluido-sólido. Entre los ejemplos más importantes están el cracking del petróleo, la oxidación del bióxido de azufre, la síntesis del amoníaco, la deshidrogenación de **butenos** a butadieno y la oxidación del naftaleno o xilenos a anhídrido ftálico. En este grupo de reacciones, el catalizador sólido puede mantenerse en una posición fija mientras el fluido se mueve a través de él (reactores de lecho fijo), o las partículas del catalizador mucho más **pequeñas**, pueden suspenderse en la fase fluida mediante el movimiento de ella (reactores de lecho fluidificado), o bien, las partículas del sólido pueden estar en contacto de punto a punto cayendo suavemente por gravedad a través del fluido (reactor de lecho móvil).

Los reactores de lecho fijo son más económicos de construirse en forma de un tubo de gran **diámetro** que en forma de un reactor multitubular. Sin embargo, este último tipo puede requerirse cuando sea necesario transferir grandes cantidades de calor hacia la parte externa del reactor, como en el caso de las reacciones altamente

²⁰ Véase J. H. Perry, "Chemical Engineers' Handbook", New York, 1973.

²¹ Véase el Cap. 9, J. H. Rae, **op. cit.**

exotérmicas. Mientras menor sea el diámetro del tubo mayor **será** la proporción de superficie de transferencia de calor a la masa de reacción en el tubo, siendo más fácil limitar los cambios de temperatura entre la entrada y la salida. Por supuesto, la capacidad baja de los tubos de **diámetro** pequeño significa que debe colocarse un mayor número de ellos en el reactor en forma paralela para obtener la producción deseada. Pueden emplearse otros medios para evitar variaciones de temperatura en los reactores de lecho fijo. Además de las sugerencias ya dadas, el lecho catalítico puede dividirse en secciones, colocando serpentines de enfriamiento o calentamiento entre cada sección (véase el Cap. 1, Fig. 1-7).

Debe notarse que todos estos artificios usados para reducir los gradientes de temperatura en los reactores de lecho fijo son correctivos en lugar de preventivos. En los reactores con catalizadores sólidos, las variaciones potencialmente grandes en la temperatura y en la dirección del flujo, se deben al hecho de que el catalizador sólido no puede mezclarse y alcanzar una temperatura **más** uniforme. Cerca de la entrada del lecho, la velocidad de la reacción es alta, desprendiéndose grandes cantidades de calor (en una reacción exotérmica), en tanto que cerca de la salida, donde la velocidad es baja, el desprendimiento de calor es relativamente bajo. Debido a que la transferencia de calor de un gránulo a otro y entre el gránulo y el gas es **pequeña,** cada capa de catalizador en el lecho **está,** en efecto, parcialmente aislada de las capas adyacentes. Esto evita efectivamente que fluya calor desde la entrada hasta la salida del lecho catalítico. Esto, a su vez, da por resultado la formación de gradientes importantes de temperatura. Los reactores de lecho fluidificado eliminan este problema donde se origina la dificultad, es decir, en la condición estacionaria del lecho. El movimiento rápido de las partículas pequeñas del catalizador permite eliminar las variaciones de temperatura dentro de la fase sólida. Cualquier partícula, en un instante dado, puede estar en la entrada del reactor y en el siguiente, cerca de la salida. Este mezclado vigoroso sirve para igualar las temperaturas de la fase fluida y **sólido-**fluida, de manera que el sistema, en su totalidad, conserva una temperatura casi uniforme. El **tamaño pequeño** (generalmente de 20 a 100 micras) de las partículas fluidificadas, provee una gran área de transferencia de calor por unidad de masa, aumentando, en esta forma, las relaciones de transferencia de calor entre las fases sólida y gaseosa. Aunque el movimiento resultante del gas en el reactor es hacia **arri-**ba, las características del flujo no corresponden ni a un flujo tapón ni a un mezclado completo (véase el Cap. 13).

Una importante ventaja del lecho fluidificado en comparación con el lecho fijo, es la posibilidad de regenerar el catalizador sin perturbar la operación del reactor. En las unidades para **cracking catalítico** en lecho fluidificado, una porción de las partículas se elimina continuamente del reactor **regenerándose** en una unidad separada. La regeneración se efectúa quemando el carbón con aire, y el catalizador reactivado se regresa continuamente al reactor. En el reactor de lecho fijo, la **aproxi-****mación** más cercana a la operación continua obtenible con la vida limitada del catalizador, consiste en construir dos o más reactores **idénticos** y cambiar los flujos de uno a otro cuando deba regenerarse el catalizador.

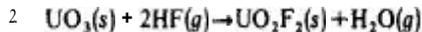
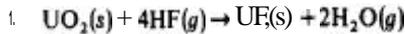
Una desventaja de los reactores de lecho fluidificado es el gran **tamaño** del equipo que se requiere. Para no arrastrar las partículas sólidas hacia la parte superior del reactor, la velocidad del gas debe ser baja. Esto, a su vez, exige recipientes de

gran **diámetro**, aumentando su costo inicial. También hay pérdidas del catalizador debido a la **fricción** de las partículas, requiriéndose el empleo de un equipo colector de polvo en los gases de salida.

Los sistemas de lecho móvil no permiten alcanzar la uniformidad de temperatura de los lechos fluidificados, pero se logra en cambio un régimen continuo de la fase sólida. Esto es ventajoso en algunas operaciones, **tales** como la regeneración de catalizadores o adsorbentes. Por ejemplo, la regeneración del carbón adsorbente para el proceso de **hipersorción**,²² en la separación de hidrocarburos, se ha logrado en un reactor de lecho móvil. El carbón desactivado se introduce por la parte superior del regenerador, y se hace pasar vapor hacia arriba a través del lecho de sólidos, que se mueve lentamente para reaccionar con los hidrocarburos adsorbidos. Los sistemas de lecho móvil se emplean también para reacciones fluido-sólido no **catalíticas**; por ejemplo, altos hornos, hornos de cal y hornos para fundición (véase el Cap. 14).

PROBLEMAS

3-1. Un **granúlo de** bióxido de uranio consta en realidad de una mezcla de UO_2 y UO_3 correspondiendo a la fórmula $\text{UO}_{2.14}$. El granúlo reacciona con HF gaseoso y el grado de reacción se detecta pesando el granúlo después de diversos lapsos.

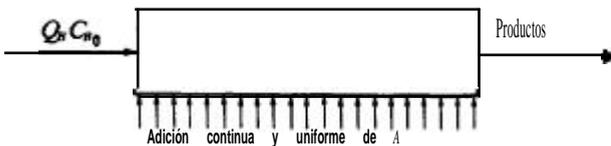


Obtenga una relación entre el peso inicial del granulo, m_0 , su peso en cualquier tiempo, m , y una conversión compuesta expresada en términos de la fracción de $\text{UO}_{2.14}$ que ha reaccionado.

3-2.²³ El producto deseado C se obtiene en un reactor ideal de flujo tubular mediante la reacción de segundo orden. Las reacciones son



El producto indeseable A_2 se forma mediante la reacción de segundo orden



Para una **máxima** selectividad de C con respecto a A_2 es necesario mantener **la concentración** de A al mínimo. Para aproximarse a este ideal, a la entrada del reactor **sólo se añade B**, y A se agrega uniformemente a lo largo del tubo, tal como lo indica la figura. El flujo molar de B es

²² Clyde Berg, *Trans. AIChE*, 42, 685 (1946).

²³ Este problema fue proporcionado por el profesor J. B. Butt.

$Q_0 C_{B0}$ donde Q_0 es la velocidad volumétrica a la entrada del reactor y C_{B0} es la concentración de B en la alimentación. El reactante A se añade a través de la pared del reactor en una corriente cuya concentración es C_{A0} . La velocidad uniforme de adición de esta corriente es dQ_A/dV , en términos de velocidad **volumétrica** por unidad de volumen de reactor. Suponiendo que la densidad sea constante, escriba los balances de masa para los reactantes A y B , con este reactor operando en estado estable.

33. Los ácidos como el HF catalizan la **isomerización** de los hidrocarburos normales a compuestos de cadena **ramificada**. Estos compuestos tienen un octanaje **más** alto en los motores de combustión interna. Por tanto, el desarrollo de procesos de isomerización con altas selectividades y conversiones, es muy importante para la producción de combustibles de alto **octanaje** para motores sin la incorporación de aditivos ambientalmente indeseables como el tetraetil de plomo. En un trabajo de laboratorio se isomeriza una corriente de n-hexano a 200 **lb/plg²** man y 60 °F en un reactor continuo de tanque con agitación, usando una corriente líquida del ácido. Esta mezcla reaccionante consiste en dos fases líquidas íntimamente mezcladas, el ácido y el hidrocarburo. La corriente de producto del reactor se separa en fases **ácida** y de hidrocarburo y la fase ácida se recircula a la alimentación del reactor. Por tanto, los hidrocarburos pasan una vez por el reactor, pero la fase ácida permanece en el sistema. La **presión** de 200 **lb/plg²** man se mantiene con hidrógeno para reducir las reacciones de cracking. Aunque se forman muchos productos, los principales componentes en una serie de corridas pueden representarse con los siguientes **análisis**:

Análisis del producto de la **reacción**

Tiempo de residencia del hidrocarburo, min	Tiempo en la corriente, h	% en peso				
		Productos de cracking*	n-hexano	Neo-hexano	Ciclo-hexano	2-metil-pentano
33	26	10	16	11	48	15
33	53	11	18	10	48	13
33	70	14	21	8	48	9
33	125	17	27	4	48	4

* Incluye productos de cracking tanto líquidos como gaseosos.

La **composición** de la alimentación es

	% en peso
$n-C_8H_{14}$	52
metilciclopentano	40
ciclohexano	8
	100

Se verifican muchas reacciones, pero los principales productos provienen de tres reacciones de isomerización y una de cracking:

1. $n-C_8H_{14} \rightleftharpoons$ 2,2-dimetilbutano (neohexano)
2. $n-C_8H_{14} \rightleftharpoons$ 2-metilpentano
3. metilciclopentano \rightleftharpoons ciclohexano
4. $n-C_8H_{14} \rightleftharpoons$ productos de cracking

(a) Calcule la conversión total de n-hexano y la conversión a neohexano (el producto con el mayor índice de octano) para cada una de las cuatro muestras.

(b) En base a los resultados de (a), ¿qué se puede decir acerca de 1) el efecto del tiempo sobre la actividad del catalizador ácido para la isomerización del n-hexano, y 2) el efecto del envejecimiento del ácido sobre el grado de verificación de reacciones indeseables de cracking? ¿Cómo afecta el envejecimiento del catalizador a la conversión total de n-hexano?

3-4. Derive la expresión de conservación de masa, [Ec. (3-13)] para un RTA de flujo continuo a partir de la ecuación de continuidad de las especies, [Ec. (3-21)]. En las corrientes de alimentación y salida, el flujo específico de masa debido a la difusión es insignificante con respecto al flujo específico causado por la velocidad de las corrientes. Derive además la Ec. (3-9) para un RTA por lotes a partir de la Ec. (3-21). El volumen de la mezcla reaccionante es constante.

35. En un reactor de tanque con agitación que opera idealmente en cuanto al resto de sus características, se estima que el 10% del volumen del reactor esta ocupado por líquido estancado (Fig. 3-3a). Si el reactor no tuviera regiones de estancamiento, la conversión en la corriente de salida sería 60%. ¿Qué conversión es de esperarse en el reactor real?

36. Al estudiar la cinética de reacción homogénea en fase gaseosa entre el vapor de azufre y el metano, R. A. Fisher²⁴ reportó conversiones para varias condiciones de velocidad espacial. Estas condiciones de velocidad espacial fueron definidas como el flujo volumétrico, en milímetros por hora, divididos por el volumen total del reactor vacío en centímetros cúbicos. El flujo se basa en la suposición de que todo el azufre se ha considerado como S_2 y está referido a 0 °C y 1 atm de presión.

Del hecho de que la presión de operación fue de 1 atm y la temperatura de 600 °C, calcule los valores de V/V_f correspondientes a las velocidades espaciales dadas en la referencia para las corridas 55, 57, 58, 78 y 79. V/V_f es la relación del volumen del reactor a la velocidad de alimentación molar del reactor en moles gramo por hora. También determine el tiempo verdadero de contacto para una fracción de la mezcla de reacción para cada una de las corridas, es decir, el tiempo en que una fracción gaseosa pasa por el reactor.²⁵

37. La producción de tolueno a partir del benceno y xilenos fue estudiada por Johanson y Watson²⁶ empleando un reactor tubular de 1 plg de diámetro y utilizando como catalizador sílice-alúmina. A la temperatura del reactor, 932 °F, la mezcla de reacción está en fase de vapor. Sin embargo, el benceno y los xilenos se midieron y bombearon separadamente al sistema como líquidos, usando una bomba dosificadora. Por tanto, la velocidad espacial se reportó a base líquido por hora; esto es, la relación de la velocidad de alimentación en centímetros cúbicos de líquido por hora al volumen total del reactor en centímetros cúbicos. La alimentación consistió en una mezcla equimolar de benceno y xilenos y las velocidades de los líquidos se corrigieron a 60 °F antes de reportar la siguiente información:

Velocidad espacial horaria del líquido, h ⁻¹	0.5	0.25	1.0	2.0	2.0	4.0
Presión del reactor, psia	20	20	65	65	115	115

El reactor contenía 85 g del catalizador empacado en un volumen de 135 cm³ y las densidades del benceno y xilenos a 60 °F pueden tomarse como 0.879 y 0.870 g/cm³, respectivamente.

En base a estos datos, determine las correspondientes relaciones de masa de catalizador a la velocidad de alimentación, expresadas en unidades de gramos de catalizador/[(g mol)/(h)].

²⁴R. A. Fisher, *Ind. Eng. Chem.* 42: 704 (1950).

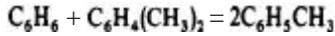
²⁵Véase el trabajo de Fisher (o la Tabla 4-5) para los valores de

²⁶L. N. Johanson y K. M. Watson, *Nd. Petroleum*

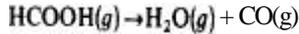
conversión de las corridas.

News, agosto 7, 1946.

38. Convierta las velocidades espaciales del Prob. 3-7 de líquido-hora, a base gaseosa; esto es, a velocidades espaciales definidas como la relación de la velocidad del flujo de gas a las condiciones de reacción, al volumen total del reactor. En seguida calcule el tiempo real de contacto para cada corrida. Supóngase que los gases obedecen la ley de los gases perfectos. La reacción no da como resultado un cambio en el número total de moles:



39. Se estudia la descomposición en fase gaseosa del ácido fórmico,



en un reactor ideal de flujo tapón. En una corrida, la velocidad espacial de 1.29 min^{-1} produce una conversión de 60%. El reactor opera isotérmicamente y la alimentación es HCOOH puro. La velocidad espacial se basa en una velocidad volumétrica de flujo medida en condiciones normales (0°C , 1 atm) y el reactor opera a 150°C y 1 atm. **¿Cuál** es el tiempo real de residencia θ ? **¿Cómo** se compara θ con el valor de V/Q , donde Q se basa en la temperatura del reactor de 150°C ? La velocidad de descomposición a 150°C es irreversible y de primer orden con $k = 2.46 \text{ min}^{-1}$

REACTORES ISOTERMICOS PARA REACCIONES HOMOGENEAS

El objetivo de este capítulo consiste en usar las ecuaciones de velocidad desarrolladas en el Cap. 2 con las expresiones de conservación de la masa estudiadas en el Cap.

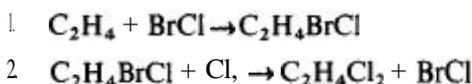
3, para **diseñar** reactores **isotérmicos** para reacciones **homogéneas**. Después de considerar los reactores simples de tanque con agitación y los de flujo tapón de una sola pasada en las **Secs.** 4-1 a 4-5, en las **Secs.** 4-6 y 4-7 se discuten las combinaciones y modificaciones de estas formas ideales. Después se analizan las condiciones especiales de operación, los sistemas semicontinuos en la **Sec.** 4-8 y los reactores de flujo tapón con recirculación en las **Secs.** 4-9 y 4-10. Los reactores para reacciones heterogéneas, en especial los que se basan en catalizadores sólidos, son de uso más generalizado que los de reacciones homogéneas. Sin embargo, los balances de masa que se estudian en este capítulo tienen la misma forma que los de reacciones catalíticas. Por tanto, los métodos y la forma de las ecuaciones que se desarrollarán proporcionan los fundamentos para los temas que se estudian en la segunda mitad del texto. En las **Secs.** 4-1 a 4-5 el procedimiento consiste en examinar primero cada tipo de reactor y de operación para una sola reacción, para después considerar los sistemas de reacciones múltiples, con énfasis en la selectividad. En todos los casos, el flujo dentro del reactor es de tipo ideal, ya sea de tanque con agitación o de flujo tapón, tal como se definió en el Cap. 3.

Hemos mencionado que el **análisis** de reactores tiene dos partes: la interpretación de los datos de un reactor a **pequeña** escala para obtener una ecuación de velocidad y el problema de **diseño** para predecir el funcionamiento del reactor una vez que se conoce la expresión de la velocidad. En el Cap. 2 se ilustró en detalle la primera parte para reactores de tanque con agitación por lotes y densidad constante. En este capítulo sólo se estudia el caso de densidad variable (reacciones gaseosas con cambios en el número de moles) con el objetivo de obtener la expresión de la velocidad. El resto de los temas relativos a los reactores intermitentes están dedicados al problema de diseño. Para los reactores de flujo se consideran ambos tipos de análisis. Cuando sólo se verifica una reacción, el objetivo del diseño consiste en determinar la

conversión en función del tamaño del reactor. Esto requiere una expresión numérica de la velocidad de **reacción**. Para reacciones múltiples, los objetivos del **diseño** son tanto el tamaño del reactor como la distribución de los productos (la selectividad).

Por lo general, este último factor es más importante, pues los gastos de la separación de los productos indeseables de la corriente de salida pueden ser muy altos. La distribución de los productos puede determinarse sin valores numéricos para cada velocidad de reacción. Sólo es necesario conocer los cocientes de las velocidades o de las constantes de velocidad, tal como lo ilustra el Ej. 4-9. Si se dispone de valores numéricos para las velocidades, se puede determinar tanto la conversión como la distribución de productos. En el Ej. 4-7 se considera un problema de este tipo.

Las reacciones homogéneas pueden ser no catalíticas (térmicas) o catalíticas. Por ejemplo, uno de los procesos que existen para la producción de dicloruro de etileno consiste en la reacción entre el etileno y el cloro en presencia de bromo, y estos tres materiales se encuentran en fase de vapor. El bromo reacciona con el cloro para formar cloruro de bromo que es inestable, y se comporta como catalizador de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las ilustraciones de reacciones homogéneas no catalíticas son numerosas e incluyen el cracking térmico de los hidrocarburos, la combustión de compuestos gaseosos les como el gas natural, y varias reacciones inorgánicas en soluciones acuosas.

ta-

REACTORES INTERMITENTES IDEALES

Los reactores por lotes 0 intermitentes rara vez se utilizan en escala comercial para reacciones en fase gaseosa, debido a que la cantidad de producto que puede obtenerse en un reactor de **tamaño** razonable es pequeña. **El** principal uso de los sistemas por lotes en reacciones gaseosas es en estudios cinéticos. Por otra parte, los reactores por lotes se utilizan frecuentemente para reacciones en fase líquida, particularmente cuando la producción requerida es **pequeña**. La operación de los reactores intermitentes generalmente es más costosa que la de los continuos, para los mismos requerimientos de producción. Sin embargo, el costo inicial de los sistemas continuos puede ser más alto debido a la instrumentación requerida. Por tanto, para productos de precio relativamente alto (farmacéuticos), donde los gastos de operación no son un factor predominante en el costo de operación total, se usan reactores por lotes.

4-1 Procedimiento de **diseño-reactores** intermitentes

El volumen del reactor para reacciones en fase líquida cambia muy poco con el grado de verificación de la reacción. Por tanto, la **Ec.** (3-10) es aplicable para evaluar el tiempo necesario y **así** obtener la conversión deseada. La dificultad para integrar la **Ec.** (3-10) depende del número de variables que influyan en la velocidad de la **reacción**. Por ejemplo, si la velocidad de **formación** del producto deseado depende sola-

mente de una reacción irreversible, la expresión para r será más simple que si tuvieran que considerarse ecuaciones reversibles o múltiples.

El siguiente ejemplo relativo a la velocidad de esterificación de butanol y ácido acético en fase líquida, ilustra el problema de diseño para predecir la relación tiempo-conversión para un reactor por lotes isotérmico con una sola reacción.

Ejemplo 41. Leyes y Othmer¹ estudiaron la formación de acetato de butilo en un reactor intermitente operado a 100 °C, con ácido sulfúrico como catalizador. La alimentación original contenía 4.97 moles de butanol por mol de ácido acético, y la concentración del catalizador era de 0.032% en peso de H₂SO₄. Se encontró que la siguiente ecuación de velocidad correlacionaba los datos al usar un exceso de butanol:

$$r_A = -kC_A^2$$

donde C_A es la concentración de ácido acético, en moles g por mililitro, y r es la velocidad de reacción, en moles g de ácido que desaparece por mililitro por minuto. Para una relación de butanol a ácido de 4.97, y una concentración de ácido sulfúrico de 0.032 en peso, la constante de velocidad de reacción era

$$k = 17.4 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{min})$$

Las densidades de las mezclas de ácido acético, butanol y acetato de butilo no se conocen. Los valores reportados para los tres compuestos a 100 °C son:

$$\begin{aligned} \text{Acido acético} &= 0.958 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Butanol} &= 0.742 \\ \text{Acetato de butilo} &= 0.796 \end{aligned}$$

Si bien la densidad de la mezcla reaccionante varía con la conversión, el exceso de butanol reducirá la magnitud del cambio. Como una aproximación, la densidad de la mezcla se supondrá constante e igual a 0.75 g/cm³.

(a) Calcule el tiempo requerido para obtener una conversión de 50%. (b) Determine el tamaño del reactor y la masa original de reactantes que debe cargarse en el reactor para producir el éster a una velocidad promedio de 100 lb/h. Solamente se usará un reactor y esta unidad debe permanecer inactiva durante 30 min entre cada dos lotes para extraer el producto, limpiar el equipo y volver a iniciar la operación. Suponga que la mezcla reaccionante está bien mezclada.

SOLUCIÓN: Los pesos moleculares son

$$\begin{aligned} \text{Ester} &= 116 \\ \text{Butanol} &= 74 \\ \text{Acido acético} &= 60 \end{aligned}$$

(a) La conversión del ácido acético C_A está relacionada con la conversión por medio de $C_A = (C_A)_0(1 - x)$, donde $(C_A)_0$ es la concentración inicial del ácido. Sustituyendo esta expresión en la ecuación de velocidad se obtiene

¹ C. E. Leyes y D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 968 (1945).

$$r_A = -k(C_A)_0^2(1-x)^2$$

Puesto que el volumen es constante, se puede aplicar la **Ec.** (3-10). Sustituyendo r_A por la ecuación de velocidad en términos de x se obtiene

$$t = (C_A)_0 \int_0^{x_1} \frac{dx}{k(C_A)_0^2(1-x)^2} = \frac{1}{k(C_A)_0} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)^2} \quad (\text{A})$$

Integrando y sustituyendo para el valor final de $x_1 = 0.50$ conduce al resultado

$$t = \frac{1}{(C_A)_0} \left(\frac{1}{1-x_1} - \frac{1}{1-0} \right) = \frac{1}{k(C_A)_0} (2-1) = \frac{1}{k(C_A)_0} \quad (\text{B})$$

La concentración inicial del ácido acético² es

$$(C_A)_0 = \frac{1(0.75)}{4.97(74) + 1(60)} = 0.0018 \text{ mol g/cm}^3$$

De la **Ec.** (B), el tiempo requerido para una conversión de 50% es

$$t = \frac{1}{17.4(0.0018)} = 32 \text{ min} \quad \text{o } 0.53 \text{ h}$$

(b) La tasa de producción (libras por hora de éster) del reactor en términos de las libras de ácido cargado, m_A , sera

$$100 = \frac{(m_A/60)(116)(0.5)}{0.53 + 0.50}$$

Esta **expresión** toma en cuenta un intervalo de 30 **min** de tiempo muerto por carga y considera que la conversión es de 50%. Por tanto,

$$m_A = 106 \text{ lb de ácido acético/carga}$$

$$\text{Carga total} = 106 + 4.97 \times \left(\frac{74}{60}\right) \times 106 = 756 \text{ lb (343 kg)}$$

El volumen ocupado por la carga será

$$V = \frac{756}{0.75(62.4)(0.1337)} = 121 \text{ gal (0.458 m}^3\text{)}$$

El reactor debe ser lo suficientemente grande como para manejar 121 gal de mezcla reaccionante. La carga consistir8 en 106 lb de ácido y 650 lb de butanol.

Cuando la velocidad de la reacción reversible sea significativa (es decir, cuando se aproxime al equilibrio en el reactor) o cuando se deba considerar más de una reacción, el mecanismo para resolver la ecuación de diseño puede **volver-**

se mas complejo, pero los principios involucrados son los mismos. La Ec. (3-10)
 es aplicable en este caso, pero la naturaleza mas complicada de la función de ve-
 locidad $r = f(x)$, puede hacer más **difícil** la integración matemática.

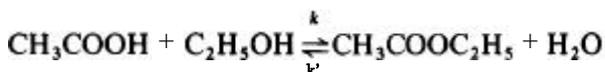
En el Ej. 4.2 se muestran los cálculos para una reacción reversible con rela-
ción
 a la esterificación del alcohol etílico.

Ejemplo 4.2. En presencia de agua y ácido clorhídrico (como catalizador), la
 velocidad de esterificación (moles gramo por litro por minuto) de ácido acético
 y alcohol etílico a 100 °C, está dada por las ecuaciones

$$r_2 = kC_H C_{OH} \quad k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{min})(\text{mol g})$$

La velocidad de la reacción contraria, o sea, la hidrólisis del éster con la misma
 concentración de catalizador, es

$$r'_2 = k' C_E C_W \quad k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{min})(\text{mol g})$$



(a) Un reactor se carga con 100 gal de una solución acuosa que contiene 200
lb de ácido acético, 400 **lb** de alcohol etílico, y la misma concentración de **HCl**
 que se usa para obtener las constantes de la velocidad de reacción. ¿Cuál será la
 conversión de ácido acético a éster después de 120 min de tiempo de reacción?
 La densidad puede suponerse constante e igual a 8.7 **lb/gal**. Desprecie el agua
 vaporizada en el reactor. (b) ¿Cuál es la conversión de equilibrio?

SOLUCIÓN: (a) La velocidad neta de formación del éster se obtiene combinando
 las expresiones de velocidad de reacción en ambos sentidos,

$$r = kC_H C_{OH} - kC_E C_W$$

Las concentraciones iniciales de ácido **H**, alcohol **OH** y agua **W** son como
 sigue:

$$(C_H)_0 = \frac{200}{100(60)} + \frac{454(1,000)}{0.1337(30.5)^3} = 4.00 \text{ moles g/L}$$

$$(C_{OH})_0 = \frac{400}{100(46)} + \frac{454(1,000)}{0.1337(30.5)^3} = 10.8 \text{ moles g/L}$$

$$(C_W)_0 = \frac{8.7(100) - (200 + 400)}{100(18)} + \frac{454(1,000)}{0.1337(30.5)^3}$$

$$= 18.0 \text{ moles g/L}$$

Basando la conversión en el ácido, de acuerdo con lo especificado por el
 problema, las concentraciones en cualquier tiempo son

$$\begin{aligned}
 C_H &= 4.0(1 - x) \\
 C_{OH} &= 10.8 - 4x \\
 C_E &= 4.0x \\
 C_W &= 18 + 4x
 \end{aligned}$$

Estas relaciones entre concentraciones y conversiones están basadas en la suposición de que la densidad será constante durante la reacción. Sin embargo, el problema podría resolverse aún sin esta suposición, siempre y cuando se cuente con los datos relacionados con la variación de la densidad con respecto a la conversión. Sustituyendo las expresiones de concentraciones en la ecuación de velocidad se obtiene.

$$r = k[4(1 - x)(10.8 - 4x)] - k'[4x(18 + 4x)]$$

Los valores numéricos de k y k' resultan en la siguiente ecuación para r , en moles $g/(L)(min)$:

$$r = (0.257 - 0.499x + 0.062x^2)(8 \times 10^{-2})$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de diseño para volumen constante [Ec. (3-10)]² encontramos

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{(C_H)_0}{8 \times 10^{-2}} \int_0^{x_1} \frac{dx}{0.257 - 0.499x + 0.062x^2} \\
 &= 50 \int_0^{x_1} \frac{dx}{0.257 - 0.499x + 0.062x^2}
 \end{aligned}$$

Esta expresión puede integrarse para obtener

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{50}{0.430} \left[\ln \frac{0.125x - 0.499 - 0.430}{0.125x - 0.499 + 0.430} \right]_0^{x_1} \\
 &= \frac{50}{0.430} \ln \frac{(0.125x_1 - 0.929)(0.069)}{(0.125x_1 - 0.069)(0.929)}
 \end{aligned}$$

Se desea calcular la conversión para un tiempo de 120 min. Entonces,

$$\frac{120(0.430)}{50} = 1.03 = \ln \frac{(0.125x_1 - 0.929)0.069}{(0.125x_1 - 0.069)0.929}$$

² La Ec. (3-10) se escribe en términos de velocidad de producción del reactante una cantidad negativa. En términos de la velocidad de el signo negativo.

A , esto es, se trata de formación de un producto, el éster, no se necesita

Calculando la **conversión**, $x_1 = 0.365$, o sea que 36.5% del **ácido** se convierte en tster. Es interesante comparar este resultado con el que está basado en despreciar la reacción inversa. Bajo estas condiciones, la ecuación de velocidad es

$$r = k C_H C_{OH} = k(C_H)_0(1-x)((C_{OH})_0 - (C_H)_0 x)$$

La ecuación de diseño se transforma en

$$\begin{aligned} t &= (C_H)_0 \int_0^{x_1} \frac{dx}{k(C_H)_0(1-x)[(C_{OH})_0 - (C_H)_0 x]} \\ &= \frac{1}{k[(C_{OH})_0 - (C_H)_0]} \int_0^{x_1} \left(\frac{1}{1-x} - \frac{(C_H)_0}{(C_{OH})_0 - (C_H)_0 x} \right) dx \\ &= \frac{1}{k[(C_{OH})_0 - (C_H)_0]} \left[-\ln(1-x_1) + \ln \frac{(C_{OH})_0 - (C_H)_0 x_1}{(C_{OH})_0} \right] \end{aligned}$$

Simplificando,

$$\frac{(C_{OH})_0 - (C_H)_0 x_1}{(C_{OH})_0(1-x_1)} = e^{kt[(C_{OH})_0 - (C_H)_0]} = e^{120(4.76 \times 10^{-4})(10.8 - 4.0)} = 1.474$$

Calculando x_1 ,

$$x_1 = \frac{0.474(C_{OH})_0}{1.474(C_{OH})_0 - (C_H)_0} = \frac{0.474(10.8)}{1.474(10.8) - 4.0} = 0.43$$

Despreciando la reacción inversa, la conversión tiene un error de

$$[(43 - 36.5)/36.5]100 \quad \text{o } 18\%$$

Esta desviación aumentará a medida que las condiciones se aproximen al equilibrio.

(b) La expresión que ya tenemos para la velocidad neta de la reacción es

$$r = (0.257 - 0.499x + 0.0626x^2)(8 \times 10^{-2})$$

En el equilibrio, esta velocidad debe ser cero. Por tanto, la conversión de equilibrio se determina por la expresión

$$0.257 - 0.499x_e + 0.0626x_e^2 = 0$$

Resolviendo, se obtiene

$$x_e = 0.55 \quad \text{o } 55\%$$

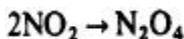
En estos ejemplos se ha supuesto que el grado de reacción que se verifica durante los **periodos** de calentamiento y enfriamiento es despreciable. Si sólo interviene

una reacción, el tiempo determinado considerando que la reacción únicamente se verifica a la temperatura de operación, tendrá un valor conservador. Sin embargo, en las reacciones de interés industrial, es más probable que se formen subproductos. Por tanto, en una operación intermitente, el rendimiento del producto deseado se reducirá durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento, siempre y cuando la reacción indeseable se vea favorecida a temperaturas inferiores a la de operación. La magnitud de este efecto dependerá del tiempo consumido en el calentamiento y enfriamiento con relación al tiempo de reacción. En casos graves el problema puede resolverse **precalentando** los reactantes separadamente antes de mezclarlos, o alimentando un reactante en forma continua a una carga fija del otro reactante (operación semicontinua, **Sec.** 4.8). El enfriamiento repentino después de la reacción puede lograrse mediante una descarga rápida de la masa (purgado) o con una inyección rápida de un enfriador (ya sea indirectamente o en contacto directo con la masa de producto).

4.2 Ecuaciones de velocidad a partir de mediciones en reactores por lotes; método de la presión total para reacciones gaseosas

Para reacciones gaseosas en las que cambia el número total de moles, la presión total también **varia**.³ Este cambio de presión está relacionado en forma exclusiva con el grado de verificación de la reacción. Por tanto, la medición de la presión total en función del tiempo constituye un método adecuado para los estudios cinéticos en reactores intermitentes de laboratorio.

Como ilustración de este método, considérese la reacción gaseosa



en un reactor por lotes a volumen constante. El balance de masa relaciona el número de moles de NO_2 y N_2O_4 . Si en condiciones iniciales, el número de moles de NO_2 es N_0 y no hay N_2O_4 presente, el número total de moles en cualquier momento es

$$N_t = N_{\text{N}_2\text{O}_4} + N_{\text{NO}_2} = N_{\text{N}_2\text{O}_4} + (N_0 - 2N_{\text{N}_2\text{O}_4}) = N_0 - N_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

Entonces, la presión total será

$$p_t = \frac{N_t R_a T}{V} = \frac{N_0}{V} R_a T - \frac{N_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} R_a T$$

Si la presión total inicial es p_0 , el número inicial de moles es

$$N_0 = p_0 \frac{V}{R_a T}$$

³ Para reacciones en las que no cambia el total de moles, la **variación** de la presión suele ser insuficiente para estudiar la cinética. Dicha **variación** se deberá solamente a los cambios en la **desviación** de la mezcla reaccionante con respecto al comportamiento ideal de los gases.

Por tanto, puede eliminarse N_0 de la ecuación para p para obtener

$$p_t = p_o - \left(\frac{N_{N_2O_4}}{V} \right) R_g T = p_o - C_{N_2O_4} R_g T$$

o

$$C_{N_2O_4} = \frac{1}{R_g T} (p_o - p_t) \quad (4-1)$$

Análogamente, podemos expresar C_{NO_2} en términos de p_0 y p_t observando que

$$N_{NO_2} = N_o - 2N_{N_2O_4}$$

o bien

$$C_{NO_2} = \frac{N_o}{V} - 2C_{N_2O_4} = \frac{p_o}{R_g T} - 2C_{N_2O_4}$$

Usando la **Ec.** (4-1) para $C_{N_2O_4}$,

$$C_{NO_2} = \frac{p_o}{R_g T} - 2(p_o - p_t) \frac{1}{R_g T} = \frac{1}{R_g T} (2p_t - p_o) \quad (4-1a)$$

Ahora podemos usar estas relaciones entre las concentraciones y la presión total para evaluar las ecuaciones de velocidad. Por ejemplo, supóngase que a la temperatura considerada, la velocidad es de segundo orden e irreversible. La **Ec.** (2-1) para la velocidad se transforma en

$$r = \frac{dC_{N_2O_4}}{dt} = k_2 (C_{NO_2}^2) \quad (4-2)$$

Esta ecuación de velocidad puede expresarse en términos de la presión total diferenciando la **Ec.** (4-1) para obtener $dC_{N_2O_4}/dt$ y sustituir C_{NO_2} en la **Ec.** (4-1a). El resultado es

$$-\frac{1}{R_g T} \frac{dp_t}{dt} = k_2 \left(\frac{2p_t - p_o}{R_g T} \right)^2$$

o

$$-\frac{dp_t}{dt} = \frac{k_2}{R_g T} (2p_t - p_o)^2 \quad (4-2a)$$

Esta ecuación de velocidad puede ensayarse con datos dep, en función de t usando el método integral o diferencial. Si se usa el **método** integral (**Sec.** 2-9), se integra la **Ec.** (4-2a), usando la condición inicial de $p_t = p_o$ cuando $t = 0$ para obtener

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2p_t - p_o} - \frac{1}{p_o} \right) = \frac{k_2}{R_g T} (t - 0)$$

o bien,

$$k_2 = \frac{R_g T}{2t} \left(\frac{1}{2p_t - p_0} - \frac{1}{p_0} \right) \quad (4-3)$$

Los datos de presión total en función del tiempo pueden usarse directamente en la **Ec. (4-3)** para evaluar k_2 y corroborar la suposición de cinética de segundo orden.

Los Probs. 4-6, 4-7 y 4-11 constituyen ilustraciones adicionales del método de presión total para estudios cinéticos.

REACTORES DE FLUJO TUBULAR (FLUJO TAPON)

Los reactores de flujo tubular se emplean como unidades de laboratorio, con el propósito de obtener una ecuación de velocidad, y para los procesos de producción, a escala comercial. De hecho, es un método común y deseable desarrollar una ecuación de velocidad utilizando los datos obtenidos en un reactor de laboratorio de la misma forma que la unidad comercial propuesta. En la **Sec. 4-3** se discute la interpretación de datos de reactores de laboratorio y en la **Sec. 4-4** se considera el problema de diseño.

4.3 La interpretación de datos de reactores de flujo tubular de laboratorio

La interpretación de datos para obtener una ecuación de velocidad requiere cálculos que son los inversos de los de **diseño**. Los dos procedimientos difieren debido a que en el laboratorio, es factible operar a temperaturas casi constantes, y posiblemente con composiciones invariables; en la unidad comercial puede ser posible aproximarse a las condiciones isotérmicas, pero en un reactor de flujo tubular es imposible que la composición sea constante. Estas diferencias simplifican el análisis de los resultados de laboratorio, tal como se ilustra en el Ej. 4-3.

El punto de partida para la evaluación de la velocidad de reacción de un reactor **de flujo** tubular es la **Ec. (3-14)** o la (3-17). Si el reactor es suficientemente **pequeño**, el cambio de composición del **fluido** a medida que recorre el volumen será poco considerable. Además, supóngase que las condiciones de transferencia de calor son **tales**, que la temperatura tampoco sufre **cambios** de consideración. Puesto que la composición y la temperatura determinan la velocidad, r también será casi constante en todo el reactor. Expresado de otra forma, se mide una **velocidad de punto**, que corresponde al promedio de composición y temperatura en el reactor. Un aparato de este tipo recibe el nombre de **reactor diferencial**. Puesto que r_i es una constante, la integración de la **Ec. (3-14)** es simple y da

$$\frac{\Delta(QC_i)}{AV} = r_i \quad (4-4)$$

donde $A V$ es el volumen del reactor diferencial. La cantidad $\Delta(QC_i)$ es la variación de la velocidad molar del componente i debida al flujo a través del reactor. Si se usa la **Ec. (3-17)**, la ecuación del reactor diferencial en términos del **reactante A** es:

$$\frac{F_A(\Delta x_A)}{\Delta V} = -r_A \quad (4-5)$$

El siguiente ejemplo ilustra cómo se calcula esta velocidad y el error que se introduce al suponer que es constante.

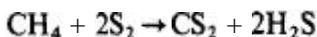
Ejemplo 43. La reacción homogénea entre vapor de azufre y metano ha sido estudiada en un pequeño reactor tubular de sílice de 35.2 cm³ de volumen. En un experimento particular, a 600°C y 1 atm de presión, la cantidad medida de disulfuro de carbono producido durante 10 min fue de 0.10 g. Suponga que todo el azufre presente corresponde a la especie molecular S₂. El vapor de azufre (considerado como S₂) fluye a razón de 0.238 moles g/h en el estado estable.

(a) ¿Cuál es la velocidad de la reacción expresada como moles gramo de disulfuro de carbono producido por hora por cm³ de volumen del reactor? (b) La velocidad a 600°C puede expresarse por la siguiente ecuación de segundo orden:

$$r = k p_{\text{CH}_4} p_{\text{S}_2}$$

en donde p = presión parcial, atm.⁵ Usando la velocidad determinada en (a) y la ecuación para la velocidad, calcule la velocidad específica de reacción en moles g/(cm³)(atm²)(h). La velocidad del flujo de metano fue de 0.119 moles g/h, teniendo el H₂S y el CS₂ una concentración de cero en los reactantes. (c) También calcule el valor de k sin hacer la suposición de que la velocidad es constante y que se pueden usar los valores promedio de las presiones parciales. Esto es, considere que el equipo va a trabajar como un reactor integral en lugar de uno diferencial. Mediante una comparación de los resultados, haga comentarios sobre la adaptabilidad del aparato como reactor diferencial.

SOLUCIÓN: Considérese la reacción



(a) La formación de disulfuro de carbono en moles gramo por hora es (peso mol del CS₂ = 76)

⁴ R. A. Fisher y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 704 (1950).

⁵ Hasta ahora, hemos expresado las ecuaciones de velocidad en términos de concentraciones. Otro procedimiento consiste en usar presiones parciales. Para gases ideales ($pV = NRT$), y la relación entre C_A y p_A es $C_A = N_A/V = p_A/R_iT$. A temperatura constante, p_A es proporcional a C_A , por lo que los dos métodos son equivalentes en cuanto a estudios cinéticos. Los valores numéricos de las dos constantes de velocidad, k_p y k_c , diferirán en cuanto a las potencias apropiadas de R_iT , por ejemplo, $(R_iT)^2$ para una reacción de segundo orden y (R_iT) para el caso de primer orden. Cuando la temperatura del reactor cambia, los dos métodos sugieren una relación diferente entre k y T . Esto se debe a que T aparece en la relación de la concentración-temperatura. Sin embargo, la importancia de la temperatura en esta relación se ve muy disminuida por el efecto exponencial de la temperatura sobre k de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, tal como se ilustró en el Cap. 2, Ej. 2-1. Por consiguiente, para propósitos prácticos, las ecuaciones de velocidad para reacciones gaseosas pueden expresarse en términos ya sea de concentraciones o de presiones parciales.

$$\Delta(QC_{CS_2}) = \frac{(0.10)60}{(76)10} = 0.0079$$

Por tanto, la velocidad de reacción de acuerdo a la **Ec. (4-4)** será

$$r_{CS_2} = 0.0079 \frac{1}{35.2} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol g/(h)(cm}^3\text{)}$$

(b) Suponiendo que a 600 °C y a 1 atm de presión los componentes se comportan como gases perfectos, las presiones parciales están relacionadas a su fracción molar por la expresión

$$P_{CH_4} = P_1 y_{CH_4} = 1 y_{CH_4}$$

donde y_{CH_4} representa la fracción molar del metano en la mezcla reaccionante. La composición promedio en el reactor será aquella correspondiente a la velocidad del disulfuro de carbono, $(0 + 0.0079)/2 = 0.0040$ moles g/h.

En este punto los flujos molares de los otros componentes serán

$$CS_2 = 0.0040 \text{ mol g/h}$$

$$S_2 = 0.238 - 2(0.0040) = 0.230$$

$$CH_4 = 0.119 - 0.0040 = 0.1150$$

$$H_2S = 2(0.0040) = 0.0079$$

$$\text{Total} = 0.357 \text{ mol g/h}$$

Las presiones parciales serán:

$$P_{CH_4} = \frac{0.1150}{0.357} = 0.322 \text{ atm}$$

$$P_{S_2} = \frac{0.230}{0.357} = 0.645 \text{ atm}$$

De la ecuación de velocidad, y usando el valor de r obtenido en (a), se llega a

$$k = \frac{r_{CS_2}}{P_{CH_4} P_{S_2}} = \frac{2.2 \times 10^{-4}}{0.322(0.645)} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ mol g/(cm}^3\text{)(atm}^2\text{)(h)}$$

(c) Si se toman en cuenta las variaciones de velocidad en el reactor, se deberá usar el balance de masa desarrollado en el Cap. 3 para reactores de flujo tubular; esto es, la **Ec.(3-18)**,

$$\frac{V}{F_{\text{CH}_4}} = \int_0^{x_1} \frac{dx}{r_{\text{CS}_2}} \quad (\text{A}) \text{ o } (3-18)^6$$

donde la conversión x está basada en el metano y F_{CH_4} es la velocidad de alimentación de éste. En un punto del reactor donde la conversión del metano sea x , el flujo molar de cada componente será

$$\begin{aligned} \text{CS}_2 &= 0.119x \\ \text{S}_2 &= 0.238(1-x) \\ \text{CH}_4 &= 0.119(1-x) \\ \text{H}_2\text{S} &= 0.238x \\ \text{Total} &= 0.357 \text{ mol g/h} \end{aligned}$$

Utilizando esta información, puede escribirse la ecuación de velocidad en términos de x :

$$r_{\text{CS}_2} = k y_{\text{CH}_4} y_{\text{S}_2} = k \frac{0.119(0.238)(1-x)^2}{0.357^2} \quad (\text{B})$$

La **Ec.** (A) puede integrarse desde la entrada hasta la salida del reactor empleando la **Ec.** (B). De esta forma,

$$\frac{V}{F_{\text{CH}_4}} = \frac{4.5}{k} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)^2} = \frac{4.5}{k} \frac{x_1}{1-x_1}$$

Calculando k ,

$$k = \frac{4.5}{V/F_{\text{CH}_4}} \frac{x_1}{1-x_1}$$

La conversión del metano a la salida del reactor, en moles de metano que ha reaccionado por mol de metano en la alimentación, es,

$$x_1 = \frac{0.0079}{0.119} = 0.0664$$

Por tanto, la velocidad específica de la reacción es

$$k = \frac{4.5}{35.2/0.119} \left(\frac{0.0664}{1-0.0664} \right) = 1.08 \times 10^{-3} \text{ mol g}/(\text{cm}^3)(\text{atm}^2)(\text{h})$$

que concuerda bien con el resultado en (b).

¶ Al expresar la velocidad en términos del producto, se elimina el signo menos de la $-r_{\text{CS}_2}$, la velocidad de formación de metano es igual a

Ec. (3-18); es de

En este ejemplo, se contaba con la forma de la ecuación de velocidad (segundo orden). Por lo general, el objetivo consiste en determinar la cinética de la reacción **a** partir de datos experimentales. Para lograr este objetivo en un reactor de flujo tubular se llevan a cabo muchas corridas similares a la considerada en el ejemplo, cada una de ellas con diferente **composición** de alimentación, pero a la misma temperatura. Entonces, se compararían varias formas de la ecuación de velocidad con las velocidades de origen experimental para establecer cual es la mejor expresión de la velocidad. Para determinar la energía de activación se procedería a otras corridas a diferentes temperaturas. El procedimiento es análogo al método de velocidad inicial que se describió en la **Sec. 2-10** para los estudios cinéticos en reactores intermitentes. En el Ej. 4-3 resulta evidente que el cambio de composición en el reactor es suficientemente **pequeño**, de manera que puede utilizarse la velocidad correspondiente a la composición promedio para evaluar la velocidad específica de la reacción. En otras palabras, el concepto de reactor diferencial es satisfactorio. Si la conversión hubiera sido considerablemente mayor que $x = 0.066$, esto último no sería verdadero. El tipo de cálculo ilustrado en la parte (c) permite evaluar el error causado por el uso de la suposición de un reactor diferencial para cualquier nivel de conversión y diferentes órdenes de reacción. La magnitud del error depende de la forma de la ecuación de velocidad. Se ha demostrado⁷ que la suposición de reactor diferencial puede usarse hasta con un 25% de conversión con no más de 5% de error para la mayoría de los tipos de cinética en condiciones isotérmicas.

Si bien el sistema de reactor diferencial descrito fue satisfactorio en el Ej. 4-3, en muchos casos se encuentran dificultades en conexión con el uso de este método. Si las **pequeñas** diferencias en concentraciones entre las corrientes de entrada y salida no pueden determinarse con exactitud, el método no es satisfactorio. También, debido al elevado calor de la reacción, o particularmente, a la alta velocidad, o bien, a una combinación de los dos, puede no ser posible operar un reactor **pequeño** en condiciones que se aproximen a una temperatura y composición constantes. Estas dificultades en obtener una operación de reactor **diferencial** algunas veces pueden contrarrestarse operando el reactor tubular con una corriente de recirculación. Con este método, que se discute en las **Secs. 4-9 y 4-10**, la conversión y el efecto térmico **por pasada** pueden ser muy bajos aun cuando sigan existiendo grandes diferencias de concentración entre las corrientes de alimentación y de descarga.

La limitación de flujo tapón no es importante en un reactor diferencial. Las desviaciones de conversiones bajas con respecto al flujo tapón no resultan en **cambios** de concentración significativos, cualquiera que sea la causa.

Cuando no pueden lograrse las condiciones de velocidad aproximadamente constante, los datos de conversión medidos representarían el valor integrado de las velocidades que existen en todas las partes del reactor. Un reactor de laboratorio que opere en esta forma se llama **reactor integral**. El problema de obtener una ecuación de velocidad es esencialmente el de **diferenciar** la conversión total medida para determinar valores de punto de la velocidad, o **integrar** una forma supuesta de la ecuación de velocidad y comparar los resultados con los datos de conversión experimentales. Para que cualquiera de estos métodos tenga probabilidades de éxito, debe **permane-**

⁷ H. A. Massaldi y J. A. Maymo, *J. Catal.* 14, 611 (1969).

Tabla 4-1 Métodos experimentales para obtener datos con sistemas de flujo tubular.

Tipo de reactor	Características	Interpretación de los datos
Diferencial	Temperatura, composición y presión constantes (es decir, velocidad constante)	Datos de velocidad obtenidos directamente. Interpretación simple
Integral (A)	Temperatura y presión casi constantes (la velocidad depende únicamente de la composición)	La interpretación de los datos integrales generalmente es satisfactoria mediante una diferenciación gráfica o el ajuste de las curvas de conversión integral
Integral (B)	Varían tanto la temperatura como la concentración en el reactor	La interpretación se complica con la variación de la temperatura. Si se conoce el efecto de la temperatura sobre la velocidad merced a mediciones independientes, la interpretación es teóricamente posible

cer constante el mayor número posible de variables. La situación ideal es aquella en la cual la única variable es la composición, es decir, cuando la temperatura y la presión son iguales en todas las partes del reactor. En esencia, este tipo de operación integral sólo se desvía un poco de la de **un reactor** diferencial. Si la temperatura y la composición cambian en forma significativa, el proceso de diferenciación de los datos experimentales para obtener una ecuación de velocidad es de exactitud dudosa y, de hecho, pocas veces tiene éxito.

En la Tabla 4-1 se resumen estas conclusiones relativas a la facilidad de interpretación de datos de laboratorio en términos de la ecuación de velocidad.

Una serie completa de datos de reactor integral **está** compuesta por mediciones de la conversión para diferentes flujos, efectuando cada corrida con relaciones de reactantes, presión y temperatura constantes (si es posible). Luego se llevan a cabo corridas adicionales investigando la conversión en función del flujo con diferentes relaciones de **reactantes**,⁸ pero a la misma temperatura y presión. Este procedimiento se continúa hasta obtener datos que cubran un amplio intervalo de relaciones de reactantes, temperaturas y presiones, que puedan usarse en el reactor comercial. Un medio útil para resumir los resultados consiste en preparar gráficas de V/F en función de la conversión a valores constantes de relación de reactantes y de p_i . Estas gráficas para representar los datos experimentales corresponden a la forma de la ecuación de **diseño** para reactores continuos [Ec. (3-18)]. La forma de estas curvas **está** determinada por la naturaleza de la velocidad y proporcionan información cualitativa relacionada con la ecuación de velocidad.

⁸El efecto de los productos intermedios o finales sobre la velocidad puede comprobarse añadiendo estos componentes a la **alimentación**. Este es un procedimiento especialmente valioso cuando se usa un reactor diferencial.

Los dos procedimientos para el tratamiento de los datos de un reactor integral son equivalentes a los métodos de integración y diferenciación que se describieron en la **Sec. 2.9** para los sistemas por lotes. En el método de integración se supone una ecuación de velocidad y después se integra la ecuación de **diseño**. Esta integración da una relación entre V/F y x que puede compararse con los datos experimentales. La etapa final consiste en seleccionar la ecuación de velocidad que mejor concuerde con las curvas x - V/F experimentales para todas las condiciones de relación de **reactantes**, temperatura y presión. El método diferencial involucra la diferenciación gráfica de las curvas V/F en función de x , obteniéndose así la velocidad de reacción como una función de la composición. Luego pueden probarse varias ecuaciones de velocidad supuestas para encontrar su concordancia con los datos de **composición-velocidad**.

Es posible que la forma más clara de explicar estos métodos de interpretación de datos de laboratorio sea considerar ejemplos específicos con algún detalle, puntualizando las características del método general y aplicable a cualquier reacción. En el Ej. 44 los métodos de integración y diferenciación se aplican a un sistema simple de una sola reacción. El Ej. 45 se basa en un sistema de una reacción más complicado, y en el Ej. 4-6 participan varias reacciones.

Ejemplo 44. Se hace un estudio cinético de la descomposición del **acetaldehído** a 518 °C y 1 atm de presión en un aparato continuo. La reacción es



El acetaldehído se hierve en un frasco y se pasa a través de un tubo de reacción que se mantiene, mediante un homo, a 518 °C. El tubo es de 3.3 cm de DI y 80 cm de largo. La velocidad de la alimentación al tubo se varía cambiando la velocidad de ebullición. En la Tabla 4-2 se muestran los análisis de dos productos obtenidos al final del tubo.

¿Cuál sería la ecuación de velocidad satisfactoria para estos datos?

SOLUCIÓN: Se probará una ecuación de segundo orden, $r = -k_2(C_A)^2$, por los métodos integral y diferencial. Para utilizar cualquiera de ellos, es necesario expresar la velocidad en términos de la conversión de acetaldehído. Esto puede lograrse aplicando balances de materiales y la ley de los gases ideales.

El flujo molar de acetaldehído que entra al tubo de reacción es F_A . En un punto donde la conversión es x será $N_A = F_A(1 - x)$. Las velocidades **molales** de los otros componentes serán

Tabla 4-2

Velocidad del flujo, g/h	130	50	21	10.8
Fración de acetaldehído que se descompone	0.05	0.13	0.24	0.35

$$\begin{aligned} \text{Metano} &= xF_A \\ \text{Monóxido de carbono} &= xF_A \\ \text{Velocidad total de flujo} &= F_A(1 + x) \end{aligned}$$

En base a la ley de los gases ideales, la concentración de acetaldehído será:

$$C_A = \frac{N_A}{Q} = \frac{1 - x}{(1 + x)(R_g T/p_i)}$$

La expresión de segundo orden para la velocidad en términos de la conversión es

$$r_A = -k_2(C_A)^2 = -\left(\frac{p_i}{R_g T}\right)^2 \left(\frac{1 - x}{1 + x}\right)^2 \quad (A)$$

Método de integración. La **Ec. (A)** puede sustituirse en la expresión de **diseño, Ec. (3-18)**, para evaluar la suposición de segundo orden.

$$\frac{V}{F_A} = \frac{1}{k_2(p_i/R_g T)^2} \int_0^{x_1} \frac{dx}{[(1 - x)/(1 + x)]^2}$$

Después de integrar, se obtiene

$$k_2 \left(\frac{p_i}{R_g T}\right)^2 \frac{V}{F_A} = \frac{4}{1 - x} + 4 \ln(1 - x) + x - 4 \quad (B)$$

que proporciona la relación requerida entre V/F_A y x , la cual debe ahora probarse con los datos experimentales. Puesto que

$$V = \pi \frac{3,3^2}{4} \times (80) = 684 \text{ cm}^3$$

los datos experimentales pueden expresarse en términos de V/F_A , como se muestra en la Tabla 4-3. La **Ec. (B)** puede utilizarse para calcular un valor de k para cada serie de x y valores de V/F_A dados en la tabla. Por ejemplo, a $x = 0.13$, sustituyendo en la **Ec. (B)**, se obtiene

$$k_2 \left[\frac{1}{0.082(518 + 273)} \right]^2 (2 \text{ l60}) = \frac{4}{1 - 0.13} + 4 \ln(1 - 0.13) + 0.13 - 4$$

$$k_2 = 0.33 \text{ L/(mol g)(s)}$$

Los valores de k_2 para la otra serie de tres valores, que se muestran en la última columna de la tabla, concuerdan razonablemente entre sí.

Antes de proceder con el método diferencial, es necesario aclarar algunos conceptos con respecto al **término V/F_A** de la **Ec. (3-18)**. Los datos **experimenta-**

Tabla 43

Conversión	Alimentación		V/F_A , (L)(s)/mol g	k_2 , L/(mol g)(s)
	g/h	moles g/s		
0.05	130	0.000825	828	0.32
0.13	50	0.000316	2160	0.33
0.24	21	0.000131	5210	0.32
0.35	10.8	0.0000680	10000	0.33

les se obtuvieron en el Ej. 4-4 en la forma normal variando la velocidad de alimentación en un mismo reactor. Con respecto a la **Ec. (3-18)**, V fue constante pero F_A vario entre corrida y corrida. En contraste, la **Ec. (3-18)** se obtuvo de la (3-17) integrando con respecto a un reactor (volumen variable) operando a una velocidad de alimentación F_A constante. Surge entonces la interrogante: ¿Se puede usar la **Ec. (3-18)** para relacionar datos obtenidos a diversos valores de F_A con V constante? Tal como se señaló en la **Sec. 3-6**, el cociente V/F_A esta relacionado con el tiempo de residencia de un elemento de fluido en el reactor. Por consiguiente, el problema es si se obtiene el mismo efecto de tiempo de residencia al variar la velocidad de alimentación que se logra al cambiar el volumen del reactor. Por ejemplo, ¿se observaría la misma variación de conversión duplicando la velocidad de alimentación que reduciendo el volumen del reactor a la mitad de su valor original? El punto clave radica en que la velocidad es diferente en los dos casos. Si un cambio de velocidad no tiene efecto sobre la conversión (para el mismo tiempo de residencia), entonces, una variación de F_A es equivalente a una variación de V . Esto es cierto para un reactor de flujo tapón debido a que es un tipo ideal donde se supone que no hay dispersión axial y no existen gradientes radiales. La velocidad afecta a la magnitud de estas desviaciones con respecto al flujo ideal. Por tanto, para reactores *ideales*, podemos escribir las Ecs. (3-17) y (3-18) en la siguiente forma:

$$d\left(\frac{V}{F_A}\right) = -\frac{dx_A}{r_A} \quad (3-17a)$$

o bien

$$\left(\frac{V}{F_A}\right) = -\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{r_A} \quad (3-18a)$$

donde los paréntesis indican que los efectos independientes de V y F_A pueden combinarse por medio de un cociente.

Método diferencial. En la Fig. 4-1 se **grafican** los datos experimentales de V/F_A en función de la conversión. De acuerdo con la **Ec. (3-17a)**, la pendiente, $dx/d(V/F_A)$, de esta curva para cualquier conversión, da la velocidad de reacción ($-r_A$) en dicho punto. Las pendientes de la curva para cada **conversión** ex-

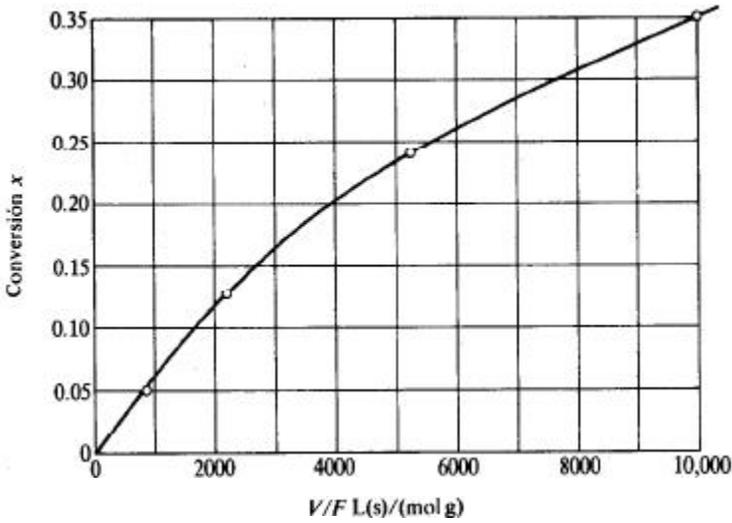


Fig. 4-1. Datos de conversión para la descomposición del acetaldehído

perimental se muestran en la segunda columna de la Tabla 4-4. Estas pendientes pueden compararse con la ecuación de velocidad supuesta, bien sea trazando una gráfica de \ln en razón de r y $\ln[(1 - x)/(1 + x)]$ de acuerdo con la Ec. (A) y observando si se obtiene o no una línea recta de pendiente igual a 2, o comparando los valores de k_2 directamente de la Ec. (A). Siguiendo este segundo procedimiento, a $x = 0.13$ se tiene

$$r = -4.9 \times 10^{-5} = -k_2 \left[\frac{1}{0.082(791)} \right]^2 \left(\frac{1 - 0.13}{1 + 0.13} \right)^2$$

$$k_2 = 0.35 \text{ L}/(\text{mol g})(\text{s})$$

Los resultados a otras conversiones se muestran en la tercera columna de la Tabla 4-4. Si bien hay alguna variación de punto a punto, no existe una tendencia significativa. Por tanto, el método diferencial también confirma la validez de la ecuación de velocidad en segundo orden. La variación se debe a errores asociados con la medida de las pendientes de la curva en la Fig. 4-1.

Tabla 4-4

Conversión	Pendiente de la Fig. (4-1), mol g/(L)(s)	k_2 L/(s)(mol g)	k_1 s ⁻¹
0.05	2×10^{-5}	0.32	0.0045
0.13	4.9×10^{-5}	0.35	0.0041
0.24	2.8×10^{-5}	0.33	0.0030
0.35	2.0×10^{-5}	0.35	0.0027

Ecuación de velocidad de primer orden. Para llevar a cabo una comparación, el **método** diferencial se aplicará a un mecanismo de primer orden. La expresión de la velocidad, reemplazando la **Ec. (A)**, será

$$r = -k_1 C_A = -k_1 \frac{p_t}{R_g T} \frac{1-x}{1+x} \quad (\text{C})$$

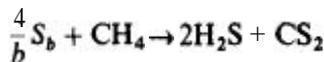
Este mecanismo puede probarse, calculando valores de k_1 a partir de las velocidades de reacción experimentales, empleando la **Ec. (C)**. Por ejemplo, para $x = 0.13$,

$$-r = \text{pendiente} = 4.9 \times 10^{-5} = k_1 \frac{1}{0.082(791)} \frac{1-0.13}{1+0.13}$$

$$k_1 = 0.0041 \text{ s}^{-1}$$

Los valores de k_1 para otras conversiones (cuarta columna Tabla **4-4**), muestran una tendencia clara hacia valores menores a altas conversiones. Esto indica que la velocidad de la reacción de primer orden no es probable.

Ejemplo 4-5. Se utiliza un reactor continuo en forma de tubo de acero inoxidable de 1 plg de **diámetro** y 6 plg de largo, empacado con sal de roca inerte, para estudiar la reacción no catalítica homogénea,



Las mediciones se efectúan a presión atmosférica en fase de vapor a 600 °C. De los datos disponibles de la velocidad de disociación de las especies de azufre es razonable suponer que las reacciones



son muy rápidas con respecto a la combinación del vapor de azufre con el metano. Por consiguiente, suponga que existe un equilibrio entre S_8 , S_6 y S_2 . El volumen vacío, medido por desplazamiento de benceno, fue de 352 cm^3 . La conversión de metano a disulfuro de carbono (x) se midió a varias velocidades de flujo variando también las relaciones iniciales de los reactantes, y los resultados se muestran en la Tabla 4-5. El símbolo (S_2) se refiere a la cantidad total de azufre presente en forma de vapor expresado como S_2 . Es decir,

$$(S_2) = N_{S_2} + 3N_{S_6} + 4N_{S_8}$$

en donde los valores de N se refieren al número de moles de cada especie de azufre.

Para este ejemplo se supone que la única especie de azufre que existe es el S_2 . Entonces, se procede a comprobar las suposiciones de ecuaciones de velocidad de primer y segundo orden con los datos experimentales.

Tabla 4-5

Corrida	Velocidad de flujo, moles g/h			Relación de reactivos, moles de (S ₂)/moles de CH ₄	Conversión de CH ₄ , x
	(CH ₄) _i	(S ₂) _i	(CS ₂) _i		
55	0.02975	0.0595	0.0079	2	0.268
58	0.0595	0.119	0.0086	2	0.144
57	0.119	0.238	0.0078	2	0.066
59	0.119	0.238	0.0072	2	0.060
56	0.238	0.476	0.0059	2	0.025
75	0.0595	0.119	0.0079	2	0.133
76	0.02975	0.0595	0.0080	2	0.269
77	0.119	0.238	0.0069	2	0.058
78	0.0893	0.0893	0.0087	1	0.0975
79	0.119	0.0595	0.0096	0.5	0.0807

SOLUCIÓN: Es conveniente transformar los datos a una conversión *x*, basada en la alimentación total. Por ejemplo, para la corrida 55,

$$F_t = 0.02975 + 0.0595 = 0.0892 \text{ mol g/h}$$

$$\frac{V}{F_t} = \frac{352}{0.0892} = 395$$

$$x_t = \frac{0.0079}{0.0892} = 0.0890$$

donde *F_t* es la velocidad molar de alimentación. La Tabla 4-6 muestra los valores correspondientes para *x_t* y *V/F_t*. Estos resultados están graficados en la Fig. 4-2. Nótese que

$$x = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles totales de alimentación}} = x_t \frac{\text{moles de CH}_4 \text{ en la alimentación}}{\text{moles totales de alimentación}} = x_t \frac{1}{1+a}$$

Tabla 4-6

Corrida	Conversión		<i>V/F_t</i> , (cm ³)(h)/mol g	$-\log [1 - (a + 1)(x_t)_i]$ 0.	$k_1 \times 10^4$	$(k_1)_i \times 10^7$
	<i>x₁</i>	(<i>x_t</i>) _i				
55	0.268	0.0890	395	0.135	7.87	338
58	0.144	0.0480	197	0.0675	7.90	335
57	0.066	0.022	986	0.0297	688	346
59	0.060	0.020	986	0.0269	629	315
56	0.025	0.00833	483	0.0110	5.14	2.51
75	0.133	0.0443	197	0.0620	7.25	362
76	0.269	0.0895	395	0.136	7.25	397
77	0.058	0.0193	986	0.0269	605	302
78	0.0975	0.0487	197	0.045	5.30	545
79	0.0807	0.0538	197	0.0368	4.31	990

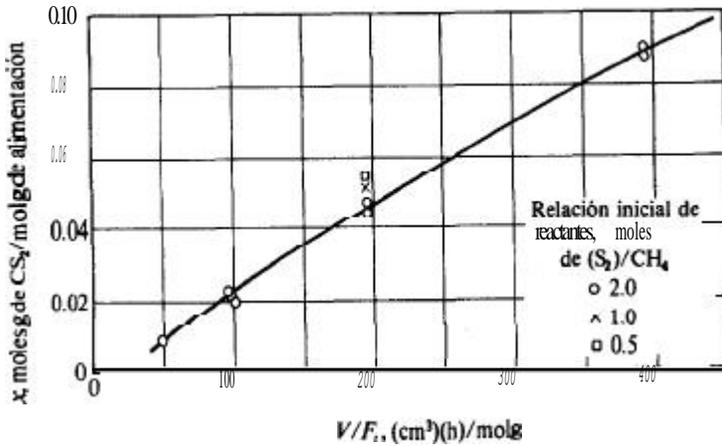


Fig. 4-2 Datos experimentales de conversión para la sulfuración del metano.

0

$$x = (a + 1)x_t$$

donde a es el número de moles de azufre en la alimentación por mol de metano.

Se pueden suponer dos mecanismos de primer orden, uno con respecto al metano y otro con respecto al vapor de azufre (S_2). Empezando con la suposición de primer orden para el metano y aplicando la **Ec.** (3-18) se tiene

$$\frac{V}{F_t} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{r} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{k_1 p_{CH_4}} = \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{k_1 y_{CH_4}} \quad (A)$$

donde r es la velocidad positiva de producción de disulfuro de carbono. Para gases ideales

$$p_{CH_4} = y_{CH_4} P_t = y_{CH_4}$$

La fracción molar del metano varía con la conversión. Por tanto, para relacionar y_{CH_4} y x_t se requiere del conocimiento del número de moles de **cada componente** presente en **función** de su conversión. Puesto que se supone que todo el azufre está presente en forma de S_2 , el número de moles de S_2 y de CH_4 son fáciles de calcular. Así, a la entrada del reactor, para una relación molar de S_2 a CH_4 de 2, que corresponde a todas las corridas excepto la 78 y la 79, la fracción molar que entra al reactor es

$$y_{CH_4} = \frac{1}{2+1} = 0.333$$

Si se toma una base de 1 mol de CH_4 , y dos moles de S_2 , en cierta parte del reactor donde la conversión es x_t , el número de moles de cada componente será

$$\begin{aligned} \text{CS}_2 &= x = 3x_t \\ \text{H}_2\text{S} &= 2x = 6x_t \\ \text{CH}_4 &= 1 - x = 1 - 3x_t \\ \text{S}_2 &= 2 - 6x_t \end{aligned}$$

$$\text{Moles totales} = 3$$

Por lo que las fracciones molares son

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{1 - 3x_t}{3} = 0.333 - x_t$$

$$y_{\text{S}_2} = \frac{2 - 6x_t}{3} = 0.667 - 2x_t$$

De una forma más general, si la relación molar inicial de azufre CH, a metano es a ,

$$\left. \begin{aligned} y_{\text{CH}_4} &= \frac{1 - (1 + a)x_t}{1 + a} = \frac{1}{1 + a} - x_t \\ y_{\text{S}_2} &= \frac{a - 2(1 + a)x_t}{1 + a} = \frac{a}{1 + a} - 2x_t \end{aligned} \right\} \quad (\text{B})$$

Usando el método integral, la Ec. (A) puede integrarse ahora con respecto a (B),

$$\begin{aligned} \frac{V}{F} &= \frac{1}{k_1} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{1/(1 + a) - x_t} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1/(1 + a) - (x_t)_1}{1/(1 + a)} \\ &= -\frac{1}{k_1} \ln [1 - (a + 1)(x_t)_1] = -\frac{1}{k_1} \ln (1 - x_t) \end{aligned} \quad (\text{C})$$

donde $(x_t)_1$ es la conversión de salida del reactor. Los datos $(x_t)_1 - V/F_1$ que se muestran en la Tabla 4-6 pueden usarse para probar la Ec. (C). En vez de trazar curvas obtenidas con la Ec. (C) y diferentes valores de k_1 , para compararlas con la curva experimental (Fig. 4-2), resulta más efectivo usar cualquiera de los dos siguientes métodos:

1. Se grafican los datos experimentales $x - V/F_1$ que se dan en la Tabla 4-6 en forma de $-\ln(1 - x_1)$ en función de V/F_1 . Este método de **graficación** debe resultar en una **línea** recta si la expresión de velocidad supuesta es correcta. La Fig. 4-3 muestra que esto no es cierto cuando la velocidad es de primer orden con respecto al metano. Con una relación constante de reactantes de $a = 20$, todos los puntos forman una línea recta, pero los datos para otras proporciones de reactantes se desvían considerablemente de la línea recta.
2. De los datos de la Tabla 4-6 se calculan los valores de k_1 requeridos por la Ec. (C) para cada una de las corridas. Si estos valores son esencialmente **constan-**

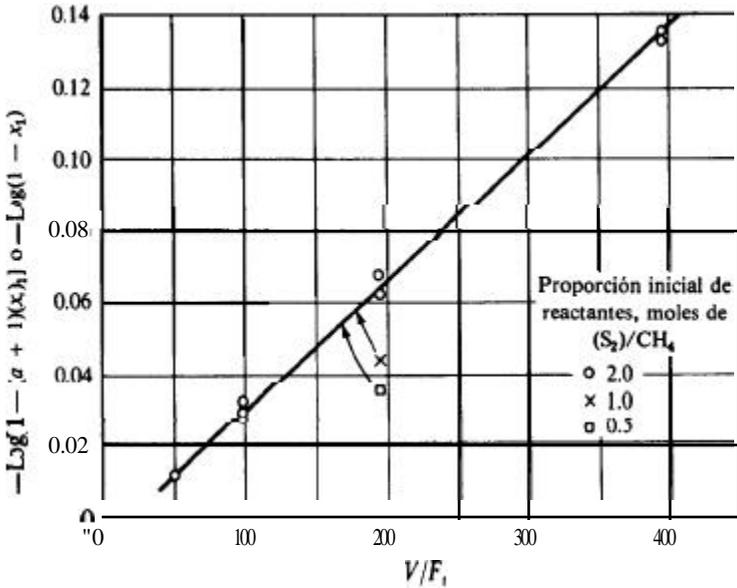


Fig. 4-3. Prueba del mecanismo de primer orden con respecto a CH₄

tes, el mecanismo supuesto concuerda con los datos. Para este caso, los valores resultantes de k_1 son los que se muestran en la sexta columna de la Tabla 4-6. Nuevamente, las corridas para diferentes proporciones de reactantes, indican que la ecuación de velocidad supuesta no concuerda con los datos.

Como se verá más adelante, la naturaleza de la ecuación de velocidad supuesta puede ser suficientemente compleja para no permitir la integración analítica de la ecuación de diseño (A). No obstante, en tales casos se puede evaluar gráficamente la integral $\int dx_i/r$ y aplicar entonces ya sea el método 1 o el 2, para determinar qué tan apropiada es la suposición. Ambos métodos son generales y, por tanto, aplicables a cualquier reacción.

La Ec. (3-18) para un mecanismo supuesto que sea de primer orden con respecto al vapor de azufre S₂, se obtiene sustituyendo el valor de y_{S_2} de la Ec. (B) por y_{CH_4} de la Ec. (A). De esta forma,

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_1} &= \int_0^{(x_i)_1} \frac{dx_i}{(k_1)_S y_{S_2}} = \frac{1}{(k_1)_S} \int_0^{(x_i)_1} \frac{dx_i}{a/(1+a) - 2x_i} \\ &= - \frac{1}{2(k_1)_S} \frac{\ln \frac{a - 2(a+1)(x_i)_1}{a}}{a} = \frac{-1}{2(k_1)_S} \ln \left(1 - \frac{2x_1}{a} \right) \end{aligned} \quad (D)$$

Para $a = 2$, la Ec. (D) se transforma en la Ec. (C) si $(k_1)_S = \frac{1}{2}k_1$. Entonces la prueba para este mecanismo es determinar si las dos corridas para $a = 1.0$ y $a = 0.5$ se encuentran en línea con los otros datos en una gráfica similar a la Fig. 4-3

o dan el mismo valor de $(k_1)_s$. Los valores de $(k_1)_s$ se muestran en la última columna de la Tabla 4-6. Es evidente que los resultados para la corrida con $a = 1.0$ y 0.5 están bastante alejados del resto de los datos. Por tanto, ningún mecanismo de primer orden es satisfactorio.

Si se prueba un mecanismo de segundo orden, suponiendo de nuevo que todos los vapores de azufre estén presentes como S_2 , la ecuación de diseño es

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_1} &= \int \frac{dx_1}{k_2 p_{CH_4} p_{S_2}} = \frac{1}{k_2} \int \frac{dx_1}{y_{CH_4} y_{S_2}} \\ &= \frac{1}{k_2} \int \frac{dx_1}{\left\{ \frac{1}{(1+a)} - x_1 \right\} \left\{ \frac{a}{(1+a)} - 2x_1 \right\}} \end{aligned}$$

Esta expresión puede simplificarse e integrarse para transformarse en⁹

$$\begin{aligned} \frac{V}{F_1} &= \frac{a+1}{k_2} \int_0^{x_1} \frac{dx}{(1-x)(a-2x)} \\ &= \frac{a+1}{a-2} \frac{1}{k_2} \left[\ln \left(1 - \frac{2}{a} x_1 \right) - \ln (1-x_1) \right] \quad (E) \\ &= \frac{3}{2k_2} \frac{x_1}{1-x_1} \quad \text{para } a = 2 \end{aligned}$$

La Fig. 4-4 muestra una gráfica de $[(a+1)/(a-2)] \times \{\ln[1-(2/a)x_1] - \ln(1-x_1)\}$ o $\frac{3}{2} x_1/(1-x_1)$ en función de V/F_1 con $a = 2$, para los datos experimentales. Es evidente que esta correlación constituye una mejoría con respecto a las anteriores, puesto que el punto para $a = 1.0$ está cerca de la línea recta. Sin embargo, el punto para $a = 0.5$ no se correlaciona satisfactoriamente. En base a esta investigación preliminar y despreciando las especies S_6 y S_8 , se concluye que una velocidad de segundo orden es más apropiada que una de primer orden.

El siguiente ejemplo se refiere a reacciones múltiples donde todas ellas excepto una son muy rápidas. En estas condiciones sólo existe una constante de velocidad; el grado de verificación de las otras reacciones está determinado por las constantes termodinámicas de equilibrio (véase la Sec. 1-4).

Ejemplo 4-6. Vuelva a analizar los datos del Ej. 4-5 tomando en cuenta la existencia de S_6 , S_8 y S_2 .

- Suponga que el S_2 es la especie de azufre en fase vapor que reacciona con el metano de acuerdo a una ecuación de velocidad de segundo orden.
- Compruebe si una ecuación de velocidad de segundo orden con S_6 o S_8 y CH_4 , sería más adecuada que la de S_2 .

SOLUCIÓN: (a) Para tomar en cuenta la presencia de las especies S_6 o S_8 , supondremos condiciones de equilibrio entre S_2 , S_6 y S_8 , usando las siguientes constantes de equilibrio a $600^\circ C$:

⁹ La Ec. (E) es indeterminada para $a = 2$. Por tanto, es necesario sustituir $a = 2$ antes de la integración y obtener la solución particular.

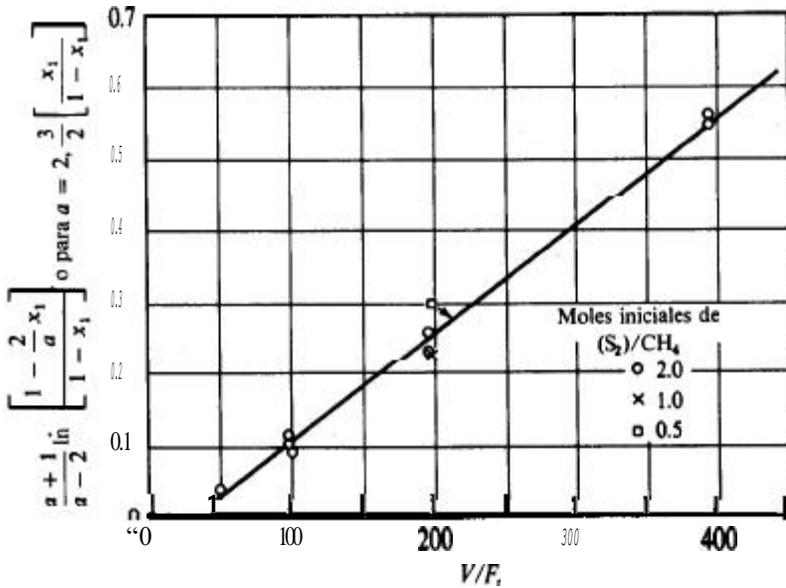
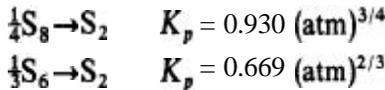


Fig. 4.4. Prueba para el mecanismo de reacción de segundo orden



Esta información, junto con la estequiometría de la reacción, puede usarse para desarrollar expresiones parecidas a las Ecs. (B) para la relación entre y_{S_2} o y_{CH_4} y la conversión. Supóngase que a la entrada del reactor hay a moles de vapor de azufre por mol de metano. Sin embargo, a son las moles totales de azufre consideradas como S_2 , no la suma de las moles de S_2, S_6 y S_8 . Si α_0, β_0 y γ_0 representan las moles de S_2, S_6 y S_8 que entran al reactor, las moles totales de azufre consideradas como S_2 serán

$$a = a_0 + 3\beta_0 + 4\gamma_0$$

En el punto del reactor donde la conversión sea x , las moles de cada componente serán

$$\begin{aligned} CS_2 &= x \\ H_2S &= 2x \\ CH_4 &= 1 - x \\ S_2 &= a \\ S_6 &= \beta \\ S_8 &= \gamma \end{aligned}$$

$$\text{Total moles} = \alpha + \beta + \gamma + 2x + 1$$

La conversión x ha sido definida en términos del metano que reacciona. También puede escribirse en términos del azufre utilizado, lográndose así una correlación entre x , α , β y γ . Si (S_2) representa las moles totales de azufre (consideradas como S_2) presentes en cualquier punto del reactor,

$$x = \frac{1}{2}[a - (S_2)]$$

pero

$$S_2 = \alpha + 3\beta + 4\gamma$$

luego,

$$x = \frac{a - \alpha - 3\beta - 4\gamma}{2} \quad (A)$$

Deben existir dos relaciones adicionales entre x , α , β y γ , debido a los equilibrios de disociación:

$$0.930 = \frac{p_{S_2}}{P} r = \frac{y_{S_2}}{y_{S_2}^{1/4}} = \frac{\alpha}{\gamma^{1/4}(\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1)^{3/4}} \quad (B)$$

$$0.669 = \frac{p_{S_2}}{p_{S_2}^{1/3}} = \frac{y_{S_2}}{y_{S_2}^{1/3}} = \frac{\alpha}{\beta^{1/3}(\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1)^{2/3}} \quad (C)$$

Las Ecs. (A) a (C) permiten la evaluación de α , β y γ a cualquier conversión y proporción de reactantes a . Luego, las fracciones molares se obtienen inmediatamente mediante las expresiones

$$y_{S_2} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1}$$

$$y_{CH_4} = \frac{1 - x}{\alpha + \beta + \gamma + 2x + 1}$$

Para ilustrar el segundo método de cálculo, considere que $a = 2$. A la entrada del reactor, $x = 0.0$ y las Ecs. (A) a (C) toman las siguientes formas

$$2 = \alpha + 3\beta + 4\gamma$$

$$\gamma^{1/4}(\alpha + \beta + \gamma + 1)^{3/4} = \frac{\alpha}{0.93}$$

$$\beta^{1/3}(\alpha + \beta + \gamma + 1)^{2/3} = \frac{\alpha}{0.669}$$

Resolviéndolas por tanteos se obtiene

$$a = 0.782 \quad y_{S_2} = \frac{0.782}{2.171} = 0.360$$

$$\beta = 0.340 \quad y_{S_6} = \frac{0.340}{2.171} = 0.156$$

$$\gamma = 0.049 \quad y_{S_8} = \frac{0.049}{2.171} = 0.023$$

$$CH_4 = 1.000 \quad y_{CH_4} = \frac{1.000}{2.171} = 0.461$$

$$\text{Total} = 2.171 \quad \sum y = 1.000$$

Las fracciones **molales** que corresponden a cualquier conversión pueden evaluarse de la misma manera. En la Fig. 4-5 se muestran los resultados de **tales** cálculos, **graficando** la composición de la mezcla reaccionante en función de x . La información sobre otros valores de α se obtiene en forma análoga.

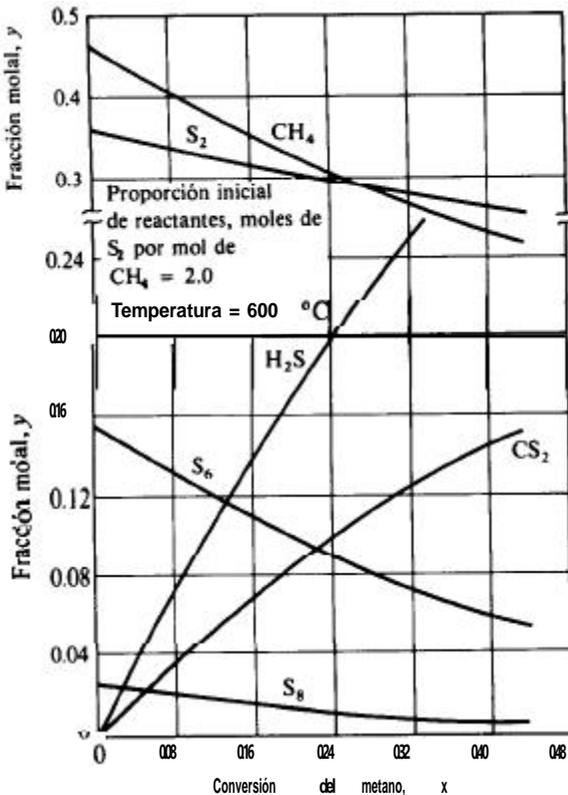


Fig.4-5 Composición de la mezcla reaccionante en función de la conversión para la sulfuración del metano.

Esto proporciona los datos necesarios para probar la expresión de velocidad de segundo orden. Sin embargo, el procedimiento de cálculo empleado en el Ej, 4-5 no es aplicable, debido a que la ecuación de **diseño**

$$\frac{V}{F_t} = \frac{1}{k_2'} \int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_2}} \tag{D}$$

no puede integrarse analíticamente. Esto conduce a dos alternativas posibles. El método integral involucra la evaluación gráfica de la integral en la **Ec. (D)** para cada punto experimental, con el valor medido para la conversión como límite superior de cada caso. Este procedimiento conduce a los valores de $\int_0^{(x_t)_1} dx_t / y_{CH_4} y_{S_2}$ para cada valor de V/F_t que se muestran en la Tabla 4-6. **Los** resultados se dan en la cuarta columna de la Tabla 4-7 y en forma gráfica en la Fig. 4-6, con V/F_t en las abscisas y $\int_0^{(x_t)_1} dx_t / y_{CH_4} y_{S_2}$ en las ordenadas. Si el mecanismo supuesto es una **interpretación** satisfactoria de los datos, la Fig. 4-6 debe resultar en una línea recta con una pendiente igual a k_2' . Esto resulta evidente cuando la **Ec. (D)** se reordena en la siguiente forma:

$$\int_0^{(x_t)_1} \frac{dx_t}{y_{CH_4} y_{S_2}} = k_2' \frac{V}{F_t}$$

La gráfica demuestra que esta condición se satisface esencialmente.

El otro enfoque, esto es, el método diferencial, considera la diferenciación **gráfica** de los datos para compararlos con la forma diferencial de la **Ec. (D)**. Si los datos se **grafican** en forma de x_t en función de V/F_t , tal como se hizo en la Fig. 4-2, la pendiente de la curva es igual a la velocidad de reacción. De esta forma, en base a la **Ec. (D)**,

Tabla 47 Prueba de los mecanismos de reacción para la **sulfuración** del metano.

Corrida	Proporción de reactivos	V/F_t	$\int_0^{(x_t)_1} dx_t / y_{CH_4} y_{S_2}$		
			$b = 2$	$b = 6$	$b = 8$
55	2	395	0.762	211	170
58	2	197	0.347	0.890	6.64
51	2	98.6	0.144	0.350	2.48
59	2	98.6	0.130	0.315	2.23
56	2	49.3	0.052	0.123	0.855
75	2	197	0.316	0.800	5.88
76	2	395	0.765	2.17	171
77	2	98.6	0.126	0.303	2.15
78	1	197	0.315	127	121
79	0.5	197	0.388	2.97	368

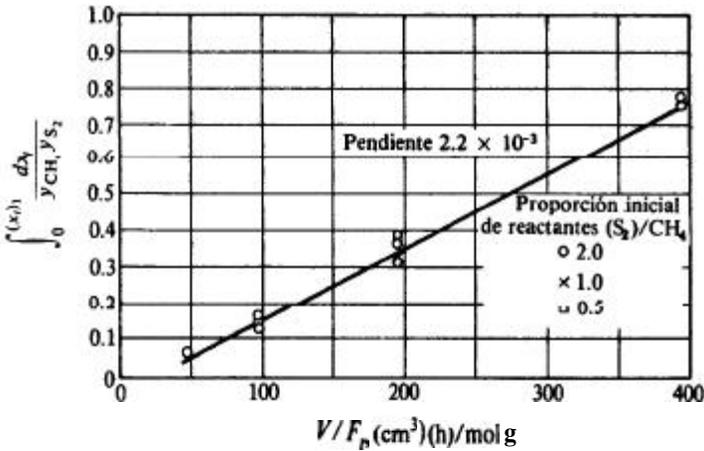


Fig. 4-6 Prueba para la ecuación de velocidad $r = k'_2 p_{CH_4} p_{S_2}$.

$$d\left(\frac{V}{F_1}\right) = \frac{dx_1}{k'_2 y_{CH_4} y_{S_2}}$$

$$\frac{dx_1}{d(V/F_1)} = \text{pendiente} = k'_2 y_{CH_4} y_{S_2}$$

Si se toma la pendiente a varios valores de conversión en base a la Fig. 4-2, y de la Fig. 4-5 se leen los valores correspondientes de y_{CH_4} y y_{S_2} , repitiendo este proceso para cada proporción de reactivos, se dispondrá de una información bastante completa relacionada con el efecto de la composición sobre la velocidad.

Entonces, puede probarse la ecuación $r = k'_2 y_{CH_4} y_{S_2}$ observando la constancia de los valores calculados para k'_2 .

(b) Los resultados de la parte (a) indican que la suposición de que el S_2 considerado como la especie gaseosa de azufre activo en un mecanismo de segundo orden, da una interpretación satisfactoria de los datos de conversión. Sin embargo, es importante conocer si se pueden obtener correlaciones igualmente buenas suponiendo que el S_6 o el S_8 son las formas reactivas. Para hacer esto, las ecuaciones de diseño, correspondientes a la Ec. (3-18), para las otras especies de azufre, se pueden escribir como sigue

$$\frac{V}{F_r} = \frac{1}{k'_6} \int_0^{(x)_1} \frac{dx_1}{y_{CH_4} y_{S_6}} \tag{E}$$

$$\frac{V}{F_r} = \frac{1}{k'_8} \int_0^{(x)_1} \frac{dx_1}{y_{CH_4} y_{S_8}} \tag{F}$$

Las Figs. 4-7 y 4-8, que muestran las integrales de (E) y (F) en función de V/F_r , se prepararon por integración gráfica, usando la Fig. 4-5 para las

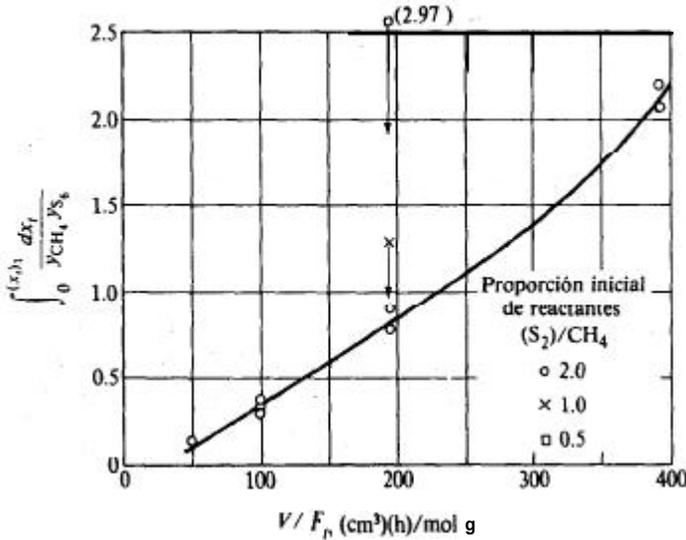


Fig. 47 Prueba de la ecuación de velocidad $r = k'_6 p_{CH_4} p_{S_2}$

relaciones de x_1 con y_{S_2} y y_{S_2} . Los valores de las integrales se dan en las dos últimas columnas de la Tabla 4-7. Vemos que, en contraste con la Fig. 4-6, basada en el S_2 , los datos no forman una línea recta como lo requieren las Ecs. (E) y (F). Además, los puntos para diversas proporciones de reactivos no concuerdan. Podemos decir que un mecanismo de segundo orden basado en el S_6 o el S_8 como la especie activa del azufre, no concuerda con los datos experimentales.

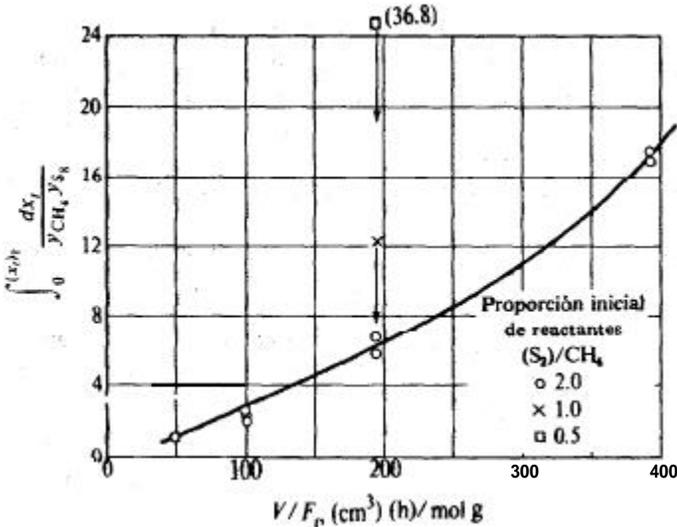


Fig. 4-8 Prueba de la ecuación de velocidad $r = k'_8 p_{CH_4} p_{S_8}$

La ecuación de velocidad de reacción preferida es

$$r = k'_2 p_{\text{CH}_4} p_{\text{S}_2}$$

De la Fig. 4-6, la pendiente de la línea recta es $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol g}/(\text{h})(\text{cm}^3)(\text{atm})^2$. Puesto que el número es igual a k'_2 , la expresión final para la velocidad de la reacción a 600°C es¹⁰

$$r = 2.2 \times 10^{-3} p_{\text{CH}_4} p_{\text{S}_2}$$

Conviene puntualizar que no es recomendable hacer una declaración firme respecto al mecanismo de la reacción a partir de una cantidad limitada de datos como de los que se dispone en el Ej. 4-6. Posiblemente es mejor considerar que la ecuación anterior es una interpretación satisfactoria de los datos cinéticos. En los Caps. 9-12 se considerarán de nuevo los problemas para interpretar los datos cinéticos de laboratorio en términos de la ecuación de velocidad, al tratar las reacciones *catalíticas*.

4-4 Procedimiento de diseño-reactores de flujo tubular

Una vez que se ha establecido una expresión satisfactoria para la velocidad de reacción, tal como se describió en los Ejs. 4-4 a 4-6, esta ecuación de r se usa en el balance de masa [Ec. (3-18)], para determinar el **tamaño** del reactor en función de la conversión y de las condiciones de operación.

Para reacciones múltiples se sigue el mismo procedimiento que para una sola reacción. Sin embargo, en estos casos, la selectividad es tan importante como la conversión. Uno de los métodos de resolución consiste en formular un balance de masa con respecto al reactor para cada reacción. La selección de la especie sobre la cual se basa el balance de masa es arbitraria, pero generalmente se selecciona un reactante o un producto limitante. Una vez que se establece el grado de verificación de la **reacción** para una especie, las cantidades de las otras especies quedan fijadas por la estequiometría de la reacción (véase la **Sec.** 2-1 donde la única variable es el grado de verificación o la conversión). Por otra parte, se pueden escribir balances de masa con respecto al reactor para cada una de las especies. Para algunos problemas (véase el Ej. 4-9), este procedimiento es más simple que el establecimiento de un balance para cada reacción.

La primera parte del Ej. 4-7 ilustra el procedimiento para una sola reacción. En la segunda parte se considera un sistema de dos reacciones.

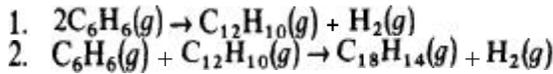
Ejemplo 4-7. En un análisis de los datos de Kasell para la deshidrogenación en fase de vapor del benceno en un reactor continuo homogéneo, Hougen y Watson¹¹ reportaron las reacciones

¹⁰ Se puede determinar una energía de activación evaluando la velocidad específica de reacción a otras temperaturas. Para este aspecto del problema véase R. A. Fisher y J. M. Smith, *Ind Eng. Chem.*, 42, 704 (1950).

¹¹ O. A. Hougen y K. M. Watson, "Chemical

Process Principles," Vol. 3, Pág. 846, John Wiley

Sons Inc., New York, 1947.



y las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r_1 = 14.96 \times 10^6 e^{-15200/T} \left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{K_1} \right) \text{ moles lb de benceno que reaccionó/(h)(pie}^3\text{)}$$

$$r_2 = 8.67 \times 10^6 e^{-15200/T} \left(p_B p_D - \frac{p_T p_H}{K_2} \right) \text{ moles lb de trifenilo o difenilo que reaccionó/(h)(pie}^3\text{)}$$

donde p_B = presión parcial del benceno, atm

p_D = presión parcial del difenilo, atm

p_T = presión parcial del trifenilo, atm

p_H = presión parcial del hidrógeno, atm

T = temperatura, K

K_1, K_2 = constantes de equilibrio para las dos reacciones en términos de presiones parciales.

Los datos sobre los que están basadas las ecuaciones de velocidad se obtuvieron a una presión total de 1 atm y a temperaturas de 1265 y 1400 °F, en un tubo de 0.5 plg y 3 pies de largo.

Se propone **diseñar** un reactor tubular que opere a una presión de 1 atm y a 1400 °F. (a) Determine la conversión total del benceno a di y trifenilo como función de la velocidad espacial. (b) Determine el volumen requerido del reactor para procesar 10 000 lb/h de benceno (la alimentación es benceno puro) en función de la conversión total. Para obtener un panorama relativamente simple del método empleado en la solución, primero resuelva el problema suponiendo que sólo tiene lugar la reacción 1, y luego proceda a la solución completa, considerando las dos reacciones consecutivas. (c) ¿Cuál es la velocidad espacial a la cual la concentración de difenilo es máxima? Suponga que el reactor operara isotérmicamente y que no hay otras reacciones importantes.

SOLUCIÓN: Puesto que el reactor es isotérmico, las constantes de equilibrio K_1 y K_2 tendrán valores fijos. Estos pueden estimarse a 1400 °F mediante las ecuaciones desarrolladas por Hougen y Watson, empleando los métodos descritos en la **Sec.** 1-4. Los resultados son

$$K_1 = 0.312$$

$$K_2 = 0.480$$

Ya que estos valores no son grandes, las reacciones inversas pueden ser importantes. A 1400 °F (1033 K) las dos velocidades, en términos de la **velocidad** de desaparición de benceno, son

velo-

$$r_1 = (14.96 \times 10^6) e^{-14.7} \left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{0.312} \right) = 6.23 \left(p_B^2 - \frac{p_D p_H}{0.312} \right) \quad (\text{A})$$

$$r_2 = (8.67 \times 10^6) e^{-14.7} \left(p_n p_n - \frac{p_T p_H}{0.480} \right) = 3.61 \left(p_B p_D - \frac{p_T p_H}{0.480} \right) \quad (\text{B})$$

Para cada reacción se puede escribir una ecuación del tipo de la Ec. (3-18).
Si los balances de masas se basan en el benceno, las dos ecuaciones son:¹²

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_1}{r_1} \quad (\text{C})$$

$$\frac{V}{F} = \int \frac{dx_2}{r_2} \quad (\text{D})$$

donde la conversión x_1 es el número de moles libra de benceno que desaparecen mediante la reacción 1, por mol libra de alimentación, y la conversión x_2 es el número de moles libra de benceno que desaparecen mediante la reacción 2, por mol libra de alimentación.

Si tomamos como base **1.0** mol de benceno que entra al reactor, las moles de cada componente con conversiones de x_1 y x_2 son:

$$H_2 = \frac{1}{2}x_1 + x_2$$

$$C_{12}H_{10} = \frac{1}{2}x_1 - x_2$$

$$C_6H_6 = 1 - x_1 - x_2$$

$$C_{18}H_{14} = x_2$$

$$\text{Moles totales} = 1.0$$

Puesto que el número de moles totales es igual a 1.0, independientemente de los valores de x_1 y x_2 , las fracciones molares también **están** dadas por estas cantidades. Si se supone que los componentes se comportan como gases ideales, las presiones parciales son

$$p_H = 1.0 \left(\frac{1}{2}x_1 + x_2 \right) = \frac{1}{2}x_1 + x_2$$

$$p_D = \frac{1}{2}x_1 - x_2$$

$$p_B = 1 - x_1 - x_2$$

$$p_T = x_2$$

Con estas relaciones es posible expresar las ecuaciones de velocidad (A) y (B) en términos de x_1 y x_2 como

¹²Puesto que la alimentación es benceno PURO, no se necesita el subíndice de = velocidad **molal** de alimentación total.

$F; F_{C_6H_6} = F$

$$r_1 = 6.23 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312} \right] \quad (E)$$

$$r_2 = 361 \left[(1 - x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 - x_2) - \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480} \right] \quad (F)$$

En principio, las Ecs. (E) y (F) pueden introducirse en las ecuaciones de **diseño** (C) y (D) para calcular las conversiones de salida x_1 y x_2 para diversos valores de V/F .

*Solución simplificada (se supone que la **reacción 2** no es importante).* Puesto que $x_2 = 0$, la **Ec.** (E) se simplifica en la siguiente forma

$$r = 6.23[(1 - x_1)^2 - 0.801(x_1)^2] \quad (G)$$

Esta expresión puede introducirse en la ecuación de **diseño** (C) para integrar directamente:

$$\begin{aligned} \frac{v}{F} &= \frac{1}{6.23} \int_0^{x_1} \frac{dx_1}{(1 - x_1)^2 - 0.801(x_1)^2} \\ &= \frac{1}{6.23} \int_0^{x_1} \frac{dx_1}{(1 - 0.105x_1)(1 - 1.895x_1)} \\ &= \frac{0.559}{6.23} \ln \frac{1 - 0.105x_1}{1 - 1.895x_1} \end{aligned} \quad (H)$$

La Tabla 48 muestra los valores de V/F correspondientes a valores sucesivos de x_1 obtenidos por **sustitución** en la **Ec.** (H). Cada valor de V/F representa la relación del volumen del reactor a la velocidad de alimentación necesaria para obtener la conversión correspondiente. La Fig. 4-9 es una gráfica de los datos de la tabla.

La conversión de equilibrio es **52.8%**, puesto que éste es el valor que corresponde a un tiempo infinito. Se podría haber obtenido el mismo resultado empleando la constante de equilibrio $k_1 = 0.312$ para calcular el rendimiento de equilibrio por medio del método descrito en la **Sec.** 1-4.

En muchos casos no se puede llevar a cabo la integración analítica de la ecuación de **diseño** [Ec. (C)]. Sin embargo, se puede hacer una integración numérica mediante diversos métodos.¹³ El método de Euler es simple pero puede conducir a grandes errores. El procedimiento de cuarto orden de Runge-Kutta reduce este margen de error **pero** requiere **cálculos más** laboriosos y complicados. Ilustraremos **ambos** métodos en este caso elemental

¹³ Para una descripción de los métodos numéricos para la resolución de ecuaciones diferenciales, véase "Applied Numerical Methods," Pág. 363, Brice Carnahan, H. A. Luther y James O. Wilkes, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969) y "Digital Computations for Chemical Engineers," Pág. 86, Leon Lapidus, McGraw-Hill Book Company, New York (1962).

Tabla 4-8

x_1 , mols lb de C_6H_6 descompuestas/mol lb de alimentación	V/F , pies ³ (h)/ (mol lb de alimentación)	Velocidad espacial h^{-1}
0.0	0.0179	∞ 21 200
0.2	0.0409	9.280
0.3	0.0725	5230
0.4	0.123	3.080
0.5	0.260	1460
0.52	0.382	990
0.528†	∞	0

† Condiciones de equilibrio.

en el que es posible comparar con la resolución analítica. En los ejemplos del resto del libro usaremos normalmente el procedimiento **más** exacto de Runge-Kutta, **refiriéndonos** a este ejemplo para las ecuaciones de trabajo. Tanto el método de Euler como el de Runge-Kutta se prestan sin problemas a la programación computarizada. Cuando ya se dispone de un programa para el procedimiento Runge-Kutta, la resolución de las ecuaciones de trabajo, que son bastante complicadas, no requiere un esfuerzo personal significativo.

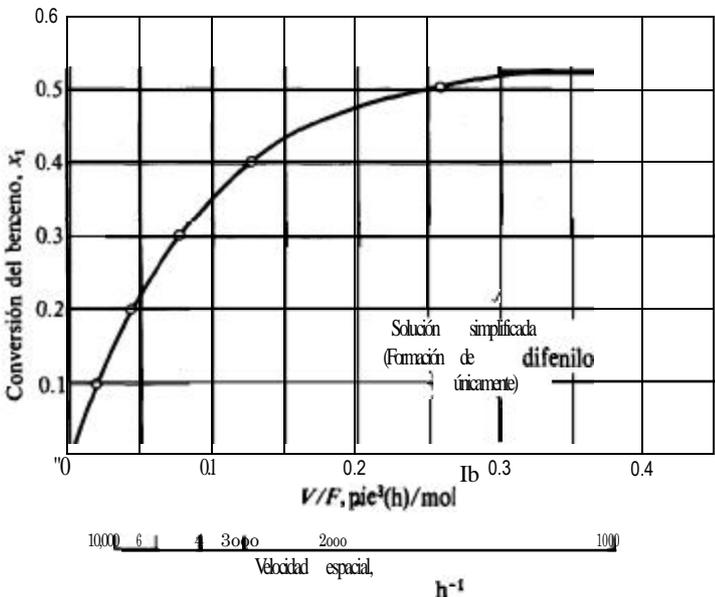


Fig. 4-9 Deshidrogenación del benceno (solución simplificada).

En el método de Euler, se supone la velocidad promedio, \bar{r} , para un incremento de la variable independiente; en nuestro ejemplo, esto es, $\Delta(V/F)$. Entonces, la Ec. (C) puede escribirse en forma de diferencia como

$$\Delta x_1 = \bar{r}_1 \Delta(V/F) \quad (I)$$

El procedimiento de **cálculo** se ilustra determinando x_1 para el primer incremento de V/F , empezando a la entrada del reactor. La velocidad a la entrada está dada por la Ec. (G), con $x_1 = 0$:

$$(r_1)_0 = 6.23(1 - 0) = 6.23 \text{ moles lb de } C_6H_6 \\ \text{convertido/(h)(pie}^3\text{)}$$

Se selecciona un incremento $\Delta(V/F) = 0.0179 \text{ pie}^3\text{/(mol lb de alimentación)(h)}$, de tal manera que corresponda al primer resultado tabulado en la Tabla 4-8. En el método *simple* de Euler, la velocidad a la entrada del incremento V/F corresponde a r_1 . Entonces, la **conversión** a la salida del incremento es, de acuerdo a la Ec. (1):

$$(x_1)_1 = (x_1)_0 + \Delta x_1 = 0 + 6.23(0.0179) = 0.111$$

La velocidad a la salida de este primer incremento es, en base a la Ec. (G),

$$(r_1)_1 = 6.23[(1 - 0.111)^2 - 0.801(0.111)^2] = 4.85$$

Se puede obtener un resultado más preciso mediante el método *modificado* de Euler. En esta modificación, el valor de r_1 se considera como el promedio aritmético de las velocidades de entrada y salida del incremento; es decir,

$$\bar{r}_1 = \frac{(r_1)_0 + (r_1)_1}{2} = \frac{6.23 + 4.85}{2} = 5.54$$

Con este valor revisado, la conversión a la salida del incremento es

$$(x_1)_1 = 0 + 5.54(0.0179) = 0.099$$

Para ilustrar el método de Runge-Kutta, efectuamos los cálculos para el mismo primer incremento. La Ec. (C) puede escribirse en forma diferencial como

$$\frac{dx_1}{d(V/F)} = r_1(x_1) \quad (J)$$

Para una variable dependiente (x_1) , las ecuaciones de trabajo son:**

$$k_0 = \Delta(V/F) r_1(x_{1n}) \quad (4-6)$$

$$k_1 = \Delta(V/F) r_1(x_{1n} + k_0/2) \quad (4-7)$$

$$k_2 = \Delta(V/F) r_1(x_{1n} + k_1/2) \quad (4-8)$$

$$k_3 = \Delta(V/F) r_1(x_{1n} + k_2) \quad (4-9)$$

donde n designa al navo incremento de V/F . El término $r_1(x_{1n} + k_0/2)$ indica que la velocidad de reacción se evalúa a una conversión de $x_1 = x_{1n} + k_0/2$. Usando estas ecuaciones, la conversión de salida del incremento $n + 1$ se obtiene a partir de la conversión de salida del incremento n por medio de la expresión

$$(x_1)_{n+1} = (x_1)_n + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \quad (4-10)$$

Empezamos los cálculos a la entrada del reactor ($n = 0$) y se selecciona $A(V/F) = 0.0179$. La velocidad a la entrada del reactor tiene un valor ya calculado de 6.23. Entonces, en base a la Ec.(4-6),

$$k_0 = 0.0179(6.23) = 0.1115$$

A partir de la Ec. (G),

$$\begin{aligned} r_1(x_{10} + k_0/2) &= r_1(0 + 0.1115/2) \\ &= 6.23[(1 - 0.0557)^{-1} - 0.801(0.0557)^2] \\ &= 5.54 \end{aligned}$$

y de la Ec.(4-7),

$$k_1 = 0.0179(5.54) = 0.099$$

Los valores determinados de k_2 y k_3 se determinan de manera similar:

$$k_2 = 0.101$$

$$k_3 = 0.100$$

Finalmente, se usa la Ec. (4-10) para determinar la conversión de salida del primer incremento. De esta forma,

$$\begin{aligned} (x_1)_1 &= (x_1)_0 + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \\ &= 0 + \frac{1}{6}(0.1115 + 0.198 + 0.202 + 0.100) \\ &= 0.101 \end{aligned}$$

Podemos ya resumir los resultados obtenidos con los diversos métodos. La integración analítica (el resultado correcto) nos dio $x_1 = 0.100$ con V/F

= 0.0179. Con el **método** simple de Euler, $x_1 = 0.11$, esto es, un error del 11%. El procedimiento modificado de Euler y el método de Runge-Kutta produjeron resultados de $x_1 = 0.099$ y 0.101, respectivamente. Estos dos resultados están dentro del límite de 1% de error.

Con cualquiera de los métodos numéricos, el siguiente paso consiste en repetir los cálculos para incrementos sucesivos de V/F hasta lograr la conversión deseada. Los errores se acumulan a medida que aumenta el número de incrementos, en especial en el caso del método simple de Euler. Además, las integraciones numéricas se toman más precisas a medida que se disminuye la magnitud del incremento.

Solución correcta (se consideran ambas reacciones). Al sustituir las ecuaciones de velocidad (E) y (F) en las formas diferenciales de los balances de masa correspondientes, Ecs. (C) y (D), se obtiene

$$\frac{dx_1}{d(V/F)} = r_1(x_1, x_2) = 6.23 \left[(1 - x_1 - x_2)^2 - \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312} \right] \quad \text{(K)}$$

$$\frac{dx_2}{d(V/F)} = r_2(x_1, x_2) = 3.61 \left[(1 - x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 - x_2) - \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.300} \right] \quad \text{(L)}$$

Estas dos ecuaciones no pueden integrarse independientemente, pues r_1 y r_2 son funciones tanto de x_1 como de x_2 . Por tanto, es adecuado proceder a una resolución numérica. Puesto que existen dos variables dependientes (x_1 y x_2), las ecuaciones de trabajo son diferentes a las usadas en la solución simplificada. Ilustraremos tanto el método modificado de Euler como el de Runge-Kutta.

Para el método modificado de Euler, las Ecs. (K) y (L) se escriben en forma diferencial como

$$\Delta x_1 = \bar{r}_1 \Delta \frac{V}{F} \quad \text{(M)}$$

$$\Delta x_2 = \bar{r}_2 \Delta \frac{V}{F} \quad \text{(N)}$$

El procedimiento se puede ilustrar calculando x_1 y x_2 para el primer incremento de $\Delta(V/F)$ empezando a la entrada del reactor. Las velocidades a la entrada están dadas por las Ecs. (E) y (F) con $x_1 = x_2 = 0$,

$$r_{1_0} = 6.23(1 - 0) = 6.23 \text{ lb moles lb de } C_6H_6 \text{ convertido/(h)(pie}^3\text{)}$$

$$r_{2_0} = 3.61(0) = 0$$

Se selecciona un incremento de $\Delta(V/F) = 0.005 \text{ pie}^3\text{/(mol lb de alimentación)(h)}$. Para iniciar los **cálculos** las velocidades iniciales se toman como los

valores promedio en este intervalo. Entonces, al final del intervalo, y de acuerdo con las Ecs. (M) y (N) las conversiones son:

$$\begin{aligned}x_{1,1} &= 0 + 0.005(6.23) = 0.03115 \\x_{2,1} &= 0 + 0.005(0) = 0\end{aligned}$$

Las velocidades al final del intervalo son, en base a las Ecs. (E) y (F),

$$\begin{aligned}r_{1,1} &= 6.23 \left[(1 - 0.03115)^2 - \frac{1}{4} \frac{0.03115^2}{0.312} \right] = 6.23(0.938) = 5.84 \\r_{2,1} &= 3.61 \left[(1 - 0.03115) \left(\frac{0.03115}{2} - 0 \right) \right] = 0.0544\end{aligned}$$

De acuerdo con el método de Euler modificado, los mejores valores de las velocidades en el primer incremento de $A \left(\frac{V}{F} \right)$ son los promedios aritméticos de las velocidades de entrada y salida del incremento. De esta forma,

$$\begin{aligned}\bar{r}_1 &= \frac{(r_1)_0 + (r_1)_1}{2} = \frac{6.23 + 5.84}{2} = 6.04 \\ \bar{r}_2 &= \frac{(r_2)_0 + (r_2)_1}{2} = \frac{0 + 0.0544}{2} = 0.0272\end{aligned}$$

Con estos valores revisados y de acuerdo a las Ecs. (M) y (N), las conversiones al final del primer incremento son:

$$\begin{aligned}x_{1,1} &= 0 + 0.005(6.04) = 0.0302 \\x_{2,1} &= 0 + 0.005(0.0272) = 0.00014\end{aligned}$$

Las ecuaciones de trabajo para el procedimiento de Runge-Kutta para dos variables independientes $[x_1 \text{ y } x_2 \text{ en las Ecs. (K) y (L)]$ son:¹⁵

$$\left. \begin{aligned}k_0 &= \Delta \left(\frac{V}{F} \right) r_1(x_{1n}, x_{2n}) \\ m_0 &= \Delta_0 \frac{V}{F} r_2(x_{1n}, x_{2n})\end{aligned} \right\} \quad (4-11)$$

$$\left. \begin{aligned}k_1 &= \Delta \left(\frac{V}{F} \right) r_1 \left(x_{1n} + \frac{k_0}{2}, x_{2n} + \frac{m_0}{2} \right) \\ m_1 &= \Delta \left(\frac{V}{F} \right) r_2 \left(x_{1n} + \frac{k_0}{2}, x_{2n} + \frac{m_0}{2} \right)\end{aligned} \right\} \quad (4-12)$$

$$\left. \begin{aligned} k_2 &= \Delta \frac{V}{0F} r_1 \left(x_{1n} + \frac{k_1}{2}, x_{2n} + \frac{m_1}{2} \right) \\ m_2 &= \Delta \frac{V}{0F} r_2 \left(x_{1n} + \frac{k_1}{2}, x_{2n} + \frac{m_1}{2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4-13)$$

$$\left. \begin{aligned} k_3 &= \Delta \left(\frac{V}{F} \right) r_1(x_{1n} + k_2, x_{2n} + m_2) \\ m_3 &= \Delta \left(\frac{V}{F} \right) r_2(x_{1n} + k_2, x_{2n} + m_2) \end{aligned} \right\} \quad (4-14)$$

Un término como $r_1(x_{1n} + k_1/2, x_{2n} + m_1/2)$ indica que la velocidad de reacción está **evaluada** para las conversiones $x_{1n} + k_1/2$ y $x_{2n} + m_1/2$ a partir de la **Ec. (E)**. Usando estas ecuaciones para los valores de k y m , x_1 y x_2 para el **incremento** $n + 1$, se obtienen de las conversiones a n a partir de las expresiones:

$$\left. \begin{aligned} x_{1n+1} &= x_{1n} + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \\ x_{2n+1} &= x_{2n} + \frac{1}{6}(m_0 + 2m_1 + 2m_2 + m_3) \end{aligned} \right\} \quad (4-15)$$

Las velocidades a la entrada del reactor son las que ya se calcularon: $r_1(x_{1n}, x_{2n}) = 6.23$ y $r_2(x_{1n}, x_{2n}) = 0$. Para el incremento $\Delta(V/F) = 0.005$ $\text{pie}^3/(\text{mol lb de alimentación})(\text{h})$, la **Ec. (4-11)** nos da

$$k_0 = 0.005(6.23) = 0.0311$$

$$m_0 = 0.005(0) = 0$$

Estos valores de k_0 y m_0 son los que se usan ahora para evaluar r_1 con $x_{1n} + k_0/2$ y $x_{2n} + m_0/2$. Entonces la **Ec. (4-12)** nos da

$$k_1 = 0.005(6.03) = 0.0302$$

$$m_1 = 0.005(0.0277) = 0.00014$$

Este procedimiento se continúa usando k_1 y m_1 para evaluar k_2 y m_2 , etc., en base a las **Ecs. (4-13)** y **(4-14)**. Los resultados son:

$$k_2 = 0.005(6.04) = 0.0302; \quad k_3 = 0.0302^{16}$$

$$m_2 = 0.005(0.02684) = 0.00013; \quad m_3 = 0.00013^{16}$$

Finalmente, se obtienen las conversiones al final del primer incremento usando $V/F = 0.005$ a partir de la **Ec. (4-15)**,

¹⁶ k_3 y m_3 son iguales a k_2 y m_2 , respectivamente, debido en este caso a que las conversiones son muy lentas. Esto no siempre es cierto en todos los casos.

$$x_{1,1} = 0 + \frac{1}{8}[0.0311 + 2(0.0302) + 2(0.0302) + 0.0302] = 0.0302$$

$$x_{2,1} = 0 + \frac{1}{8}[0 + 2(0.00014) + 2(0.00013) + 0.00013] = 0.00011$$

Estas conversiones para el primer incremento son esencialmente iguales a las obtenidas con el método de Euler modificado, que es más simple. Sin embargo, a medida que aumenta el número de incrementos, el procedimiento de Runge-Kutta suele ser más preciso.

Al repetir estos cálculos para incrementos sucesivos se obtienen los resultados desde cero hasta la conversión de equilibrio que se muestran en la Tabla 4-9 y en la Fig. 4-10. Las velocidades espaciales, (V/Q) se calculan a partir de la Ec. (3-23) y se basan en una velocidad de flujo evaluada a 60 °F y 1 atm.

- (b) El volumen del reactor necesario para procesar 10 000 lb/h de benceno puede calcularse a partir de los datos de V/F en la Tabla 4-9. Por ejemplo, para una conversión total de 41.7%, $V/F = 0.12$ y el volumen del reactor es

$$v = 0.12F = 0.12 \frac{10,000}{78} = 15.4 \text{ pies}^3$$

Si se usara un reactor tubular de 4 plg de DI, se requeriría una longitud aproximada de 175 pies. En la Fig. 4-10 se muestra también la curva completa del volumen en función de la conversión total.

En la Tabla 4-9 se muestran la conversión total de equilibrio de 49.6 + 9.1 = 58.7% y la composición de equilibrio en forma de valores de V/F en

Tabla 4-9 Valores de conversión y de V/F para la deshidrogenación del benceno.

V/F	Velocidad espacial h^{-1}	Conversión			Composición de la mezcla (molar)			
		x_1	x_2	x_3	C_6H_6	$C_{12}H_{10}$	$C_{18}H_{14}$	H_2
0	∞	0	0	0	1.000	0	0	0
0.005	75 800	0.0302	0.00011	0.030	0.970	0.0150	0.00014	0.0152
0.010	37 900	0.0586	0.00051	0.059	0.941	0.0288	0.00051	0.0298
0.020	18 950	0.110	0.0018	0.112	0.888	0.0534	0.0018	0.0571
0.040	9 500	0.197	0.0062	0.203	0.797	0.092	0.0062	0.104
0.060	6 320	0.264	0.0119	0.276	0.724	0.120	0.0119	0.143
0.080	4740	0.316	0.0180	0.334	0.666	0.140	0.0180	0.176
0.100	3790	0.356	0.0242	0.380	0.620	0.154	0.0242	0.202
0.120	3 160	0.387	0.0302	0.417	0.583	0.163	0.0302	0.224
0.140	2 710	0.411	0.0359	0.447	0.533	0.170	0.0359	0.241
0.180	2110	0.446	0.0459	0.491	0.509	0.177	0.0459	0.268
0.220	1720	0.466	0.0545	0.521	0.479	0.179	0.0545	0.289
0.260	1 460	0.478	0.0614	0.540	0.460	0.177	0.0614	0.301
0.300	1260	0.487	0.0671	0.554	0.446	0.175	0.0671	0.310
0.400	950	0.494	0.0770	0.571	0.429	0.170	0.0770	0.324
α^*	0	0.4%	0.091	0.587	0.413	0.157	0.091	0.339

* Condiciones de equilibrio.

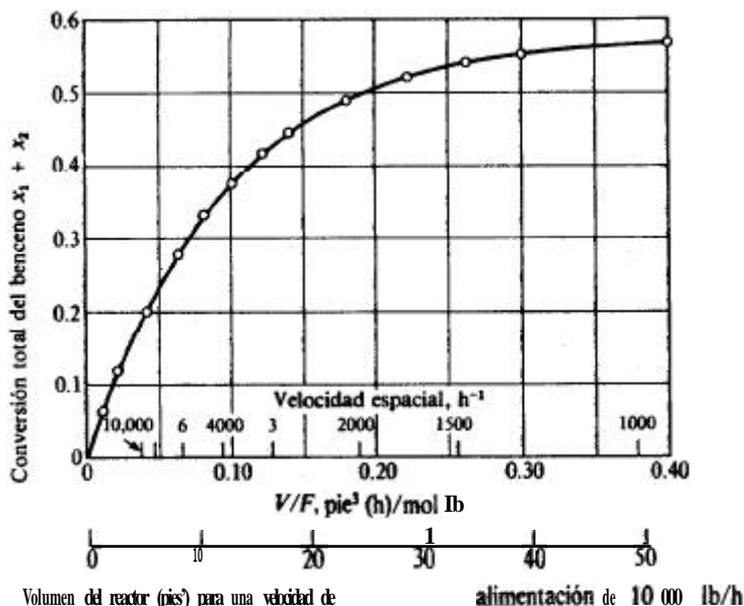


Fig. 4-10 Deshidrogenación del benceno.

el infinito. Estos resultados podrían haberse obtenido también de las Ecs. (E) y (F). De esta forma, en el equilibrio, $r_1 = r_2 = 0$, y

$$(1 - x_1 - x_2)^2 = \frac{(\frac{1}{2}x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.312}$$

$$(1 - x_1 - x_2)(\frac{1}{2}x_1 - x_2) = \frac{x_2(\frac{1}{2}x_1 + x_2)}{0.480}$$

La resolución simultánea de estas dos ecuaciones arroja valores de $x_1 = 0.4\%$ y $x_2 = 0.091$.

En la Fig. 4-11 se muestran las velocidades de cada reacción en función de V/F . En ambos casos, las velocidades tienden a cero a medida que V/F aumenta. La velocidad de la reacción 2 también tiende a cero con valores bajos de V/F , debido a que el benceno que penetra al reactor no contiene difenilo.

- (c) Las cuatro últimas columnas de la Tabla 4-9 dan la composición de la mezcla reaccionante. Con una velocidad de alimentación fija, los valores cada vez mayores de V/F corresponden a un desplazamiento a través del reactor, esto es, a un aumento del volumen de la unidad. Por tanto, estas columnas indican la forma en que varía la composición con respecto a la posición en el reactor. Nótese que la fracción molar del benceno disminuye en forma continua a medida que la mezcla reaccionante se desplaza en el reactor, mientras que el contenido de difenilo llega a un máximo a un valor de la

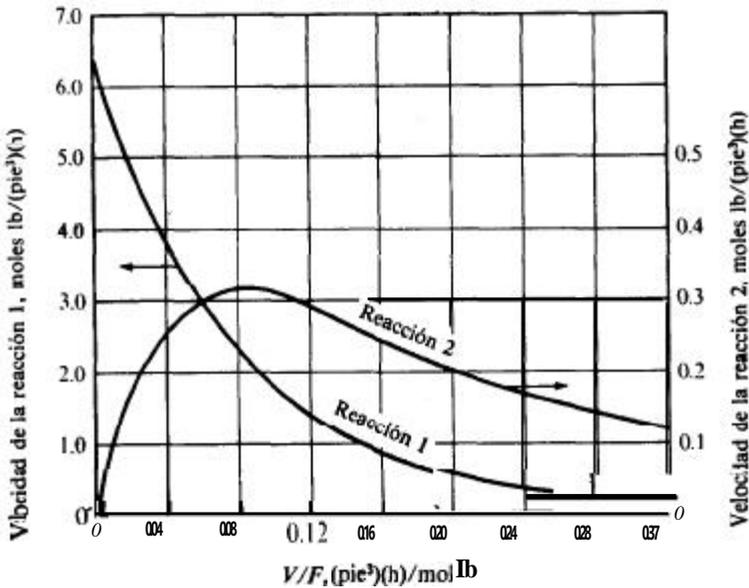


Fig. 4-11 Velocidades de reacción para la deshidrogenación del benceno.

velocidad espacial de 1720 h^{-1} , típico de la concentración de un producto intermedio en reacciones consecutivas.

El Ej. 4-7 ilustra el procedimiento de diseño para un reactor continuo homogéneo operando a temperatura y presión constantes. Cuando la presión varía y la velocidad de reacción cambia significativamente con la presión (componentes gaseosos), debe tomarse en cuenta la caída de presión en el reactor. El método para lograr esto no implica nuevos principios. En comparación con el caso del Ej. 4-7 las diferencias son como sigue:

1. Debe tomarse en cuenta el efecto de la presión sobre la velocidad de la reacción, esto es, se usarán las Ecs. (A) y (B) en lugar de (E) y (F), que están basadas en 1 atm de presión.
2. Se puede aplicar el mismo procedimiento aritmético de aproximaciones, excepto que **habrá** que calcular la presión en cualquier punto del reactor, para usar el valor apropiado en las Ecs. (A) y (B).

Las variaciones de presión se deben a fricciones, cambios de energía potencial y cambios de energía cinética en los procesos de flujo en el reactor. Por tanto, la caída de presión puede calcularse a partir de la ecuación de Bernoulli, con relaciones auxiliares adecuadas, tal como la ecuación de Fanning para la fricción; Puesto que la caída de presión es bastante pequeña para el flujo en tuberías vacías, que es el caso usual de los reactores homogéneos, el efecto de la presión puede despreciarse en algunos casos. No obstante, no siempre es posible hacerlo. Por ejemplo, el fraccionamiento térmico de hidrocarburos (cracking) se lleva a cabo haciendo pasar el fluido

por tuberías que pueden tener longitudes de cientos de pies, y en tales casos, la caída de presión puede ser del orden de 100 lb/plg^2 a una presión absoluta de $500 \text{ lb/plg}^2 \text{ abs.}$

FACTORES CONTINUOS IDEALES DE TANQUE CON AGITACION

Para la operación de estado estable de un solo reactor ideal de tanque con agitación, los balances de masas de las especies que se desarrollaron en el Cap. 3 son la Ec. (3-4) para velocidades de flujo desiguales para la alimentación y el efluente, y la Ec. (3-5) cuando dichas velocidades son iguales. Estas ecuaciones algebraicas pueden usarse para calcular la concentración de salida obtenida para un cierto volumen de reactor y una velocidad de alimentación dada de Q_0 . La velocidad de producción r_1 es constante en todo el reactor y corresponde a las concentraciones y la temperatura en el efluente. Análogamente, las concentraciones en el reactor son iguales a las del efluente.

Puesto que la temperatura debe ser igual en todas las partes de este tipo de reactor, siempre se logra una operación isotérmica cuando prevalecen las condiciones de estado estable. Sin embargo, la temperatura del reactor puede diferir de la correspondiente a la corriente de alimentación, bien sea debido al calor de la reacción o al intercambio de energía con los alrededores. Por tanto, el tratamiento que se discutirá en este capítulo estará restringido a los casos en los que la corriente de alimentación y el reactor estén a la misma temperatura. (El caso más general se considerará en el Cap. 5, junto con el comportamiento no isotérmico.) Bajo estas condiciones, Q_0 será igual a Q_1 , a menos que la densidad de la mezcla reaccionante cambie con la composición. Si se dispone de datos de densidad en función de la composición, de tal manera que se pueda calcular Q_1 a partir de Q_0 , se puede usar la Ec. (3-4), que es más general. Para velocidades de flujo iguales, la Ec. (3-5) muestra que el factor clave para determinar el funcionamiento de un reactor es el tiempo de residencia promedio V/Q_0 , en vez de V y Q por separado. En contraste con un reactor de flujo tapón, en un reactor de tanque con agitación existe una distribución de tiempos de residencia. Esta función de distribución se estudia en el Cap. 6.

En la Ec. 45 se consideran los sistemas de un solo reactor de tanque con agitación. Después se discuten los tanques con agitación en serie (Sec. 4-6), seguido de una comparación de reactores de flujo tapón y de tanque con agitación (Sec. 4-7). Finalmente, se presenta una breve descripción de la operación de estado no estable (semicontinuos) de los reactores de tanque (Sec. 4-8).

4-5 Reactores de un solo tanque con agitación

El funcionamiento de la operación de un solo reactor se ilustra con tres ejemplos consistentes en una sola operación, dos reacciones en secuencia y un sistema de polimerización de reacciones múltiples. El cálculo de las conversiones y las selectividades es más simple para un reactor de tanque con agitación que para un reactor de flujo tapón. Esto se debe a que generalmente es más fácil resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas de la forma de la Ec. (3-5) que integrar un conjunto de ecuaciones diferenciales de la forma de la Ec. (3-17).

Ejemplo 4-8. Eldridge y Piret¹⁷ han investigado la hidrólisis del anhídrido acético en reactores de tanque continuos con agitación para un volumen de 1800 cm³ a temperaturas de 15 a 40 °C. En la Tabla 4-10 se muestran sus resultados experimentales para diversas velocidades volumétricas de flujo de alimentación. Las determinaciones independientes de la velocidad de la reacción que llevaron a cabo estos investigadores, a partir de datos obtenidos en otros experimentos efectuados en reactores intermitentes, dieron como resultado las siguientes ecuaciones de primer orden para la velocidad de desaparición de anhídrido en moles g/(cm³)(min).

$$r = \begin{cases} 0.0567C & \text{a } 10^\circ\text{C} \\ 0.0806C & \text{a } 15^\circ\text{C} \\ 0.1580C & \text{a } 25^\circ\text{C} \\ 0.380C & \text{a } 40^\circ\text{C} \end{cases}$$

donde C es la concentración del anhídrido acético en moles gramo por centímetro cúbico.

Calcule el porcentaje de hidrólisis para cada corrida, y compárelo con los valores observados que se reportan en la tabla. En todos los casos, la temperatura de alimentación fue la misma que la de la mezcla reaccionante. Ya que las concentraciones son bajas, puede considerarse que la densidad de la solución es constante.

SOLUCIÓN: La reacción de hidrólisis,



podría esperarse que fuese de segundo orden. En este caso, puesto que se emplearon soluciones diluidas, la concentración del agua es esencialmente constan-

Tabla 4-10

Concentración del anhídrido a la entrada, moles/cm ³	Velocidad de Alimentación volumétrica, cm ³ /min	% de hidrólisis del anhídrido	T, °C
2.1 x 10 ⁻⁴	378	25.8	15
1.4 x 10 ⁻⁴	582	33.1	25
1.37 x 10 ⁻⁴	395	40.8	25
1.08 x 10 ⁻⁴	555	15.3	10
0.52 x 10 ⁻⁴	490	16.4	10
0.95 x 10 ⁻⁴	575	55.0	40
0.925 x 10 ⁻⁴	540	55.7	40
1.87 x 10 ⁻⁴	500	88.3	40
2.02 x 10 ⁻⁴	885	88.2	40

¹⁷J. W. Eldridge y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 290 (1950).

te, de manera que una ecuación de primer orden es satisfactoria. La **Ec. (3-5)** es aplicable, pues la mezcla reaccionante es un líquido de densidad constante.

Sustituyendo la ecuación de velocidad $r = kC$ en la **Ec. (3-5)** y resolviendo la expresión para la concentración de salida C_1 ,

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + k(V/Q)} = \frac{C_0}{1 + k\bar{\theta}}$$

La fracción de anhídrido hidrolizado, y , es igual a $(C_0 - C_1)/C_0$, de manera que

$$y = 1 - \frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + k\bar{\theta}} \quad (\text{A})$$

La **Ec. (A)** puede utilizarse para determinar el porcentaje hidrolizado (o conversión) desde $\bar{\theta}$, hasta la constante de velocidad de reacción. Esto es, para la primera serie de datos de la Tabla, a 15 °C,

$$k = 0.0806 \text{ min}^{-1} \quad \bar{\theta} = \frac{1800}{378} \text{ min}$$

$$k\bar{\theta} = 0.0806 \frac{1800}{378} = 0.384 \text{ (adimensional)}$$

Sustituyendo en la **Ec. (A)** da

$$y = 1 - \frac{1}{1 + 0.384} = 0.277 \text{ o } 27.7\%$$

Esto concuerda razonablemente bien con el valor experimental de 25.8%.

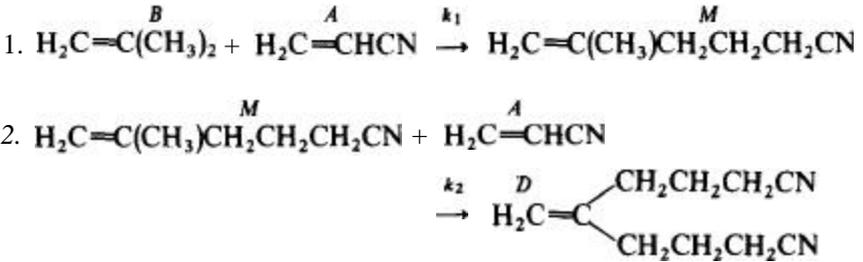
La Tabla 4-11 muestra los resultados de cálculos similares para otra serie de datos. Los valores calculados se basan en el concepto de mezclado continuo y completo y, por tanto, en la suposición de que la composición y la temperatura son constantes en toda la masa. La concordancia entre los resultados calculados y los experimentales es una medida de la validez de la suposición de mezclado completo. Pueden emplearse pruebas con agitación sucesivamente más lenta para estudiar el nivel de agitación requerido para una mezcla completa. **MacDonald y Piret¹⁸** han hecho esta clase de estudios para un sistema reaccionante de primer orden.

Ejemplo 49. A presiones elevadas, el acrilonitrilo y el isobutileno reaccionan homogéneamente para formar aminas, con las que se obtienen polímeros de propiedades muy especiales. La primera reacción produce una monoamina, que subsecuentemente reacciona con acrilonitrilo adicional para formar una diamina. Las dos reacciones son:

¹⁸ R. W. MacDonald y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 363 (1951).

Tabla 4-11

Velocidad volumétrica de alimentación, cm^3/min	% de hidrólisis	
	Experimental	calculada de la (A) Ec.
378	25.8	27.1
582	33.1	32.8
395	40.8	41.8
555	15.3	15.5
490	16.4	17.2
515	55.0	54.4
540	55.7	55.9
500	58.3	57.8
885	88.2	88.5



El producto deseado es la **diamina**. También se forman compuestos de alto peso molecular (como subproductos indeseables), probablemente por polimerización de la **diamina**. Se despreciarán estas reacciones de degradación.

Determine la conversión de acrilonitrilo (**A**) a monoamina (**M**) y a **diamina** (**D**) en función de la conversión total de acrilonitrilo (**A**). Además, calcule la conversión de isobutileno (**B**) y la selectividad total de la **diamina** a monoamina, ambas en términos de la conversión total de acrilonitrilo.

Se planea usar solo el reactor de tanque con agitación que opera **isotérmicamente**, con una composición de alimentación de 3 moles de isobutileno por mol de acrilonitrilo. Supóngase que el cociente de las constantes de velocidad de las dos reacciones es $k_1/k_2 = 2$. Suponga además que ambas reacciones son de segundo orden a **irreversibles**.

SOLUCIÓN: Puesto que sólo se dan *coeficientes* de constantes de velocidad, no es posible calcular los volúmenes de reactor para velocidades de alimentación y conversiones específicas. Sin embargo, tal como lo ilustran los reactores por lotes del Ej. 2-9, sí es posible determinar las selectividades.

Las ecuaciones de velocidad de segundo orden en términos de la *desaparición* de las especies indicadas son

$$r_A = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M = \text{velocidad de desaparición del acrilonitrilo} \quad (A)$$

$$r_B = k_1 C_A C_B \quad (\text{B})$$

$$r_M = -k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M \quad (\text{C})$$

$$r_D = -k_2 C_A C_M \quad (\text{D})$$

El subíndice e se elimina por simplicidad, pero todas las concentraciones corresponden a la corriente efluente.

Se pueden escribir ecuaciones de balance de masa del tipo de la **Ec. (3-5)** para cada una de las dos reacciones. Usando como variables el grado de verificación de la reacción ξ (véase la **Sec. 2-1**), estas dos ecuaciones pueden expresarse en términos de las dos variables. Sin embargo, resulta más simple resolver este problema escribiendo los balances de masa para las especies B, M y D, para después usar los dos cocientes de estas tres ecuaciones. Usando las ecuaciones de velocidad de (B) a (D), se aplica la **Ec. (3-5)** a las especies B, M y D y se obtiene

$$\frac{C_{Bf} - C_B}{\theta} = r_B = k_1 C_A C_B \quad (\text{E})$$

$$\frac{0 - C_M}{\theta} = r_M = -k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_M \quad (\text{F})$$

$$\frac{0 - C_D}{\theta} = r_D = -k_2 C_A C_M \quad (\text{G})$$

El cociente de las Ecs. (F) a (E) elimina θ , y proporciona una relación entre C_M y C_B :

$$C_M = \frac{k_1(C_{Bf} - C_B)}{(k_1 - k_2)C_B + k_2 C_{Bf}} C_B \quad (\text{H})$$

Dividiendo esta ecuación. entre C_{Bf} se obtiene

$$\frac{C_M}{C_{Bf}} = \frac{k_1(C_B/C_{Bf})(1 - C_B/C_{Bf})}{(k_1 - k_2)(C_B/C_{Bf}) + k_2} \quad (\text{I})$$

La conversión de isobutileno es

$$x_B = 1 - C_B/C_{Bf}$$

Por tanto, en términos de x_B , la **Ec. (I)** se transforma en

$$\frac{C_M}{C_{Bf}} = \frac{\alpha(1 - x_B)x_B}{x_B + \alpha(1 - x_B)}$$

donde $\alpha = k_1/k_2$. Deseamos conocer la conversión x_M de acrilonitrilo a monooamina. Esto es

$$x_M = \frac{C_M}{C_{A_f}} = \frac{C_M C_{B_f}}{C_{B_f} C_{A_f}}$$

De tal manera que al multiplicar (I) por (C_{B_f}/C_{A_f}) se obtiene x_M :

$$x_M = \frac{C_M}{C_{A_f}} = \frac{\alpha(1-x_B)x_B}{x_B + \alpha(1-x_B)} \left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}} \right) \quad (K)$$

Con un procedimiento similar, el cociente de las Ecs. (G) a (E) produce una relación entre C_D y C_B en términos de C_M . Usando la expresión [Ec. (H)], que ya se obtuvo para C_M en términos de C_B , podemos evaluar C_D/C_{B_f} . Esto conduce al siguiente resultado para x_D :

$$x_D = \frac{C_D}{C_{A_f}} = \frac{x_B^2}{x_B + \alpha(1-x_B)} \left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}} \right) \quad (L)$$

La conversión total de acrilonitrilo se determina escribiendo un balance total de masa para el nitrógeno, que **está** presente en los compuestos **A, M y D**. Este balance es:

$$C_{A_f} = C_A + C_M + 2C_D \quad (M)$$

Puesto que $x_A = 1 - C_A/C_{A_f}$, dividiendo la Ec. (M) entre C_{A_f} produce

$$x_A = x_M + 2x_D \quad (N)$$

Sustituyendo x_M y x_D por las Ecs. (K) y (L) se obtiene x_A en términos de x_B :

$$x_A = \left(\frac{C_{B_f}}{C_{A_f}} \right) x_B \left(1 + \frac{x_B}{x_B + \alpha(1-x_B)} \right) \quad (P)$$

Las Ecs. (K), (L) y (P) proporcionan las diversas conversiones de **acrilonitrilo** en términos de la conversión de isobutileno, x_B . Por tanto, podemos seleccionar varios valores de x_B y calcular x_M , x_D y x_A . Estas conversiones individuales pueden graficarse en función de la conversión total de acrilonitrilo, para obtener la solución adecuada. En la Fig. 4-12 se muestran los resultados para $\alpha = 2$ y $C_{B_f}/C_{A_f} = 3$.

La selectividad **total** de **diamina** a monoamina es x_D/x_M . Este cociente se muestra en la gráfica de la Fig. 4-12.

La poca conversión de isobutileno y la baja selectividad de **diamina a monoamina** sugiere **que**, para una producción eficiente, la corriente de salida tendrá que separarse, recirculando el isobutileno, el acrilonitrilo **y la monoamina** a la alimentación del reactor.

Ejemplo 4-10. Se usa un reactor continuo de tanque agitado para la polimerización homogénea del monómero **M**. La velocidad volumétrica de flujo es Q , el volumen del reactor es V y la densidad de la solución reaccionante es invariable

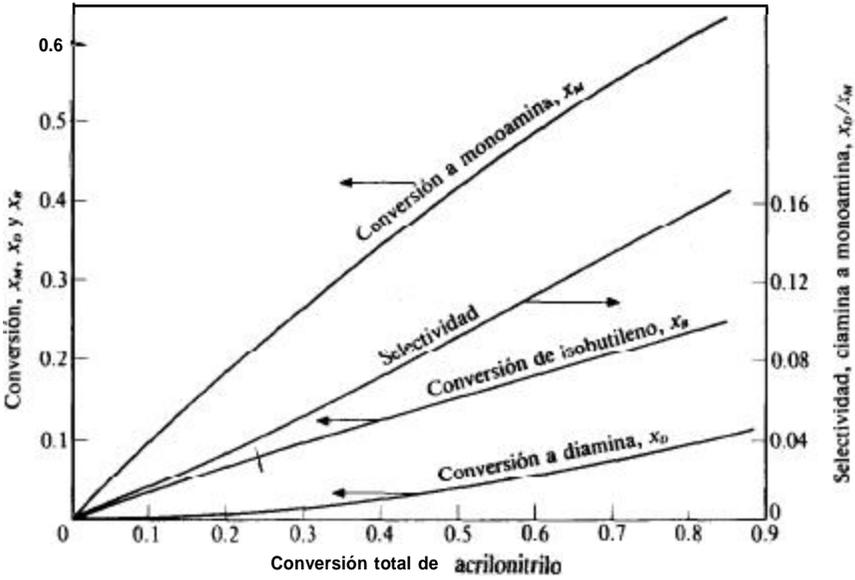


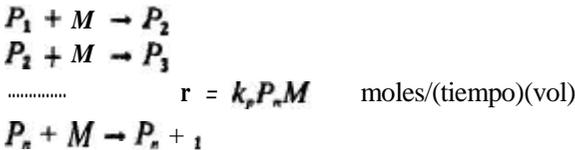
Fig. 4-12 Conversión y selectividad en un reactor de tanque con agitación.

con respecto a la composición. La concentración del monómero en la alimentación es M_0 . El producto polimerizado se forma mediante una etapa de iniciación y una serie de reacciones consecutivas de propagación. El mecanismo de reacción y las ecuaciones de velocidad pueden describirse como sigue, siendo P_1 el monómero activado y $P_2 \dots P_n$ las moléculas de polímero que contienen n unidades monómeras:

Iniciación



Propagación



Todas las etapas de propagación tienen la misma constante de velocidad de segundo orden k_p .

Suponiendo que se conocen los valores de k_i, k_p, M_0, Q y V , obtenga expresiones para (a) la conversión del monómero, (b) la concentración P_n de polímero en la corriente de producto, y (c) la fracción de peso w_n del polímero formado (ésta es una forma de la distribución de pesos moleculares del producto).

SOLUCIÓN: (a) La **Ec.** (3-5) es válida y puede aplicarse a cada polímero del producto y al monómero. Resolviendo la **Ec.** (3-5) para la velocidad (r = velocidad de desaparición del reactante, una *cantidad positiva*) y aplicándola al monómero se obtiene

$$r_m = \frac{M_0 - M}{V/Q} = \frac{M_0 - M}{\theta} \quad (\text{A})$$

El monómero se consume en la etapa de iniciación y en todas las reacciones de propagación, por lo que su velocidad de desaparición es

$$r_m = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (\text{B})$$

Combinando las Ecs. (A) y (B) se obtiene

$$\frac{M_0 - M}{\theta} = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (\text{C})$$

Escribiendo la **Ec.** (A) para P_1 , notando que 'no hay P_1 en la alimentación e insertando las expresiones de velocidad apropiadas se obtiene

$$r_1 = -k_i M + k_p P_1 M = \frac{0 - P_1}{\theta} = -\frac{P_1}{\theta}$$

Esto puede escribirse como

$$k_i M = \frac{P_1}{\theta} + k_p P_1 M \quad (\text{D})$$

o

$$P_1 = \frac{k_i M}{(1/\theta) + k_p M} \quad (\text{E})$$

Análogamente, los balances de masa para P_2 y P_n son

$$k_p M P_1 = \frac{P_2}{\theta} + k_p P_2 M \quad (\text{F})$$

$$k_p M P_{n-1} = \frac{P_n}{\theta} + k_p P_n M \quad (\text{G})$$

Despejando P_2 de la **Ec.** (F) y P_n de la **Ec.** (G) se obtiene

$$P_2 = \frac{k_p M P_1}{(1/\theta) + k_p M} \quad (\text{H})$$

$$P_n = \frac{k_p M P_{n-1}}{(1/\theta) + k_p M} \quad (\text{I})$$

Insertando la **Ec.** (E) en la **Ec.** (H) para eliminar P_1 y procediendo en forma similar para P_2, P_3, \dots, P_{n-1} , es posible eliminar todas las concentraciones intermedias:

$$P_n = \frac{k_i M^n k_p^{n-1}}{(1/\bar{\theta} + k_p M)^n} = \frac{k_i}{k_p} \frac{1}{\{1 + 1/\bar{\theta} k_p M\}^n} \quad (\text{J})$$

Totalizando todos los balances de masa para las especies individuales escritas en forma de las Ecs. (D), (F) y (G), se obtiene una relación simple entre la concentración del monómero sin reaccionar y las concentraciones de todos los polímeros formados.

$$k_i M = \frac{P_1}{\bar{\theta}} + \frac{P_2}{\bar{\theta}} + \dots = \frac{1}{\bar{\theta}} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (\text{K})$$

Combinando este resultado con la **Ec.** (C) se logra una relación entre M y M_0 ,

$$\frac{M_0 - M}{\bar{\theta}} = k_1 M + k_i k_p M^2 \bar{\theta} \quad (\text{L})$$

Puesto que la conversión del monómero es

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (\text{M})$$

La **Ec.** (L) puede escribirse como

$$x = k_i \bar{\theta} (1 - x) \{1 + k_p \bar{\theta} M_0 (1 - x)\} \quad (\text{N})$$

Esta es la respuesta de la primera parte del problema. Nótese que la conversión depende de la concentración inicial del monómero, así como de las constantes de velocidad y de $\bar{\theta}$.

(b) Conociendo x , se puede determinar M a partir de la **Ec.** (M) para después calcular P_n con la **Ec.** (J) para cualquier valor de n .

(c) La fracción de peso de P_n en el polímero formado es el peso del polímero P_n dividido entre el peso total de polímeros producidos. Esto último es igual al peso de monómero que ha reaccionado. Si W_0 es el peso molecular del monómero, la fracción de peso de P_n es

$$w_n = \frac{\dot{P}_n n W_0}{(M_0 - M) W_0} = \frac{n P_n}{M_0 - M} \quad (\text{P})$$

Sustituyendo P_n por su expresión en la **Ec.** (J), la **Ec.** (P) se transforma en

$$w_n = \frac{k_i n}{k_p (M_0 - M) \{1 + 1/\bar{\theta} k_p M\}^n} \quad (\text{Q})$$

Las Ecs. (N) y (Q) se han usado para calcular la conversión y la distribución de pesos moleculares del siguiente caso ilustrativo:

$$\begin{aligned}k_1 &= 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\k_p &= 10^2 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{s}) \\M_0 &= 1.0 \text{ moles g}/(\text{L})\end{aligned}$$

Los cálculos se efectuaron para tiempo de residencia promedio ($\bar{\theta} = V/Q$) de 3 a 1000 s. La Fig. 4-13 muestra la conversión y w_n para varios productos. En este intervalo de $\bar{\theta}$ la conversión aumenta de 3.7 a 97.3%. La fracción de peso de P_1 disminuye en forma continua con respecto al tiempo de residencia. Esto es de esperarse, pues w se refiere a la fracción de peso del producto (no al efluente total del reactor), y a valores bajos de $\bar{\theta}$, el producto será casi todo P_1 . En el otro extremo, w_{10} es bajo, pero aumenta continuamente, pues los productos más altos ($m > 10$) no se forman en cantidades significativas. Se muestran también las curvas para dos productos de peso molecular intermedio, P_2 y P_3 . Estas curvas presentan máximos a valores intermedios de $\bar{\theta}$.

Las curvas de la Fig. 4-13 ayudan a seleccionar un tamaño de reactor apropiado para obtener una determinada distribución de productos. Por ejemplo, si el objetivo es producir la mayor cantidad posible del trímero, P_3 , el volumen del reactor deberá ser tal que $\bar{\theta}$ sea aproximadamente 13 s. Este problema no incluye la destrucción del polímero activo P_n por medio de reacciones de terminación. Este caso es el más frecuente y conduce a una distribución más simétrica de los pesos moleculares. Denbigh¹⁹ ha estudiado éste y otros problemas de polimerización.

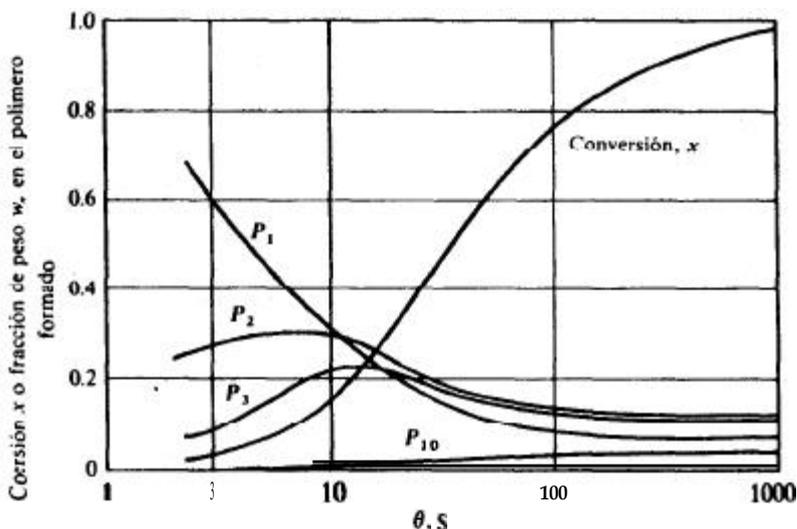


Fig. 4-13 Distribución de los productos de polimerización en un reactor de tanque con agitación.

¹⁹K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 648 (1947).

Este problema pudo resolverse utilizando símbolos debido a que se trataba de ecuaciones algebraicas, esto es, de un reactor ideal de tanque con agitación. El mismo problema en un reactor de flujo tubular requeriría la resolución de una serie de ecuaciones integrales, lo cual sólo puede hacerse con métodos numéricos.

4-6 Series de reactores de tanque con agitación

En algunos casos puede ser deseable usar una serie de reactores de tanque con agitación, donde la corriente de salida constituye la alimentación del segundo y así sucesivamente. Para una densidad constante, la concentración o conversión de salida puede resolverse por medio de la aplicación consecutiva de la **Ec. (3-5)** a cada reactor. MacDonald y Piret²⁰ han obtenido soluciones para diversas expresiones de velocidad y para sistemas de reacciones reversibles, simultáneas y consecutivas. También se han desarrollado procedimientos gráficos. En el Ej. 4-11 se ilustran los tipos de cálculos que se utilizan para el caso simple de una reacción, de primer orden.

Ejemplo 4-11. Se planea hidrolizar anhídrido acético en tres reactores de tanque con agitación operando en serie. Supóngase que cada uno tiene un volumen de 1800 cm³, que la temperatura es constante e igual a 25 °C y que la alimentación al primer reactor es constante e igual a 582 cm³/min. Calcule el porcentaje de hidrólisis que se logra en cada reactor.

SOLUCIÓN: De los resultados del Ej. 4-8, la fracción hidrolizada en la corriente de salida del primer reactor es de 0.328. Si la concentración del anhídrido que sale del primer reactor se designa por C_1 y la del segundo reactor por C_2 , la Ec. (3-5) aplicada al segundo reactor se transforma en

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + k\bar{\theta}_2}$$

o

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = (\text{fracción hidrolizada en el reactor 2}) = 1 - \frac{1}{1 + k\bar{\theta}_2}$$

Puesto que $\bar{\theta}_2 = \bar{\theta}_1$, la fracción hidrolizada en el segundo reactor, será la misma que en el primero. Por tanto, se pueden escribir las siguientes tres reacciones para cada uno de los reactores:

$$\frac{C_0 - C_1}{C_0} = 0.328 \quad \text{o} \quad C_1 = (1 - 0.328)C_0 = 0.672C_0$$

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} = 0.328 \quad \text{o} \quad C_2 = 0.672C_1 = (0.672)^2C_0$$

²⁰ R. W. MacDonald y E. L. Piret, *Chem. Eng. Progr.*, 47, 363 (1951).

$$\frac{C_2 - C_3}{C_2} = 0,328 \quad \circ \quad c_3 = 0,672C_2 = (0,672)^3 C_0$$

La ecuación para C_3 puede generalizarse en la siguiente forma

$$C_n = (0,672)^n C_0 = \left(\frac{1}{1 + k\bar{\theta}_i} \right)^n C_0$$

o

$$1 - \frac{C_n}{C_0} = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_i)^n} = \text{fracción hidrolizada en } n \text{ reactores} \quad (\text{A})$$

donde n es el número de reactores en serie, y $\bar{\theta}_i$ es el tiempo de residencia en cada etapa. Para $n = 3$, la fracción hidrolizada es $1 - 0,672^3 = 0,697$ o 69.7%.

Si se elimina la restricción de tiempos de residencia iguales en todos los reactores, la Ec. (A) del Ej. 4-11 se transforma en

$$x_n = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta}_1) \cdots (1 + k\bar{\theta}_i) \cdots (1 + k\bar{\theta}_n)} \quad (4-16)$$

donde x_n es la conversión en el efluente del reactor n y $\bar{\theta}_i = V_i/Q$ es el tiempo medio de residencia en el reactor i ésima.

Se pueden usar métodos **gráficos** para obtener la conversión de una serie de reactores que permite calcular la conversión en cada reactor. Además, no se presentan complicaciones adicionales cuando la **ecuación** de velocidad no es de primer orden. Como ilustración del procedimiento considérese una serie de tres reactores de tanque con agitación cada uno con un volumen diferente, operando tal como lo muestra la Fig. 4-14a. La densidad es constante, por lo que en estado estable, el flujo volumétrico es el mismo para los tres reactores. Se conocen la velocidad de flujo y la concentración de reactantes (Q y C_0) de la alimentación, así como los volúmenes de los reactores. Se procede entonces a construir una gráfica de r en función de la composición de los reactantes. La línea curva de la Fig. 4-14b muestra la forma en la que la velocidad varía con respecto a C de acuerdo con la ecuación de velocidad, que puede ser de cualquier orden.

La Ec. (3-5) aplicada a la primera etapa para el anhídrido acético es

$$\frac{V_1}{Q} = \bar{\theta}_1 = \frac{C_0 - C_1}{r_1}$$

donde r_1 es la velocidad de *desaparición* del anhídrido. Esta expresión puede narse en forma de una relación lineal entre r y C :

reorde-

$$r_1 = \left(\frac{Q}{V_1} \right) C_0 - \left(\frac{Q}{V_1} \right) C_1$$

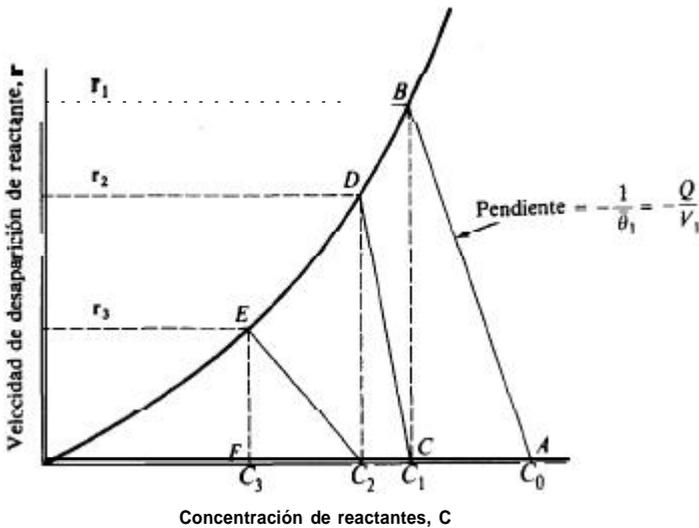
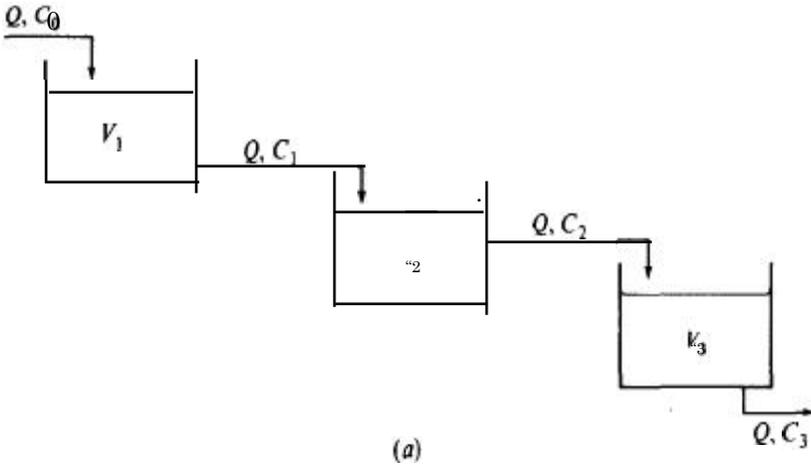


Fig. 4-14. (a) Operación estable de una serie de tres reactores de tanque con agitación. (b) Solución gráfica para una serie de tres reactores de tanque con agitación.

Para un reactor de tanque con agitación con un buen mezclado, r_1 y C_1 representan un punto en la curva de velocidad. La localización de este punto y, por consiguiente, la concentración de C_1 que sale del primer reactor, se determina con el siguiente procedimiento. Primero se localiza C_0 en un punto apropiado de las abscisas (punto A de la Fig. 4-14b). Después se traza una línea recta con una pendiente de $-Q/V_1$ a través de C_0 . La ecuación anterior muestra que la intersección de la línea recta con la curva de velocidad da el valor de C_1 . La segunda etapa se traza localizando C_1 en la abscisa (punto C), para después dibujar una línea recta desde C con una pendiente

de $-Q/V_2$. La intersección de esta línea con la curva de la reacción (punto **D**), establece la concentración **C₂** del **efluente** del segundo reactor. En la Fig. 4-146. se muestra una construcción similar para el tercer reactor, que conduce a la concentración **C₃** deseada (punto **F**) que sale del reactor.

4.7 Comparación de reactores de tanque con agitación y de flujo tubular

El reactor continuo de tanque con agitación tiene ciertas ventajas debido a la uniformidad de temperatura, presión y **composición** que se logra como resultado del mezclado. Tal como se ha mencionado, conviene recordar que es posible operar estos reactores en condiciones isotérmicas, aun cuando el calor de reacción sea alto -cosa imposible en los reactores largos de tipo tubular-. Cuando se desea operar con intervalos estrechos de temperatura, por ejemplo, para reducir al mínimo las reacciones secundarias o evitar velocidades desfavorables, la posibilidad de operar isotérmicamente a una temperatura óptima representa una ventaja importante. Los reactores de tanque con agitación, gracias a sus considerables volúmenes (y, por tanto, altos valores de **V/F**) proporcionan un tiempo de residencia largo. Esto, combinado con la naturaleza **isotérmica** del reactor, permite operar a una temperatura óptima con un tiempo de reacción largo. Para ciertos tipos de ecuaciones de velocidad, la selectividad en sistemas de reacciones múltiples puede ser mayor en los reactores de tanque que en los de flujo tubular con tiempos de residencia iguales. Para otras formas de **ecuaciones** de velocidad sucede lo contrario. Los ejemplos que se dan **más** adelante en esta sección ilustran este punto.

Para reacciones a alta presión, por lo general es necesario, debido a las consideraciones de costo, usar reactores tubulares de **diámetro pequeño** en vez de los de tanque. Para operaciones a presiones elevadas los reactores de tanque requieren de espesores de pared considerables, así como de sistemas complejos de sellado en la flecha del agitador, lo cual aumenta tanto el costo inicial como los gastos de mantenimiento. El funcionamiento de tanque con agitación puede **lograrse** con un reactor de flujo tubular que cuente con un dispositivo de recirculación, tal como se ilustra en la Fig. 1-7a. Para operaciones a alta presión, el diámetro puede reducirse al mínimo construyendo el reactor en forma de un tubo de circuito cerrado con conexiones de entrada y salida y una bomba de **recirculación** en el **circuito**.²¹

La velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de mezcla **reaccionante** es, en general, menor en los tipos convencionales de tanque que en los reactores tubulares de **diámetro pequeño**, debido principalmente a una menor relación del área superficial (disponible para la transferencia de calor), al volumen en los reactores de tanque y a los valores más bajos de los coeficientes de transferencia de calor. En ocasiones, cuando el calor de la reacción es alto, puede ser deseable, debido a esta razón, usar un reactor tubular. Por ejemplo, en el cracking térmico de los hidrocarburos, es necesario **aplicar** cantidades significativas de energía **térmica** a un nivel elevado de temperatura. Esto sería **difícil** de lograr en un reactor de gran **diámetro** a causa de la superficie externa de transferencia de calor limitada (por unidad de masa

²¹ Las ventajas prácticas de los reactores de circuito cerrado se discuten en 62, Diciembre de 1973 e **Hydrocarbon Processing**, 55, 99 (junio de 1976).

de la mezcla reaccionante) y a los bajos coeficientes de transferencia de calor del petróleo en el tanque a la pared del mismo. En los reactores tubulares (estufas de tubos) usados en la industria, el coeficiente de transferencia de calor puede aumentarse forzando el petróleo a velocidad alta a través de los tubos. También es evidente que se presentarían serias dificultades al intentar mantener una eficiente agitación en las condiciones de la reacción (800 a 1200 °F, 300 a 800 lb/plg²abs). El reactor del circuito tubular operado con velocidades de circulación elevadas, puede proporcionar un mezclado eficiente con un tubo de diámetro pequeño y altas velocidades de transferencia de calor. Introduciendo pequeñas partículas sólidas que puedan moverse libremente, se obtiene un tipo de reactor con un mezclado bastante bueno. Estos reactores de lecho fluidificado también proporcionan altos coeficientes de transferencia de calor entre el fluido y la pared.

En general, los reactores de tanque con agitación se usan primordialmente para sistemas reaccionantes en fase líquida a presiones bajas o medias. Pueden usarse cuando el calor de reacción es alto, pero sólo si el nivel de temperatura obtenido en la operación isotérmica es satisfactorio desde otros puntos de vista. En general, si las reacciones involucradas son endotérmicas y se requiere una alta temperatura, los reactores tubulares son los más indicados. Por otra parte, los reactores en forma de tanque pueden emplearse para reacciones altamente exotérmicas. Por ejemplo, la producción de la hexametilentramina mediante la reacción del amoníaco y el formaldehído (en solución acuosa) es bastante exotérmica, pero la velocidad de la reacción es rápida y es posible obtener un 100% de conversión con un intervalo de temperatura de cuando menos 80 a 100 °C. Por tanto, ajustando la velocidad de la alimentación y el volumen del reactor, es posible añadir la alimentación a 20 °C y eliminar suficiente calor para mantener la mezcla reaccionante debajo de los 100 °C.

Denbigh y cols.²² en una serie de artículos publicados, han discutido las ventajas y desventajas de los reactores continuos de tanque con agitación, especialmente comparándolos con los reactores de tanque operados por lotes. En otra publicación, Stead, Page y Denbigh²³ describen técnicas experimentales para la evaluación de ecuaciones de velocidad con datos de tanques con agitación. Rase²⁴ discute los aspectos prácticos y técnicos de los reactores de flujo tapón y de tanque con agitación.

En los equipos con tanque de agitación, la reacción se verifica a una velocidad determinada por la composición de la corriente de salida del reactor. Puesto que la velocidad casi siempre disminuye con el grado de conversión, el reactor de tanque opera a su punto más bajo en el intervalo entre la alta velocidad que corresponde a la composición de la alimentación al reactor y la baja velocidad de la composición de salida. En el tipo tubular se utiliza al máximo la ventaja de las altas velocidades que corresponden a las bajas conversiones de la primera parte del reactor. Esto significa que el reactor de tanque debe tener un volumen mayor para una velocidad determinada de flujo de alimentación (es decir, un valor de V/F más elevado). Claro está que este razonamiento no toma en cuenta los efectos de las reacciones secundarias o

²² K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 352 (1944), 43, 648 (1947), K. G. Denbigh, M. Hicks y F. M. Page, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 479 (1940).

²³ B. Stead, F. M. Page y K. G. Denbigh, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 263 (1947).

²⁴ H. F. Rase, "Chemical Reactor Design for Process Plants", Cap. 6, John Wiley & Sons, New York, 1977.

las variaciones de temperatura; estos factores pueden contrarrestar esta desventaja del reactor de tanque, tal como se ilustra en el Ej. 5-3. Además, el volumen total requerido en un reactor continuo de tanque puede reducirse empleando varias unidades **pequeñas** en serie. La relación entre los volúmenes requeridos para los reactores de tanque con agitación y los de flujo tubular puede ilustrarse considerando una reacción de primer orden a volumen constante. La **Ec. (3-5)** es aplicable al reactor de tanque con agitación para obtener

$$\frac{V_s}{Q} = \frac{C_0 - C}{r} = \frac{C_0 - C}{kC}$$

Donde C se refiere a la concentración del reactante y r es su velocidad de **desaparición**. En términos de la conversión de reactantes.

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{k(V_s/Q)}{1 + k(V_s/Q)} \tag{4-17}$$

Para el caso de flujo tubular se puede usar la **Ec. (3-18)**:

$$\frac{V_p}{Q} = C_0 \int \frac{dx}{r} = C_0 \int_0^x \frac{dx}{kC_0(1-x)} = \frac{-1}{k} \ln(1-x)$$

o

$$x = 1 - e^{-k(V_p/Q)} \tag{4-18}$$

En la Fig. 4-15 se muestran las **gráficas** de las Ecs. (4-17) y (4-18) en forma de curvas de la conversión en función de $k(V/Q)$. Para velocidades de flujo iguales, $k(V/Q)$ es proporcional al volumen. Es evidente que para cualquier conversión, el

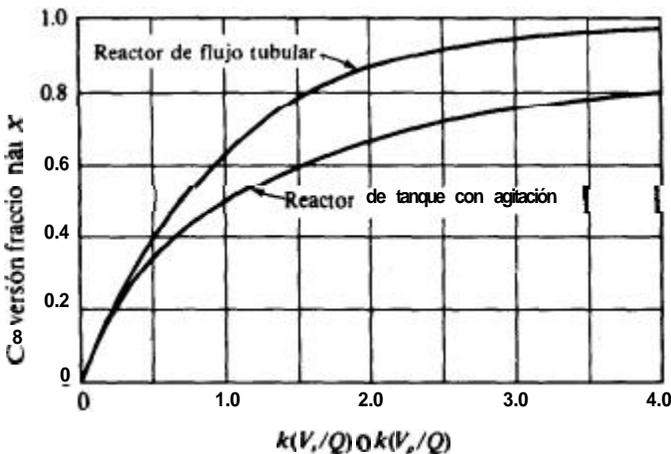


Fig. 4-15. Conversión en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular (flujo tapón)

volumen requerido es mayor para el reactor de tanque, y que la diferencia aumenta con el tiempo de residencia. Se puede obtener una medida directa de la relación entre el volumen V_s del reactor de tanque con agitación y el volumen V_p del de flujo tubular (flujo tapón) a un mismo nivel de conversión, estableciendo una igualdad entre las Ecs. (4-17) y (4-18):

$$\frac{k(V_s/Q)}{1 + k(V_s/Q)} = 1 - e^{-k(V_p/Q)}$$

Si α es la relación de volúmenes, $\alpha = V_s/V_p$, por lo que la ecuación anterior puede escribirse en términos de V_p y α .

$$\frac{\alpha k(V_p/Q)}{1 + \alpha k(V_p/Q)} = 1 - e^{-k(V_p/Q)} \quad (4-19)$$

Si ahora se sustituye $k(V_p/Q)$ de la Ec. (4-19) por la función de x en la Ec. (4-18) y se calcula α , se obtiene la relación de volúmenes en función de la conversión,

$$\alpha = \frac{x}{(x-1) \ln(1-x)} \quad (4-20)$$

En la Fig. 4-16, que corresponde a la gráfica de esta ecuación, se ve que a concentraciones bajas poco es lo que se gana al emplear un reactor de flujo tubular, pero a conversiones de 70% o más, la unidad de tanque con agitación requiere un volumen de **más del doble**.²⁵

La selectividad también puede ser diferente para los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Se ha **demostrado**²⁶ que, dependiendo de la cinética y de la naturaleza de las reacciones múltiples, la selectividad **obtenida** en un reactor de tanque con agitación puede ser inferior, igual o superior a la de un reactor de flujo tubular. En la Tabla 4-12 se dan ejemplos de sistemas reaccionantes para cada uno de estos casos. Se supone que el orden de la ecuación de velocidad concuerda con la estequiometría de cada reacción. Puesto que el reactor de tanque con agitación corresponde a un mezclado completo y el de flujo tubular a un mezclado axial, la tabla muestra el efecto del mezclado sobre la selectividad. El siguiente ejemplo ilustra el método para establecer las conclusiones que se dan en la Tabla 4-12.

Ejemplo 412. Desarrolle las ecuaciones de la selectividad del producto B con respecto a D para el sistema reaccionante 1 de la Tabla 4-12, en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Suponga condiciones isotérmicas y densidad constante. En la alimentación, $A = A_0$ y $B = D = 0$.

SOLUCIÓN: La secuencia de reacción es

²⁵ Para analizar el volumen del reactor y la conversión para otras formas de ecuaciones de velocidad y otros tipos de reactores, **consultese** Wiggas y Shah, *Hydrocarbon Processing*, 55 (abril de 1976).

²⁶ T. E. Corrigan, G. A. Lessells y M. J. Dean, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 62 (1968).

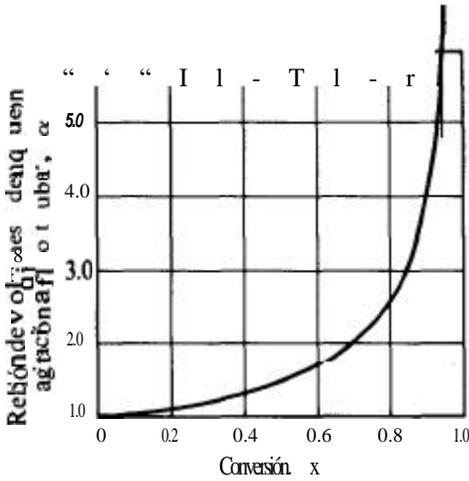
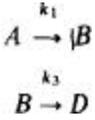


Fig. 4-16 **Relación** de los volúmenes requeridos para los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular (flujo tapón).



En la **Sec. 2-11** se analizó este sistema para un reactor por lotes a volumen constante. Puesto que el reactor de flujo tubular tendrá el mismo funcionamiento (véase la **Sec. 3-4**), los resultados de la **Sec. 2-11** pueden aplicarse a este caso **reem-**

Tabla 4-12 Efecto del mezclado sobre la selectividad para varios tipos de sistemas **reaccionan-**
tes.

Sistema reaccionante	Tipo de reacciones	Selectividad total*
1. $A \xrightarrow{\quad} B$ $B \rightarrow D$	Consecutivas (primer orden)	$S_2 < S_p$ (selectividad de B con respecto a D)
2. $A + B \rightarrow R$ $A + R \rightarrow S$	Consecutivas (segundo orden)	$S_2 < S_p$ (selectividad de R con respecto a S)
3. $A \xrightarrow{\quad} B$ $A \rightarrow C$	Paralelas (iguales, primer orden)	$S_2 = S_1$ (selectividad de B con respecto a C)
4. $A + B \rightarrow C$ $A + B \rightarrow D$	Paralelas (iguales, segundo orden)	$S_2 = S_1$ (selectividad de C con respecto a D)
4. $A + B \rightarrow C$ $2A \rightarrow D$	Paralelas (orden desigual con respecto a A)	$S_2 > S_p$ (selectividad de C con respecto a D)

* Tal como se definió en el Cap. 2, la selectividad es la relación del rendimiento de un producto al de otro.

plazando t por el tiempo de residencia V/Q . Por tanto, la selectividad total para un reactor de *flujo tubular* esta dada por la relación de las Ecs. (2-89) y (2-90). Puesto que $A/A_0 = 1 - x_1$, esta relación es

$$S_p = \frac{x_B}{x_D} = \frac{[k_1/(k_1 - k_3)][(1 - x_1)^{k_3/k_1} - (1 - x_1)]}{[k_1/(k_1 - k_3)][1 - (1 - x_1)^{k_3/k_1}] - [k_3/(k_1 - k_3)]x_1} \quad (\text{A})$$

Para el caso de *tanque con agitación*, la Ec. (3-5) puede escribirse para los componentes A, B y D como sigue:²⁷

$$\bar{\theta} = \frac{V}{-Q} = \frac{A_0 - A}{k_1 A} \quad \text{o} \quad A = \frac{A_0}{1 + k_1 \bar{\theta}} \quad (\text{B})$$

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{O - B}{k_3 B - k_1 A} \quad \text{o} \quad B = \frac{k_1 \bar{\theta} A}{1 + k_3 \bar{\theta}} \quad (\text{C})$$

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{0 - D}{-k_3 B} \quad \text{o} \quad D = k_3 \bar{\theta} B \quad (\text{D})$$

De las Ecs. (B) y (C),

$$\frac{B}{A_0} = x_B = \frac{k_1 \bar{\theta}}{(1 + k_1 \bar{\theta})(1 + k_3 \bar{\theta})} \quad (\text{E})$$

Usando este resultado en la Ec. (D) se obtiene

$$\frac{D}{A_0} = x_D = \frac{k_1 \bar{\theta} k_3 \bar{\theta}}{(1 + k_1 \bar{\theta})(1 + k_3 \bar{\theta})} \quad (\text{F})$$

Por lo que la selectividad S_s en el reactor de tanque con agitación será

$$S_s = \frac{x_B}{x_D} = \frac{1}{k_3 \bar{\theta}} \quad (\text{G})$$

Este resultado puede expresarse en términos de la conversión total de A, observando que la Ec. (B) indica que

$$k_1 \bar{\theta} = \frac{A_0}{A} - 1 = \frac{x_1}{1 - x_1}$$

Usando este resultado en la Ec. (G) para eliminar $\bar{\theta}$ se obtiene

$$S_s = \frac{k_1}{k_3} \frac{1 - x_1}{x_1} \quad (\text{H})$$

²⁷ Por otra parte, se podrían escribir ecuaciones de balance de masas para cada reacción y componente específico y usar un balance total de masa para obtener las tres ecuaciones requeridas (véanse los

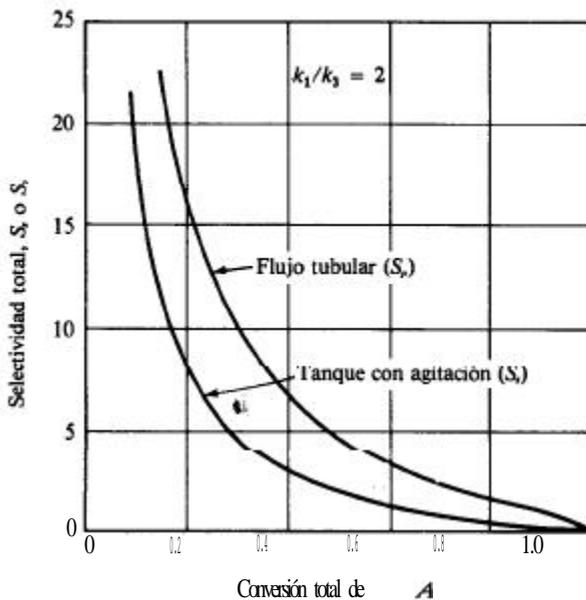


Fig. 4-17 Selectividad para reacciones consecutivas en reactores de tanque con agitación y de flujo tubular.

Las Ecs. (A) y (H) pueden emplearse para calcular S_p y S_t para cualquier conversión. En la Fig. 4-17 se muestran los resultados para $k_1/k_3 = 2$. La posición relativa de las dos curvas sería igual para otros valores de k_1/k_3 . Nótese que la selectividad de B con respecto a D, es mayor en el reactor de flujo tubular para cualquier conversión, aunque la diferencia tiende a cero a medida que la conversión se aproxima a cero.

La Tabla 4-12 compara las selectividades para un solo reactor. En algunos sistemas reaccionantes, una combinación de unidades de tanques con agitación y flujo tubular puede proporcionar mayores selectividades que un solo reactor del mismo volumen total. Las posibles combinaciones de número y disposición de los reactores y de sistemas reaccionantes son enormes. Sin embargo, el enfoque de la evaluación de la selectividad es siempre el mismo y se apega a los métodos descritos en el Ej. 4-12. En el siguiente ejemplo se considera una ilustración simple de la conversión que se obtiene en una combinación de reactores.

Ejemplo 4-13. Se planea hidrolizar una solución acuosa diluida de anhídrido acético en forma continua a 25 °C. A esta temperatura, la ecuación de velocidad

es

$$r = 0.158C \text{ mol g}/(\text{cm}^3)(\text{min})$$

donde C es la concentración de anhídrido, en moles g por centímetro cúbico. La velocidad de alimentación que va a tratarse es de 500 cm^3/min de solución, con una concentración de anhídrido de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}/\text{cm}^3$.

Se dispone de tres recipientes de reacción, dos de 2.5 L y otro de 5 L, con excelentes dispositivos de agitación.

(a) ¿Se lograría una conversión mayor si el recipiente de 5 L se usara como reactor de tanque con flujo estable o si se utilizaran en serie los dos recipientes de 2.5 L? En este último caso, la **alimentación** total se introduciría en el primer reactor y su corriente de producto sería la alimentación del segundo.

(b) ¿Se obtendría una conversión más alta si los dos recipientes de 2.5 L operaran en paralelo; esto es, si a cada reactor se introdujeran 250 cm^3/min de alimentación, para después combinar los efluentes de ambos en una sola corriente de producto?

(c) Compare las conversiones calculadas en (a) y (b) con la que se podría obtener en un reactor tubular de 5 L.

(d) ¿Se podría aumentar la conversión si después del reactor de tanque de 2.5 L se usara una unidad de flujo tubular de 2.5 L? Suponga que la densidad de las soluciones es constante y que la operación se verifica a estado estable.

SOLUCIÓN: Puesto que se trata de una reacción de primer orden a densidad constante, las Ecs. (4-17) y (4-18) nos dan las conversiones para reactores simples de tanque con agitación y de flujo tubular, en términos del tiempo de residencia V/Q . Para reactores múltiples de tanque con agitación se aplica la **Ec. (A)** del Ej. 4-11.

(a) Para un recipiente de reacción de 5 L, $\bar{\theta} = 5000/500 = 10 \text{ min}$. De la **Ec. (4-17)**,

$$x = \frac{0.158(10)}{1 + 0.158(10)} = 0.612$$

Para dos reactores de 2.5 L en serie,

$$\bar{\theta}_1 = \bar{\theta}_2 = \frac{2500}{500} = 5 \text{ min}$$

Sustituyendo la **Ec. (A)** del Ej. 4-11 se obtiene

$$x = 1 - \frac{1}{(1 + k\bar{\theta})^2} = 1 - \frac{1}{[1 + 0.158(5)]^2} = 0.688$$

(b) Para un reactor de 2.5 L con una velocidad de alimentación de 250 cm^3/min , $\bar{\theta} = 10 \text{ min}$. Por consiguiente, la conversión será la misma que para el reactor de 5 L con $Q = 500 \text{ cm}^3/\text{min}$, esto es, 0.612.

(c) Para un solo reactor de flujo tubular, de la **Ec. (4-18)**,

$$x = 1 - e^{-0.158(5000/500)} = 1 - 0.206 = 0.794$$

(d) En el primer reactor $\bar{\theta}_1 = 2500/500 = 5 \text{ min}$. Por lo que la conversión en la corriente de producto del primer reactor será

$$x_1 = \frac{k\theta_1}{1 + k\theta_1} = \frac{0.158(5)}{1 + 0.158(5)} = 0.442$$

Cuando la corriente de alimentación para un reactor de flujo tubular es x_1 en lugar de cero, la integración de la **Ec.** (3-18) da

$$\theta = C_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r} = C_0 \int \frac{dx}{kC_0(1-x)} = \frac{1}{k} [\ln(1-x_2) - \ln(1-x_1)]$$

o

$$x_2 = 1 - (1 - x_1)e^{-k\theta}$$

El tiempo de residencia en el segundo reactor de flujo tubular es también 5 **min.**
 Con una alimentación de conversión $x_1 = 0.442$, la conversión final sería

$$x_2 = 1 - (1 - 0.442)e^{-0.158(5)} = 1 - 0.254 = 0.746$$

En la Tabla 413 se muestran todos estos resultados en orden creciente de conversión.

En el ejemplo anterior, el aumento del número de reactores de tanque con **agitación** de uno a dos (con el mismo tiempo de residencia total) **causó** un incremento de la conversión de 61.2% a 68.8%. Si se siguiera aumentando el número de reactores de tanque en serie se lograría un **máximo** de conversión de **79.4%**, que es el valor que corresponde al reactor de flujo tubular con el mismo tiempo de residencia. Por tanto, un número infinito de reactores de tanque con **agitación** en serie es equivalente a una unidad de flujo tubular, siempre y cuando el tiempo de residencia total sea el mismo. Esto puede demostrarse comparando la Fig. (4-18) con la **Ec.** (A) del Ej. 4-11, que es aplicable para tiempos de residencia iguales en cada tanque con **agitación**. Para un tiempo de residencia total de $\bar{\theta}_t$, la **Ec.** (A) se transforma en

$$x = 1 - \frac{1}{(1 + k\theta_t/n)} \tag{4-21}$$

Tabla 413

Tipo	Conversión, %
Reactor simple de tanque agitado (5 L)	61.2
Dos tanques con agitación en paralelo (2.5 L cada uno)	61.2
Dos tanques con agitación en serie (2.5 L cada uno)	68.8
Tanque con agitación seguido de un reactor de flujo tubular (2.5 L cada uno)	74.6
Reactor simple de flujo tubular (5 L)	79.4

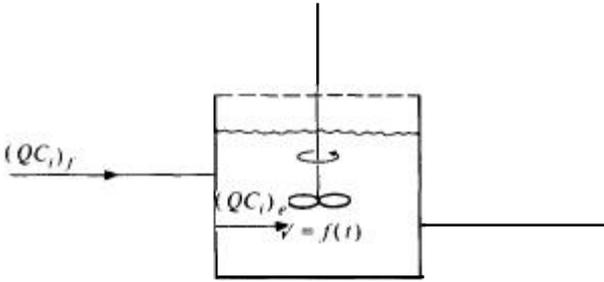


Fig. 4-18 Reactor semicontinuo (de tipo de tanque con agitación).

Se sabe que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\alpha^n}{n} \right) = e^\alpha$$

Si usamos este resultado con $\alpha = k\theta_i$, la Ec. (4-21) se transforma en

$$x = 1 - e^{-k\theta_i}$$

que es igual a la Ec. (4-18).

48 Reactores de flujo no estable (semicontinuos)

Un reactor de tipo tanque que no opere con estado estable puede describirse como un reactor semicontinuo. El comportamiento semicontinuo se produce después de iniciar la operación de un reactor de tanque con flujo, en el que se modifican las condiciones de un estado estable a otro o bien se suspende la operación. Los procesos de purga en los que se **añade** un material inerte al reactor, también pueden clasificarse como operaciones semicontinuas.

Además de las aplicaciones que tienen su origen en estos cortos **periodos** de desviaciones del estado estable, el reactor semicontinuo se usa con frecuencia debido a sus propias características especiales. Por ejemplo, algunas veces es ventajoso **añadir** inicialmente la totalidad de un reactante y seguir después con la introducción de los otros en forma continua. Cuando el calor de reacción es elevado, el desprendimiento de energía puede controlarse regulando la adición de uno de los reactantes. De esta manera las desventajas de los reactores por lotes que se derivan de sus malas características de transferencia de calor pueden ser parcialmente eliminadas. Esta forma de operación semicontinua permite también cierto grado de control de la concentración de la mezcla reaccionante y, por tanto, de la velocidad de la reacción, lo cual no es posible en reactores continuos o por lotes. Otro ejemplo es aquel en que los reactantes se encuentran todos inicialmente en el recipiente, pero uno de los productos debe eliminarse continuamente, como en la eliminación del agua, mediante ebullición, en las **reacciones** de esterificación. En este ejemplo, la ventaja **obtenida** es un aumento en la **velocidad**.

idad debido a la eliminación de uno de los productos de la reacción reversible y a un aumento de la concentración de los reactantes.

Las ecuaciones de balance de masa para las operaciones semicontinuas (ilustradas en la Fig. 4-18) pueden incluir los cuatro términos del balance general, **Ec.** (3-1). Las corrientes de alimentación y extracción del reactor causan cambios en la composición y el volumen de la mezcla reaccionante, además de las variaciones debidas a la propia reacción. Existen muchas alternativas de operación. Uno de los reactantes puede estar presente en la carga inicial del reactor, mientras que el otro reactante se **añade** con régimen continuo, en forma periódica o a una velocidad continuamente variable. De manera análoga, el producto puede extraerse en diferentes formas. Después de discutir las ecuaciones generales se ilustrarán los problemas de reactores semicontinuos con dos casos especiales (Ejs. 4-14 y 4-15).

En términos de la concentración molar C_i de la especie i , de la velocidad de flujo volumétrico Q y del volumen del reactor V , la **Ec.** (3-1) toma la forma

$$(QC_i)_f - (QC_i)_e + r_i V = \frac{d[V(C_i)_e]}{dt} \quad (4-22)^{28}$$

donde r_i es la velocidad molar de producción de i . Además del balance de masa de la especie, se puede escribir un balance **total de masa**. Si las densidades de las corrientes de alimentación y de salida son ρ_f y ρ_e , la **Ec.** (3-1) para el flujo total es

$$Q_f \rho_f - Q_e \rho_e + 0 = \frac{d(V\rho_e)}{dt} \quad (4-23)$$

Las dos expresiones son suficientes para determinar la concentración del **efluente** $(C_i)_e$ y el volumen del reactor en función del tiempo, siempre y cuando se conozcan las velocidades de flujo Q_f y Q_e con respecto al tiempo, se disponga de los valores de las densidades, se conozca r_i en función de las concentraciones y se cuente con las concentraciones iniciales. Frecuentemente se requieren métodos de integración numérica incluso para las situaciones isotérmicas.

Un caso importante para el que es posible la integración analítica, es, cuando las velocidades de flujo de alimentación y de extracción, la composición de la alimentación y la densidad son constantes y la reacción es de primer orden. Piret y **Mason**²⁹ analizaron reactores de tanque con agitación simples y en cascada (en serie) operando con estas restricciones. Sus resultados son una representación razonable del comportamiento de muchos sistemas en los **periodos** inicial y final de la operación. Con una densidad constante, la concentración es el único factor responsable de los cambios en la cantidad de reactante. Además, para una densidad constante junto con velocidades de flujo constante, la **Ec.** (4-23) muestra que el volumen del reactor V permanecerá constante. Con estas limitaciones, la **Ec.** (4-22) puede escribirse como

²⁸ Nótese que, en un tanque ideal con agitación, C_i y r_i en el reactor son iguales a sus valores en el **efluente**. Nótese también que la **Ec.** (4-22) se reduce a la forma usual de un reactor por lotes **[Ec. (3-2)]**, cuando no hay corriente de alimentación o de salida, y a la **Ec.** (3-4) para un reactor de flujo continuo de estado estable.

²⁹ D. R. Mason y E. L. Piret,

Ind. Eng. Chem., 42, 817 (1950);

Ind. Eng. Chem., 43, 1210 (1951).

$$Q(C_i)_f - Q(C_i)_e + r_i V = V \frac{d(C_i)_e}{dt}$$

$$(C_i)_f - (C_i)_e + r_i \bar{\theta} = \bar{\theta} \frac{d(C_i)_e}{dt} \tag{4-24}$$

Si i es el reactante, su velocidad de producción es $r_i = -kC_i$. Entonces, si la temperatura es constante, la **Ec. (4-24)** es una **ecuación** diferencial lineal que puede integrarse analíticamente. En términos de $\bar{\theta}$ se puede escribir como

$$\frac{d(C_i)_e}{dt} + \left(\frac{1}{\bar{\theta}} + k \right) (C_i)_e = \frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} \tag{4-25}$$

Ejemplo 4-14. Se hidroliza anhídrido acético a 40 °C en un sistema semicontinuo que se opera cargando inicialmente el tanque de agitación con 10 L de una solución acuosa que contiene 0.50 × 10⁻⁴ mol g de anhídrido/cm³. El recipiente se calienta a 40 °C, y en ese instante, se añade agitando una solución que contiene 3.0 × 10⁻⁴ mol g de anhídrido/cm³, a una velocidad de 2 L/min. El producto se elimina a la misma velocidad. La densidad de la solución se puede suponer constante y la velocidad de desaparición del anhídrido es

$$r = kC \text{ moles g/(cm}^3\text{)(min)}$$

$$k = 0.380 \text{ min}^{-1}$$

Determine la concentración de la solución que sale del reactor en función del tiempo.

solución: Se aplica la **Ec. (4-25)**, y en este caso, $(C_i)_f/\bar{\theta}$ es constante. Por tanto,

$$\bar{\theta} = \frac{V}{Q} = \frac{10,000}{2,000} = 5 \text{ min}$$

$$\frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} = \frac{3.00 \times 10^{-4}}{5} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol g/(cm}^3\text{)(min)}$$

$$\frac{1}{\bar{\theta}} + k = \frac{1}{5} + 0.380 = 0.580 \text{ min}^{-1}$$

La solución integrada de la **Ec. (4-25)** es

$$(C_i)_e = \frac{(C_i)_f}{\bar{\theta}} \frac{1}{(1/\bar{\theta}) + k} + I e^{-(1/\bar{\theta} + k)t}$$

La constante de **integración I** puede obtenerse observando que a $t = 0$ y $(C_i)_e = 0.50 \times 10^{-4}$,

$$I = 0.50 \times 10^{-4} - \frac{(C_i)_f}{\theta} \frac{1}{(1/\theta) + k}$$

$$= 0.50 \times 10^{-4} - \frac{6 \times 10^{-5}}{0.580} = -5.34 \times 10^{-5}$$

Entonces, la expresión final para la concentración de producto es

$$(C_i)_e = \frac{6 \times 10^{-5}}{0.580} - 5.32 \times 10^{-5} e^{-0.58t}$$

$$= 10.3 \times 10^{-5} - 5.34 \times 10^{-5} e^{-0.58t}$$

La Tabla 4-14 muestra los valores de $(C_i)_e$ para los aumentos de tiempo medidos desde el instante de la adición de la corriente de alimentación. Estos resultados indican que **después** de 5 min, el reactor opera casi en condiciones de estado **estable**. Por consiguiente, la concentración en este momento se podría haber obtenido directamente de la **Ec.** (3-5) para operación en estado estable.

Como segunda ilustración del comportamiento semicontinuo, considérese que el reactor que se muestra en la Fig. 4-18 se opera sin corriente de extracción y con adición continua de alimentación. Para casos como **éste**, en los que el volumen del reactor varía con el tiempo, resulta más conveniente usar como variable en el balance de masas las moles de la especie i (en lugar de su concentración). Para nuestro caso sin extracción, la **Ec.** (4-22) se transforma en

$$F_A + r_i V = \frac{d(n_i)_e}{dt} \tag{4-26}$$

donde F_i es la velocidad molar de alimentación de i y n_i es el número de moles de i en el reactor en cualquier instante t . Puesto que los cambios de densidad durante la reacción suelen ser **pequeños** para mezclas líquidas (los reactores semicontinuos casi siempre se usan para líquidos), podemos suponer una densidad constante. Entonces, la **Ec.** (4-23) se reduce a

$$\frac{dV}{dt} = Q_f \tag{4-27}$$

Tabla 4-14

t, min	C_e , g mol/cm ³
0	500 x 10 ⁻⁵
1	135 x 10 ⁻⁵
2	86 x 10 ⁻⁵
3	90 x 10 ⁻⁵
5	100 x 10 ⁻⁵
∞	103 x 10 ⁻⁵

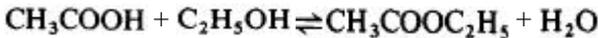
Las Ecs. (4-26) y (4-27) se combinan formando un conjunto de ecuaciones diferenciales que pueden resolverse simultáneamente en términos de n_i y el volumen del reactor en función del tiempo. Si la velocidad de alimentación es constante, la Ec. (4-27) puede integrarse de inmediato para obtener

$$V = V_0 + Q_f t \quad (4-28)$$

donde V_0 es el volumen inicial en el reactor. Para este caso, la Ec. (4-28) puede sustituir a Ven la Ec. (4-26), para que sólo exista una ecuación diferencial. El Ej. 4-15 es una ilustración de esta situación para una reacción de segundo orden.

Ejemplo 4-15. La esterificación del ácido acético con alcohol etílico se lleva a cabo en un reactor semicontinuo de tanque con agitación a una temperatura constante de 100 °C. El alcohol se añade al reactor, inicialmente, como una carga de 400 lb de alcohol etílico puro (C_2H_5OH). Luego se agrega una solución acuosa de ácido acético a una velocidad de 392 lb/min durante 120 min. La solución contiene 42.6% de ácido en peso. Suponga que la densidad es constante e igual a la del agua.

La reacción es reversible, y las velocidades específicas pueden tomarse iguales a las utilizadas en el Ej. 4-2:



$$k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol g})(\text{min})$$

$$k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol g})(\text{min})$$

Calcule la conversión de ácido acético a éster, como función del tiempo, desde 0 min hasta que se ha añadido la última cantidad de ácido (120 min).

SOLUCIÓN: Se pueden aplicar las Ecs. (4-26) y (4-28). Suponiendo que la especie i es el ácido acético, la conversión x se define como la relación de moles de ácido que ha reaccionado a las moles totales agregadas hasta ese momento. Entonces, si el subíndice H representa al ácido acético,

$$n_H = F_A t (1 - x) \quad (A)$$

En base al Ej. 4-2, la velocidad de producción de ácido es

$$r_H = -(k C_H C_{OH} - k' C_E C_W) \quad (B)$$

La velocidad puede expresarse en términos de la conversión formulando primero ecuaciones para las concentraciones. Todas las concentraciones pueden escribirse como funciones de x_A y t por medio de la estequiometría de la reacción y la Ec. (4-28). De esta forma, las concentraciones (en el reactor) omitiendo el subíndice e son

$$C_H = \frac{n_H}{V} = \frac{F_H t(1-x)}{V_0 + Q_f t} \tag{C}$$

$$C_{OH} = \frac{n_{OH}}{V} = \frac{(n_{OH})_0 - xF_H t}{V_0 + Q_f t} \tag{D}$$

$$C_w = \frac{n_w}{V} = \frac{F_w t + xF_H t}{V_0 + Q_f t} \tag{E}^{30}$$

$$C_E = \frac{n_E}{V} = \frac{x F_H t}{V_0 + Q_f t} \tag{F}$$

donde $(n_{OH})_0$ representa las moles iniciales de alcohol en el reactor y F_w es la velocidad molar de alimentación del agua. Sustituyendo estas ecuaciones por las concentraciones de la Ec. (B) se obtiene la velocidad en función de X :

$$-r_H(x,t) = \frac{k F_H t(1-x)[(n_{OH})_0 - x F_H t]}{(V_0 + Q_f t)^2} = \frac{k(F_w t + x F_H t)x F_H t}{(V_0 + Q_f t)^2} \tag{G}$$

Todas las cantidades de la Ec. (4-26) pueden expresarse en términos de x y t . Sustituyendo n_H y V en las Ecs. (A) y (4-28), el balance de masa, Ec. (4-26) se transforma en

$$F_H + [r_H(x,t)](V_0 + Q_f t) = F_H(1-x) - F_H t \frac{dx}{dt} \tag{H}$$

que puede escribirse como

$$\frac{dx}{dt} = R(x,t) = \left[\frac{-r_H(x,t)(V_0 + Q_f t)}{F_H} - x \right] \frac{1}{t} \tag{I}$$

La velocidad r_H en términos de x y t , está dada por la Ec. (G). La Ec. (I) no puede integrarse analíticamente. Sin embargo, tiene la misma forma de la Ec. (J) del Ej. 4-7, excepto que sólo tiene una variable dependiente, x . Por tanto, se pueden usar métodos como el de Runge-Kutta para obtener una resolución numérica. El procedimiento consiste en empezar con $t = 0$ y calcular la conversión con incrementos sucesivos del tiempo, Δt . Si el subíndice n representa el número de incrementos de tiempo, x_{n+1} se obtiene a partir de x_n con la fórmula

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3) \tag{4-29}$$

donde los valores de k 's se obtienen evaluando $R(x,t)$ para valores de x y t provenientes de las expresiones:

³⁰ El primer término del numerador son las moles de agua introducidas con la

alimentación y el segun-

do representa las moles de agua producidas por la reacción.

$$\begin{aligned}
 k_0 &= (\Delta t)R(x_n, t_n) \\
 k_1 &= (\Delta t)R(x_n + k_0/2, t_n + \Delta t/2) \\
 k_2 &= (\Delta t)R(x_n + k_1/2, t_n + \Delta t/2) \\
 k_3 &= (\Delta t)R(x_n + k_2, t_n + \Delta t)
 \end{aligned} \tag{4-30}^{31}$$

Las cantidades conocidas son

$$F_H = \frac{3.92(0.426)}{60} = 0.0278 \text{ moles lb de ácido acético/min}$$

$$F_w = \frac{3.92(1 - 0.426)}{18} = 0.125 \text{ moles lb de agua/min}$$

$$(n_{OH})_0 = \frac{400}{46} = 8.70 \text{ moles de alcohol}$$

$$V_0 = 400/\rho_w = 400/59.8 = 6.69 \text{ pie}^3$$

$$Q_f = 3.92/59.8 = 0.0656 \text{ pie}^3/\text{min}^{32}$$

En base al Ej. 4-2, las constantes de velocidad en $\text{pie}^3/(\text{mol lb})(\text{min})$ son

$$k = 4.76 \times 10^{-4} \frac{1}{28.32} (454) = 7.63 \times 10^{-3}$$

$$k' = 1.63 \times 10^{-4} \frac{1}{28.32} (454) = 2.62 \times 10^{-3}$$

Con estos valores, la Ec. (1) para $R(x, t)$ da

$$R(x, t) = \left[\frac{(6.69 + 0.0656t)[(0.0278)kt(1-x)(8.70 - 0.0278xt - 0.0278k'xt(0.125t + 0.0278xt))]}{0.0278(6.69 + 0.0656t)^2} - x \right] \frac{1}{t} \quad (J)$$

Ahora, la Ec. (1) puede resolverse numéricamente para x usando t en la Ec. (J) para $R(x, t)$.³³ El volumen de la reacción en cualquier momento se obtiene con la Ec. (4-28) que, en este problema, se transforma en

$$V = 6.69 + 0.0656t \tag{K}$$

³¹ Las Ecs. (4-29) y (4-30) son las expresiones de trabajo para la forma del método de Runge-Kutta correspondiente a una sola variable dependiente y de cuarto orden, análogas a las Ecs. (4-6) a (4-15) para dos variables dependientes.

³² La densidad del agua a 100 °C es 59.8 lb/pie³.

³³ $R(x, t)$ es indeterminada cuando $x = 0$, $t = 0$, pues no hay ácido reactante presente. Para iniciar los cálculos, es posible estimar $R(0, 0)$ y, por tanto k_0 , para después corregirlos una vez que se ha obtenido x para el primer incremento.

Tabla 4-15 **Diseño** de un reactor semicontinuo para la esterificación de **ácido** acético con alcohol etílico.

t, min	V, pies^3	Conversión del ácido	r moles lb de ácido que ha reaccionado (min)(pie ³)
0	669	0	0
5	102	0.024	1.82×10^{-4}
10	734	0.045	3.2×10^{-4}
20	800	0.083	5.2×10^{-4}
40	9.31	0.141	7.0×10^{-4}
60	10.6	0.184	7.3×10^{-4}
80	11.9	0.215	6.9×10^{-4}
100	13.2	0.240	6.3×10^{-4}
120	14.5	0.259	5.7×10^{-4}

En la Tabla 4-15 se resumen los resultados para el intervalo total de tiempo de 0 a 120 **min**, obtenidos al continuar estas determinaciones por **pasos**³⁴ con $\Delta t = 5 \text{ min}$. La conversión de **ácido acético** es mayor a tiempos bajos que a valores altos, lo que indica que el **ácido acético** no reacciona a la misma velocidad a la que se está adicionando. Esto se debe a la relativamente alta velocidad de alimentación del **ácido** y a la creciente importancia de la reacción inversa a medida que se forman los productos.

Cuando las reacciones inversas son importantes, se ha mencionado que la eliminación continua de uno, o de varios de los productos de la reacción, aumentará la conversión obtenible en un tiempo dado. Esto es, podría cargarse un reactante al reactor y un segundo reactante se **añadiría** continuamente, y algunos de los productos se podrían extraer también en forma continua.³⁴ Este tipo de reactor **semicontinuo** puede tratarse, modificando la ecuación de **diseño (4-22)**, la ecuación para el volumen (4-23) y las expresiones para la concentración, para tomar en cuenta la extracción de material.

REACTORES CON RECIRCULACION

En un reactor de **flujo continuo con recirculación**, parte del **efluente** se regresa a la alimentación, tal como lo indica la Fig. 4-19. Si la fracción del **efluente** que se **recircula** se reduce a cero, se obtiene un reactor de flujo tapón (sin mezclado axial). En el otro extremo, que **implica** la recirculación de una gran proporción del efluente, se tiende a una operación de tanque con agitación (mezclado completo). Supóngase

³⁴ Debe admitirse que la solución a este problema es aproximada debido a la suposición de densidad constante en la mezcla reaccionante. Sin embargo, si se dispusiera de datos de composición contra densidad se **podría** emplear el mismo método de cálculo por pasos y obtener una solución **más** precisa. La única diferencia sería que la **Ec. (K)** debería modificarse para tomar en consideración las diferencias de densidad.

³⁵ Por ejemplo, destilando la mezcla reaccionante.

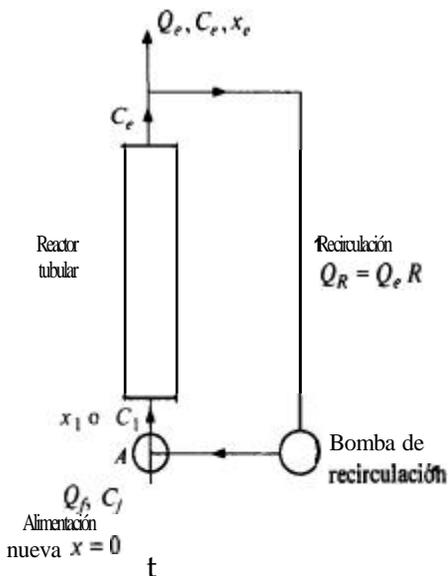
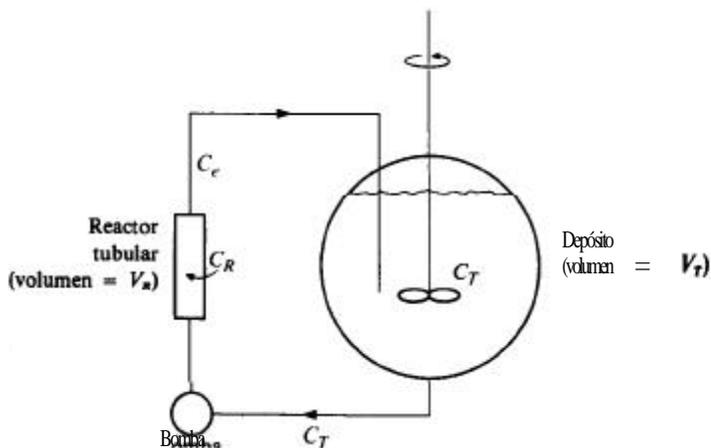


Fig. 4-19. Reactor de flujo continuo con recirculación.

que no hay producto ni corriente de alimentación nueva, sino que se adapta un depósito con buen mezclado, tal como lo muestra la Fig. 4-20. Con una alta velocidad de **recirculación**, el sistema opera ahora esencialmente como reactor *intermitente* de tipo tanque. A este método se le llama *reactor intermitente con recirculación*.

Al modificar la velocidad de recirculación, el reactor de flujo continuo puede operarse con cualquier grado de mezclado deseado. Esta flexibilidad produce varias ventajas. Por ejemplo, para algunos sistemas reaccionantes complejos, un grado **in-**


 Fig. 4-20 Reactor intermitente con **recirculación** de laboratorio.

termedio de mezclado (correspondiente a una velocidad de recirculación intermedia) produce una selectividad máxima para un producto **intermedio**.³⁶ Para reacciones a altas presiones, donde se desea un mezclado completo, el gasto de **construcción** de un tanque de gral.; **diámetro** puede resultar prohibitivo. Se pueden obtener los mismos resultados con un tubo de poco **diámetro** operado como reactor con **recirculación** (o reactor de circuito cerrado como el de la Fig. 1-7e) usando altas velocidades de recirculación.

Tanto los sistemas de recirculación intermitentes como de flujo suelen ser **útiles** para estudios cinéticos de laboratorio cuando se operan con altas velocidades de **re-**circulación. Una de las razones es que, con una velocidad de recirculación alta, la **conversión por pasada** a través del reactor puede mantenerse muy baja. Esto proporciona una operación de **reactor diferencial** y aun así, la diferencia de concentraciones entre la alimentación y la descarga puede ser relativamente grande. La operación con recirculación puede eliminar el problema de tener que medir con precisión **pequeñas** concentraciones o diferencias de concentración. Por ejemplo, en el reactor de flujo continuo con recirculación, la diferencia de concentraciones entre la alimentación nueva y la corriente de salida puede ser relativamente alta manteniendo un cambio de concentración de la entrada a la salida del reactor (o conversión por pasada) bastante **pequeño**. En la unidad intermitente con **recirculación** se obtienen resultados similares. El tiempo de reacción (tiempo de corrida del experimento) puede alargarse de tal manera que se observen grandes cambios de concentración en el depósito (Fig. 4-20), sin que la variación de concentración por pasada en el reactor deje de ser baja.

La operación intermitente con recirculación también es útil para estudiar reacciones lentas. Operando con tiempo prolongado se obtiene un grado de verificación suficiente para lograr cambios de concentración significativos en el depósito. En un reactor tubular de una sola pasada, los cambios de concentración pueden ser demasiado bajos para poder ser medidos con precisión. Al comparar los reactores intermitentes y tubulares sin recirculación se presentan las mismas ventajas.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de los reactores **isotérmicos** con recirculación pueden derivarse del balance de masa de las especies, **Ec. (3-1)**. Esto se explica en los siguientes párrafos para los modelos intermitentes y continuos.

4.9 Reactores intermitentes con recirculación

Primero se establece un balance de masa con respecto a la totalidad del sistema de reactor y depósito de la Fig. 4-20. Se supone que el volumen de las líneas de conexión y de la bomba son insignificantes. Además, se supone también que la reacción sólo se verifica en el **reactor**.³⁷ Entonces, la velocidad de producción de la especie i es r_i , dV_R . El término de acumulación tendrá una contribución tanto del volumen del

³⁶ B. G. Gillespie y J. J. Caberty, *Chem. Eng. Sci.*, 21, 472 (1966).

³⁷ Esta limitación de **la** reacción que sólo se verifica en el reactor se logra, en el caso de una reacción con catalizador sólido, colocando el catalizador únicamente en el reactor. De esta forma, el sistema **intermitente** con **recirculación** se usa con frecuencia para reacciones catalíticas (véase el Cap. 12). La puede restringirse al reactor con otros procedimientos (véase el Ej. 4-16).

reactor V_R como del volumen del depósito V_T . Se puede suponer que estos volúmenes son constantes y también se supone que sus contenidos están bien mezclados. Con estas limitaciones, la Ec. (3-1) toma la siguiente forma (eliminando el subíndice i por simplicidad):

$$\int_0^{V_R} r dV_b = V_R \frac{dC_R}{dt} + V_T \frac{dC_T}{dt} \quad (43\ 1)$$

La concentración $(C)_R$ varía con la posición en un reactor tubular. Puede expresarse en términos de la velocidad de flujo de recirculación Q_R y de la velocidad r_i , usando el balance de masa, Ec. (3-14) para un reactor de flujo tubular. Sin embargo, la principal aplicación de los reactores intermitentes con recirculación es en condiciones de operación *diferencial*. Entonces, el cambio de concentración de la entrada a la salida del reactor es muy pequeño, por lo que $C_R \approx C_T$. Además, para una operación diferencial, r es casi constante en toda la extensión del reactor. Con estas limitaciones adicionales, la Ec. (4-31) se reduce a

$$r = \left(\frac{V_R + V_T}{V_R} \right) \frac{dC_T}{dt} \quad (43-2)$$

Esta es la ecuación para la velocidad de reacción en un reactor intermitente con una recirculación que opere en forma *diferencial*. Estos reactores son los que se han usado para establecer las ecuaciones de velocidad en muchas determinaciones experimentales." El Ej. 4-16 constituye una ilustración.

En el diseño de experimentos es importante determinar las condiciones que justifiquen razonablemente la validez de la suposición de operación diferencial. Para ello es necesario establecer un balance de masa de las especies con respecto únicamente al reactor de la Fig. 4-20. Supóngase que la velocidad volumétrica de flujo Q es constante y que la concentración de i en el **efluente** del reactor es C_e . Entonces, la Ec. (3-1) se transforma en

$$QC_T - QC_e + \int_0^{V_R} r dV_R = V_R \frac{dC_R}{dt} \quad (43-3)$$

Eliminando $V_R(dC_R/dt)$ entre las Ecs. (4-31) y (4-33) y despejando $C_T = C_e$ nos da

$$C_T - C_e = -\frac{V_T}{Q} \left(\frac{dC_T}{dt} \right) \quad (43-4)$$

La concentración C_R en el reactor variará desde C_T hasta C_e . Por consiguiente, $C_R \approx C_T$ cuando $(C_T - C_e) \rightarrow 0$. Si se cumple este requerimiento, la Ec. (4-32) resulta válida. Sustituyendo dC_T/dt de esta ecuación en la Ec. (4-34), se obtiene el criterio deseado en términos de las condiciones de operación y de la velocidad de reacción

³⁸ Por ejemplo, véase Bruno Boval y J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* 28, 1961 (1973) o A. E. Cassano, T. Matsura y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7:655 (1968) para las aplicaciones de los reactores intermitentes con **recirculación** para reacciones homogéneas **isotérmicas**.

$$C_T - C_e = -\frac{V_R}{Q} \left(\frac{V_T}{V_R + V_T} \right) r \quad \text{para } (C_e - C_i) \rightarrow 0 \quad (4-35)$$

donde r es la velocidad de **producción** de la especie i . Podemos concluir que, para cualquier velocidad de **reacción**, $C_T - C_e \rightarrow 0$ y se obtiene una operación de reactor diferencial, **siempre y cuando** V_R/Q sea **pequeña**; esto es, cuando se usan una alta velocidad de flujo de recirculación y un volumen de reactor **pequeño**.

Ejemplo 4-16. Durante el periodo de inducción de la **fotopolimerización** homogénea de acrilamida, se consume el oxígeno disuelto al reaccionar con el iniciador **añadido** a la **solución** de acrilamida. La cinética de la desaparición del oxígeno se ha estudiado en un reactor intermitente con **recirculación**.³⁹ El curso de la reacción se detecta midiendo la concentración de oxígeno en el depósito en ciertos intervalos de tiempo. Los datos para una cierta corrida son

$$Q = 45.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_T = 6.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_R = 0.232 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$C_T = 2.40 \times 10^{-4} \text{ mol k/m}^3, \quad \text{a } t = 0$$

t, s	100	300	500	700	1000
$C_T \times 10^4, \text{ mol k/m}^3$	2.31	2.20	2.09	1.90	1.73

A partir de esta información calcule: (a) la velocidad de reacción en función de la concentración de oxígeno y (b) la diferencia de concentraciones $C_T - C_e$ en el reactor (para comprobar la factibilidad de **la** operación de reactor diferencial).

SOLUCIÓN: (a) Suponemos que la **Ec.** (4-32) es válida y esta suposición se comprueba posteriormente (parte b). Los datos de C_{O_2} se **grafican** en función de t . La pendiente de la curva resultante para cualquier valor de C_T nos da dC_T/dt a dicha concentración. Por lo general, la pendiente es variable, lo que indica en la **Ec.** (4-32) que la velocidad depende de la concentración. En este caso específico, los datos producen una línea recta, tal como puede verse en la Fig. 4-21. La velocidad constante sugiere una dependencia de orden cero con respecto a la concentración de oxígeno en el intervalo de C_{O_2} **considerado**.⁴⁰

En base a la pendiente de la línea de la Fig. 4-21, la **Ec.** (4-32) nos da que la velocidad de producción de oxígeno es

³⁹ Miguel Ibárra y J. M. Smith, *AIChE J.*, **20**, 404 (1974).

⁴⁰ Esta **cinética** de orden cero para el periodo de inducción en (oxígeno) en una fotopolimerización ha sido plenamente comprobada (P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Págs. 132-135, Cornell University Press,

la extracción del veneno del iniciador
Flory, "Principles of Poly-
Ithaca, New York, 1969)

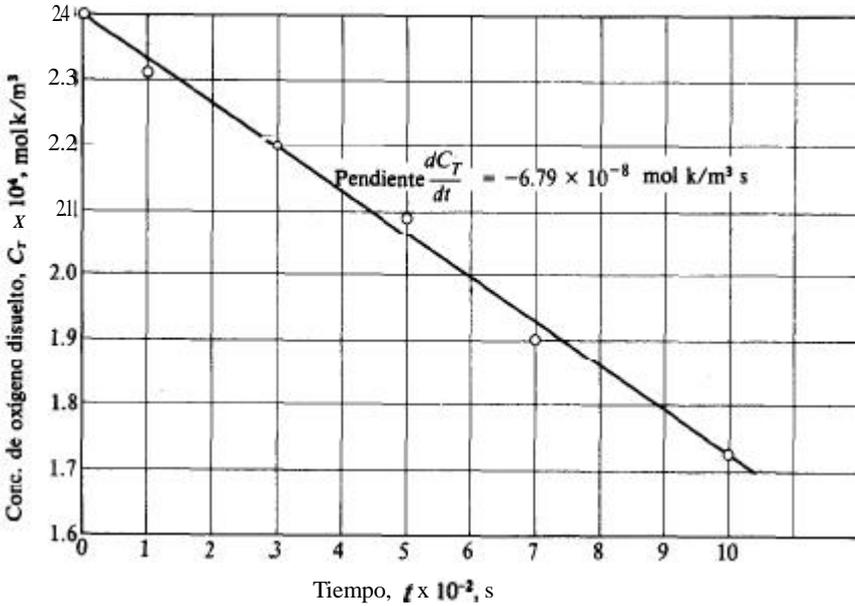


Fig. 4-21 Datos de un reactor intermitente con recirculación para la cinética del periodo de inducción.

$$r = \frac{(0.232 + 6.60) \times 10^{-3}}{0.232 \times 10^{-3}} (-6.79 \times 10^{-8})$$

$$= -2.0 \times 10^{-6} \text{ mol k/(m}^3\text{)(s)}$$

(b) La diferencia de concentraciones, $C_T - C_e$, se calcula fácilmente con la Ec. (4-35).

$$C_T - C_e = -\frac{V_R}{Q} \frac{V_T}{V_R + V_T} r$$

$$= -\frac{0.232 \times 10^{-3}}{46.7 \times 10^{-6}} \frac{66 \times 10^{-3}}{(0.232 + 6.60) \times 10^{-3}} (-2.0 \times 10^{-6})$$

$$= 9.6 \times 10^{-6} \text{ mol k/m}^3$$

Este valor es pequeño comparado con C_T ; se tiende entonces a la operación de reactor diferencial y la Ec. (4-32) es válida. La conversión por pasada más alta se obtiene cuando C_T es mínimo, esto es, a 1000 s. En este punto,

$$(\Delta x)_{\text{pasada}} = \frac{C_T - C_e}{C_T} = \frac{9.6 \times 10^{-6}}{1.73 \times 10^{-4}} = 0.056 \quad \text{o} \quad 5.6\%$$

4-10 Reactores de flujo con recirculación

El reactor de flujo continuo opera con estado estable. Estos reactores pueden usarse para estudios cinéticos de laboratorio o a gran escala. En el *laboratorio* se desea una operación diferencial (baja conversión por pasada) para simplificar la evaluación de la velocidad de reacción (véase la **Sec.** 4-3). Primero discutiremos este aspecto para después considerar los reactores con recirculación a escala comercial, donde la conversión es alta.

En base a la **Ec.** (3-1) y omitiendo el subíndice i , un balance de masa con respecto a la **totalidad** del sistema de la Fig. 4-19 nos da

$$Q_f C_f - Q_e C_e + \int_0^{V_R} r dV_R = 0 \quad (4-36)$$

donde los subíndices f y e se refieren a las corrientes de alimentación *nueva* y de efluente. Supóngase que el reactor tiene un volumen pequeño y que opera con una alta velocidad de recirculación, de tal manera que el cambio de concentración entre la entrada y la salida del reactor es **pequeño**. Para esta operación de reactor diferencial, la velocidad será casi la misma en todas las partes del reactor. Entonces, la integral en la **Ec.** (4-36) para la velocidad de producción de i se transforma en rV_R y la **Ec.** (4-36) puede escribirse como

$$r = -\frac{Q_f C_f - Q_e C_e}{V_R} \quad (4-37)$$

Para una reacción en fase líquida o una reacción gaseosa **isotérmica** sin cambio en el número de moles, la velocidad de flujo Q , será casi igual a la de la alimentación *nueva*, Q_f . Entonces, la **Ec.** (4-37) se transforma en:

$$r = -\frac{Q_f}{V_R} (C_f - C_e) \quad (4-38)$$

Las Ecs. (4-37) o (4-38) pueden usarse para calcular la velocidad de reacción a partir de mediciones de concentraciones, velocidad de flujo y volumen del reactor. Estos reactores con recirculación son bastante comunes, en especial para reacciones catalíticas. Por tanto, las volveremos a usar en los Caps. 12 y 13.

Ahora tenemos que analizar las condiciones de operación que se requiere que la **Ec.** (4-37) sea válida. Para ello se establece un balance de masa de la especie i con respecto **únicamente** al reactor de la Fig. 4-19. La concentración C_1 que entra al reactor es el valor que resulta de la combinación de la corriente de recirculación y la alimentación nueva. Para esta situación, la **Ec.** (3-1) nos da

$$(Q_f + Q_R)C_1 - (Q_R + Q_e)C_e + \int_0^{V_R} r dV_R = 0 \quad (4-39)$$

donde Q_R es la velocidad de flujo de la corriente de recirculación. Deseamos determinar las condiciones para las que $(C_1 - C_e)$ tiende a cero, pues ello resultara en una

operación de reactor diferencial. Igualando la integral a V_R , la Ec. (4-39) da las condiciones requeridas. Para simplificar el sistema, supondremos velocidades de flujo iguales para la alimentación nueva y la corriente de producto," esto es, $Q_r = Q_c$. Entonces, la Ec. (4-39) se transforma en

$$C_1 - C_c = - \left(\frac{V_R}{Q_R + Q_c} \right) r = - \left[\frac{V_R}{Q_c(R + 1)} \right] r \tag{4-40}$$

Esta segunda igualdad está en términos de una relación de recirculación que se define como Q_R/Q_c , esto es, el cociente de las velocidades volumétricas de las corrientes de recirculación y de producto.

La Ec. (4-40) muestra nuevamente que se tiende a una operación de reactor diferencial cuando existe una alta velocidad de recirculación y un volumen de reactor bajo. La Ec. (4-40) puede usarse para estimar la velocidad de flujo de recirculación Q_R que se requiere para reducir el cambio de concentración en el reactor a cualquier valor predeterminado.

La unidad de recirculación a *escala comercial* puede operar con un cambio significativo de la concentración en el reactor (con un cociente de recirculación bajo a intermedio) o *bien* como reactor de tanque con agitación (con un alto cociente de recirculación). En este último caso, la Ec. (4-37) da la velocidad de producción $Q_c C_c$ deseada. Nótese que la velocidad se evaluaría a la concentración C_c de la corriente de producto.

Cuando existe un cambio de concentración significativo, la Ec. (4-36) sigue siendo válida, pero resulta más simple usar la ecuación de reactor de flujo tubular basada en la velocidad de flujo del reactante A sin convertir. Esto equivale a la Ec. (3-18a), obtenida para un reactor de flujo tubular con una alimentación parcialmente convertida. Esta cantidad $(F_A)_0$ representa la velocidad hipotética de alimentación de A correspondiente a A en la alimentación nueva más A en la recirculación, si no hubiera conversión en la corriente de recirculación. Si la corriente de recirculación estuviera totalmente sin conversión, la concentración de A sería la de la alimentación nueva. Considérese por simplicidad el caso especial en el que la velocidad volumétrica de flujo no es afectada por la reacción, de tal manera que $Q_c = Q_r$. Entonces,

$$F_{A_0} = Q_R C_{A_j} + Q_f C_{A_j} = C_{A_j} (Q_R + Q_f)$$

o bien, en términos de la relación de recirculación, $R = (Q_R/Q_f)$,

$$F_{A_0} = C_{A_j} Q_f (R + 1) \tag{4-41}$$

La Ec. (3-18a) se transforma en:

$$\frac{V}{Q_f} = -C_f (R + 1) \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r} \tag{4-42}$$

41 Para un reactor diferencial isotérmico operando a presión casi constante, Q_c incluso para una reacción gaseosa con cambio en el número de moles

será casi igual a Q_c .

donde x_1 representa la conversión que entra al reactor y x , es la **conversión** en el efluente. El valor de x_1 (o C_1) es una función de relación de **recirculación**. En un problema de **diseño**, R casi siempre es un valor conocido, mientras que x_1 no se conoce. Para nuestro caso de $Q_f = Q_e$, resulta más fácil escribir la **Ec.** (4-42) en términos de concentraciones. En base a una alimentación sin convertir y eliminando el subíndice A ,

$$x = \frac{C_f - C}{C_f}$$

o bien

$$dx = -\frac{1}{C_f} dC$$

Con esta sustitución; la **Ec.** (4-42) se transforma en

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1) \int_{C_1}^{C_e} \frac{dC}{r} \tag{4-43}$$

La concentración de la alimentación mezclada, C_1 , se obtiene mediante un balance de masa con respecto al punto de mezclado P en la Fig. 4-19. De esta forma,

$$(Q_R + Q_f)C_1 = Q_f C_f + Q_R C_e = Q_f(C_f + RC_e)$$

o

$$C_1 = \frac{Q_f(C_f + RC_e)}{RQ_f + Q_f} = \frac{C_f + RC_e}{R + 1} \tag{4-44}$$

Las Ecs. (4-43) y (4-44) se pueden usar para calcular el volumen requerido para cambiar la concentración de A en la corriente de alimentación Q_f de C_{A1} a C_{Ae} .⁴²

Nótese que, de acuerdo con la **Ec.** (4-44), cuando no hay recirculación, $C_1 = C_f$. Entonces, la **Ec.** (4-43) se reduce al balance de masa para una sola pasada en un reactor de flujo tapón. De esta forma, para Q constante, la forma integrada de la **Ec.** (3-14) es

$$\frac{V}{Q} = \int_{C_f}^{C_e} \frac{dC}{r}$$

Esto es idéntico a la **Ec.** (4-43) con $R = 0$. Cuando R es alta, la velocidad resulta constante y la **Ec.** (4-43) se reduce a

⁴² Para un tratamiento más general del desarrollo de la **Ec.** (4-43) aplicable a reacciones gaseosas con cambios en las velocidades de flujo, consúltese Octave Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering" 2a. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.

$$\frac{V}{Q_f} = (R + 1) \frac{C_e - C_1}{r}$$

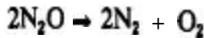
Introduciendo la **Ec.** (4-44) para C_1 se obtiene

$$\frac{V}{Q_f} = \left[\frac{R + 1}{r} \frac{C_e(R + 1) - (C_f + RC_e)}{R + 1} \right] = \frac{C_e - C_f}{r}$$

El resultado es idéntico a la **Ec.** (3-5) para un reactor de tanque con agitación. Podemos decir que la **Ec.** (4-43) con la (4-44) es consistente con el comportamiento **físico** esperado para un reactor de flujo con recirculación en los dos extremos de la velocidad de recirculación.

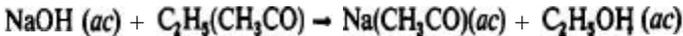
PROBLEMAS

41. El óxido nitroso se descompone aproximadamente de acuerdo con una ecuación de segundo orden. La velocidad específica de la reacción directa



es $k = 977 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{s})$ a $895 \text{ }^\circ\text{C}$. Calcule la fracción descompuesta a 1.0 y 10 s y a 10 min en un reactor a volumen constante. La velocidad de la reacción inversa es despreciable y la presión inicial, (100% N_2O) es de 1 atm.

4-2. La reacción de saponificación



es de segundo orden e irreversible a conversiones bajas. Un reactor de laboratorio con buen mezclado se carga con una solución acuosa que contiene **NaOH** y acetato de etilo, ambos a concentraciones iniciales iguales 0.1 normales. Después de 15 min, la conversión del acetato de etilo es 18%.

Para una carga inicial que contiene **NaOH** y acetato de etilo en concentraciones iguales 0.2 normales, calcule el tiempo requerido para obtener una conversión del 30% en un reactor intermitente de tanque con agitación a escala comercial. ¿Qué volumen es necesario para producir 50 kg de acetato de sodio?

43. Se va a saponificar una solución acuosa de acetato de etilo con hidróxido de sodio. La concentración inicial del acetato de etilo es 5.0 g/L y la de la sosa cáustica es 0.10 normal. Los valores de la constante de velocidad de segundo orden, en L/(mol g)(min), son

$$k = \begin{cases} 23.5 & \text{a } 0 \text{ }^\circ\text{C} \\ 92.4 & \text{a } 20 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}$$

Esta reacción es esencialmente irreversible. Estime el tiempo requerido para saponificar 95% del éster a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

4-4. Se ha mencionado que las reacciones gaseosas se llevan a cabo comercialmente con **más** efectividad en equipo continuo que en reactores por lotes. Considere el siguiente ejemplo.

Watson⁴³ ha estudiado el **cracking** (descomposición) térmico (no catalítico) de **butenos** a 1 atm en un reactor continuo. La ecuación de velocidad, determinada con sus datos experimentales es

$$\log k_1 = -\frac{60,000}{4.575T} + 15.27$$

donde k_1 = **butenos** descompuestos, moles $g/(h)(L)(atm)$, y Testa en grados K. Si bien la alimentación consta de diferentes **butenos** y los productos varían desde el coque hasta el butadieno, la reacción irreversible puede considerarse como de primer orden, como sigue

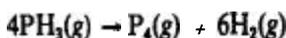


Se desea descomponer **butenos** en un reactor de tipo intermitente, el cual operará a 1200 °F y **estará** equipado con una agitación eficiente.

La carga inicial del reactor constará de 1 mol **lb** de **butenos** y 10 moles **lb** de vapor de agua. Bajo estas condiciones, puede despreciarse el cambio en el número de moles durante el curso de la reacción. (a) Determine el tiempo requerido para convertir el 30% de los **butenos**.

(b) Determine el volumen requerido del reactor. (c) Suponga que la alimentación consta de 10 moles de vapor de agua por mol de hidrocarburo, pero que ahora la fracción de los hidrocarburos contiene 60 moles Q_0 de buteno y 40 moles Q_0 de butadieno. El butadieno puede dar lugar a dos reacciones: **cracking** y **polimerización** al **dímero**. Suponiendo **que** se conocen las velocidades de estas reacciones, describa un método para determinar la conversión de **butenos** y **butadienos** para un determinado tiempo de reacción.

45. La descomposición de la fosfina es irreversible y de primer orden a 650 °C,



Se ha reportado que la constante de velocidad (s^{-1}) es

$$\log k = -\frac{18,963}{T} + 2 \log T - 12.130$$

donde T está en grados Kelvin. Un recipiente cerrado (volumen constante) contiene inicialmente fosfina a 1 atm de presión. ¿Cuál será la presión después de 50, 100 y 500 s? La temperatura se mantiene a 650 °C.

46. **Smith**⁴⁴ ha estudiado la disociación en fase gaseosa del cloruro de sulfuro, SO_2Cl_2 , en cloro y dióxido de azufre, a 279.2 °C. Se usó el método de presión total para detectar el curso de la reacción. En condiciones de volumen constante, los resultados son como sigue:

t, min	3.4	15.7	28.1	41.1	54.5	68.3	82.4	96.3
p_t, mmHg	325	335	345	355	365	375	385	395

¿Qué orden de reacción sugieren estos datos? La conversión a tiempo infinito es 100%.

47. Hinselwood y **Askey**⁴⁵ han estudiado la descomposición térmica del éter dimetilico en **fa-**

⁴³ K. M. Watson, *Chem. Eng. Prog.*, 44, 229 (1948).

⁴⁴ D. F. Smith, *J. Am. Soc.*, 47, 1862 (1925).

⁴⁵ C. N. Hinselwood y P. J. Askey, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A115**, 215 (1977).

se gaseosa, midiendo la presión en un recipiente de reacción a volumen constante. A 504 °C y una presión inicial de 312 mm Hg, se obtuvieron los siguientes datos:

t, s	390	777	1 195	3 155	∞
p_t, mmHg	408	488	562	779	931

Suponiendo que inicialmente sólo estaba presente el éter y que la reacción es

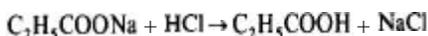


determine la ecuación de velocidad de esta descomposición. ¿Cuál es el valor numérico de la velocidad específica de reacción a 504 °C?

48. Una reacción homogénea de primer orden en fase gaseosa, $A \rightarrow 3R$, se estudia primero en un reactor por lotes a presión constante. A una presión de 2 atm y, empezando con A puro, el volumen aumenta 75% en 15 min. Si la misma reacción se lleva a cabo en un reactor a volumen constante, y la presión inicial es 2 atm, ¿cuánto tiempo se necesitara para que la presión llegue a 3 atm?

49. Suponga que la mezcla inicial del Prob. 4-8 consta de 70 mol % de A y 30 mol % de helio (inerte) a una presión total de 2 atm. ¿Cuál sería el aumento de volumen después de 15 min en un reactor a presión constante?

4-10.⁴⁶ Una de las etapas en la producción de ácido propiónico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, es la acidificación de una solución acuosa de la sal sódica, de acuerdo con la reacción



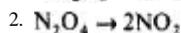
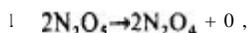
La velocidad de reacción puede representarse por medio de una ecuación reversible de segundo orden. Los datos de laboratorio sobre la velocidad de reacción se obtienen tomando muestras de 10 cm³ de la solución reaccionante a diferentes intervalos de tiempo, y neutralizando el HCl que no ha reaccionado con NaOH 0.515 normal. La cantidad original de ácido se determina mediante una muestra tomada a tiempo cero. La temperatura es 50 °C, y las moles iniciales de HCl y C₂H₅COONa son iguales. Los datos son como sigue:

t, min	0	10	20	30	50	∞
NaOH requerido, cm ³	52.5	32.1	23.5	18.9	14.4	10.5

Determine el tamaño de un reactor intermitente con agitación para producir ácido propiónico a una velocidad promedio de 1000 lb/h. Se requieren veinte minutos para cargar el reactor y calentarlo a 50 °C, y 10 min para enfriarlo y extraer los productos. La conversión final debe ser 75% del propionato de sodio. La carga inicial del reactor contiene 256 lb de C₂H₅COONa y 97.5 lb de HCl por 100 gal. Suponga que la densidad de la mezcla reaccionante es 9.9 lb/gal y que permanece constante.

411. Tal como se señaló en la Sec. 2-2, el mecanismo de reacción de la descomposición del pentóxido de nitrógeno es complejo. Sin embargo, se puede obtener una ecuación de velocidad satisfactoria considerando las dos reacciones

⁴⁶ Tomado de W. F. Stevens, "An Undergraduate Course in Homogeneous Reaction Kinetics," presentado en la Cuarta Escuela de Verano para Profesores de Ingeniería Química, Pennsylvania State University, junio 27, 1955.



La reacción 2 es rápida con respecto a la 1, por lo que se puede suponer que el dióxido de nitrógeno y el tetróxido de nitrógeno están en equilibrio. Por tanto, sólo es necesario considerar la reacción 1 desde el punto de vista cinético. Calcule la velocidad específica de reacción para esta descomposición (que es esencialmente irreversible) en base a los siguientes datos de presión total **obtenidos⁴⁷** a 25 °C

t, min	0	20	40	60	80	100	120	140	160	∞
p_T , mmHg	268.7	293.0	302.2	311.0	318.9	325.9	332.3	338.8	344.4	473.0

Puede suponerse que inicialmente sólo está presente pentóxido de nitrógeno. La constante de equilibrio K_p para la disociación del tetróxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno a 25 °C es 97.5 mmHg.

412 La producción de disulfuro de carbono a partir del metano y azufre en forma de vapor, puede efectuarse homogéneamente o con un catalizador sólido. Además, algunos materiales sólidos **actúan** como veneno, retardando la reacción. Los siguientes datos se obtuvieron en un reactor continuo a temperatura constante de 625 °C y con una proporción inicial de reactantes de una mol de CH₄ y 2.0 moles de vapor de azufre (considerado como S₂). La primera serie de datos se obtuvieron con el reactor vacío (volumen efectivo 67.0 cm³), mientras que la segunda serie se obtuvo después de empacar el reactor con un material granular (7 mallas) que reduce el volumen vacío a 35.2 cm³. El material granular, en este caso, **actuó** como catalizador o como veneno?

Serie	Corrida	Velocidad de alimentación, moles g/h		Velocidad de producción de CS ₂ , moles g/h		Conversión del metano
		CH ₄	S ₂	CS ₂	CS ₂	
1	1	0.417	0.834	0.0531		0.127
	2	0.238	0.476	0.0391		0.164
	3	0.119	0.238	0.0312		0.262
2	1	0.119	0.238	0.0204		0.171
	2	0.178	0.357	0.0220		0.123

413 Se alimenta butadieno y vapor (0.5 mol de **vapor/mol** de butadieno) a un reactor de flujo tubular que opera a 1180 °F y una presión constante de 1 atm. El reactor no es catalítico. Considerando solamente la reacción de polimerización reversible al dímero, determine: (a) la longitud de un reactor de 4 plg de DI que se requiere para obtener una conversión del 40% del butadieno con una velocidad de alimentación total de 20 moles **lb/h**; y (b) la velocidad espacial, en litros por hora de gas alimentado (a 1180 °F y 1 atm) dividido por el volumen del reactor en litros, requerida para obtener una conversión del 40%.

La reacción de polimerización es de segundo orden y tiene una constante de velocidad específica dada por la siguiente ecuación:

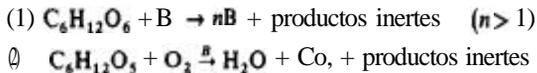
⁴⁷ F. Daniels y E. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 53 (1921).

$$\log k = -\frac{5470}{T} + 8.063$$

donde k es el C_4H_8 polimerizado, en moles $g/(L)(h)(atm^2)$, y T está en grados Kelvin. La reacción inversa (despolimerización) es de primer orden. A $1180^\circ F$ ($911 K$), la constante de equilibrio de la reacción es 1.27.

44. Una de las características especiales de la oxidación bacteriana es que las bacterias no **sólo** catalizan la oxidación de materiales carbonosos, sino que, además, los compuestos de carbono proporcionan “combustible” para el crecimiento de las bacterias. Considerese como ilustración un reactor de tanque con **agitación** que opera continuamente en estado estable y temperatura constante. La alimentación consiste en una solución acuosa de glucosa (el material carbonoso) que no contiene bacterias. La concentración de glucosa en la alimentación es C_S y su velocidad volumétrica de flujo de entrada al reactor es Q . La mezcla en el tanque contiene bacterias a una concentración C_B y la corriente de producto tiene una velocidad de flujo igual a Q . Esta corriente de producto contiene bacterias y glucosa en concentraciones C_B y C_S (ambas en **mg/L**).

Las dos principales reacciones (muy simplificadas) son:



Se ha determinado que las ecuaciones de velocidad de Monod concuerdan con algunos tipos de oxidaciones bacterianas. En condiciones de un suministro adecuado de oxígeno, estas ecuaciones pueden escribirse para las reacciones 1 y 2 como sigue

$$\begin{aligned} R_x &= \frac{\mu_m C_S}{K + C_S} C_B \\ R_S &= \frac{1}{Y} \frac{\mu_m C_S}{K + C_S} C_B \end{aligned}$$

R_x = velocidad de **formación** de bacterias (masa de **células**), $mg/(L)(h)$

R_S = velocidad total de desaparición de la glucosa (sustrato), $mg/(L)(h)$

R_x representa el crecimiento de bacterias de acuerdo a la reacción 1, mientras que R_S es la velocidad **total** de desaparición de glucosa para ambas reacciones.

Nótese que la **reacción 2** es **catalizada** por las bacterias. El **símbolo Y** representa el rendimiento, esto es, la **relación** de velocidades de producción de bacterias a la velocidad total de consumo de glucosa. En la parte **(d)** se definen los **demás** símbolos.

(a) Para una **operación** de estado estable, derive una **relación** entre Q/V (llamada velocidad de dilución, D) y la concentración C_S de glucosa en la corriente de producto.

(b) ¿Cómo se simplifica la relación de la parte (a) cuando C_S es muy alta con respecto a K , lo que corresponde a un gran exceso de glucosa en la corriente de alimentación?

(c) El resultado obtenido en la parte **(b)** proporciona una **relación** específica entre la velocidad de **dilución** D y la constante de velocidad (o las constantes de velocidad) en las ecuaciones de Monod. **¿Qué pasaría con las bacterias del reactor si la velocidad real de dilución se aumentara por encima del valor dado por esta relación específica, por ejemplo, mediante un aumento de la velocidad de flujo?**

(d) En un caso particular se cuenta con los siguientes datos:

$$\begin{aligned}
 Q &= 1.0 \text{ L/h} \\
 V &= \text{volumen del reactor de tanque con agitación} = 4 \text{ L} \\
 \mu_m &= \text{constante de velocidad en la ecuación de Monod} = 0.5 \text{ h}^{-1} \\
 K_s &= \text{constante en la ecuación de velocidad de Monod} = 15 \text{ mg/L} \\
 C_s &= 80 \text{ mg/L} = \text{concentración de glucosa en la alimentación} \\
 Y &= \text{rendimiento (se supone constante)} = 0.5
 \end{aligned}$$

Calcule 1) la concentración de glucosa en la corriente de producto que sale del reactor; 2) la concentración de bacterias en la corriente de **producto** que sale del reactor.

(e) Para las condiciones de la parte (d) **¿cuál** sería la dilución máxima de velocidad que podría usarse y **aún** evitar el problema referido en la parte (c)?

415. Se planea descomponer térmicamente (cracking) una mezcla de **butenos** y vapor en un reactor de flujo tubular no **catalítico** a una temperatura constante de 1200°F ya presión constante de 1 atm. Si bien la alimentación consta de diferentes **butenos**⁴⁴, y los productos varían de coque a butadieno, la velocidad de la reacción puede representarse adecuadamente por un mecanismo de primer orden:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{\varepsilon}{\rho} k_1 p_A \\
 \log k_1 &= -\frac{60,000}{4.575T} + 15.27
 \end{aligned}$$

La velocidad se determinó experimentalmente en un reactor empacado con cuarzo inerte y el reactor que se desea diseñar en este problema también **estará** empacado en la misma forma. Los datos y símbolos son:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \text{moles g butenos descompuestos/(gramos de pedacería de cuarzo/h)} \\
 \varepsilon &= \text{fracción de espacios vacíos} = 0.40 \\
 \rho &= \text{densidad aparente del lecho empacado con pedacería de cuarzo} = 1100 \text{ g/L} \\
 p_A &= \text{presión parcial de los butenos, atm} \\
 T &= \text{temperatura, K}
 \end{aligned}$$

La relación de vapor de agua a **butenos** que entra al reactor será de **10:1**. O en base molar. Bajo estas condiciones, el cambio en el número de moles durante el curso de la reacción puede despreciarse.

(a) Determine la conversión en función del **tamaño** del reactor. Prepare además una gráfica de la conversión de **butenos** en función de dos abscisas: 1) **lb** de pedacería de **cuarzo/mol** lb de alimentación de **butenos** por hora, cubriendo un intervalo de valores de 0 a 3000, y 2) **velocidad espacial**, definida como **(pies³ de alimentación)/(h)(pies³ de volumen vacío)** a 1200°F . **¿Qué** volumen total de reactor se requerirá para una conversión de 20% con una velocidad de alimentación de **butenos** de 5 moles **lb/h**?

(b) Supóngase que la alimentación consta de 10 moles de vapor por mol de hidrocarburos totales. La fracción de hidrocarburos es 60 mol **% butenos** y 40 mol **% butadieno**. Considérese que los **butenos** reaccionan como en la parte (a) y que el butadieno puede participar en dos reacciones, cracking y polimerización al dímero. La velocidad para el cracking es

$$\begin{aligned}
 r_2 &= \frac{\varepsilon}{\rho} k_2 p_A^2 \\
 \log k_2 &= -\frac{30,000}{4.575T} + 7.21
 \end{aligned}$$

donde r_3 es el butadieno descompuesto en el cracking, en moles g/(g de pedacería de cuarzo)(h), y p_4 es la presión parcial del butadieno, en atmósferas; la velocidad de polimerización al dímero es

$$r_3 = \frac{\epsilon}{\rho} k_3 (p_4)^2$$

$$\log k_3 = -\frac{25\,000}{4,575T} + 8.063$$

donde r_3 es el butadieno polimerizado, en moles g/(g de pedacería de cuarzo)(h). Determine la conversión de **butenos** y la del butadieno en función de W/F desde 0 a **3000 lb** de pedacería/(mol lb de alimentación por hora). Suponga que el número total de moles es constante; desprecie todas las reacciones excepto las mencionadas..

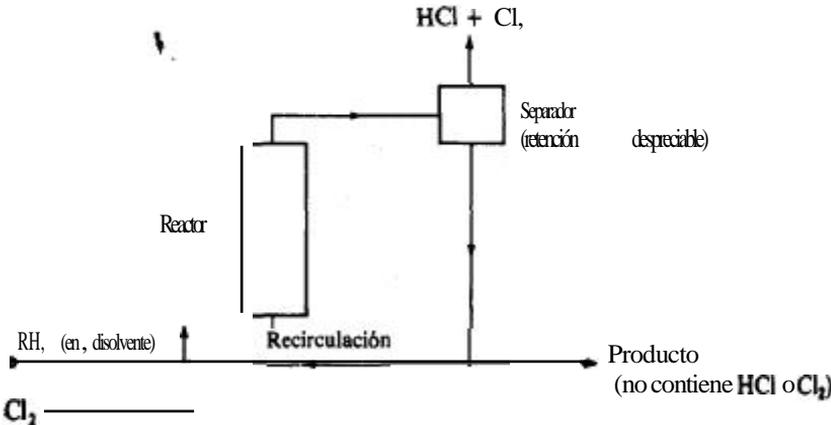
416 En un reactor de flujo tubular se obtienen los siguientes datos de conversión para la pirolísis gaseosa de acetona a 520 °C y 1 atmósfera. La reacción es



Velocidad de flujo, g/h	130.0	50.0	21.0	10.8
Conversión de acetona	0.05	0.13	0.24	0.35

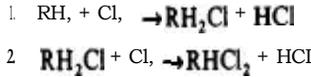
El reactor tema 80 cm de longitud y un diámetro interior de 3.3 cm. ¿Qué ecuación de velocidad sugieren estos datos?

4-17. Una **pequeña** planta piloto para la fotocloración de hidrocarburos consta de un reactor ideal de flujo tubular que recibe radiación, y un sistema de recirculación, tal como se muestra en la figura. El **HCl** formado se separa en la parte superior del reactor, y la corriente líquida se recircula. El Cl₂ se disuelve en el hidrocarburo (que se representa por RH₂) antes de entrar al reactor. Se desea predecir el efecto que el tipo de operación del reactor tendrá sobre la relación $[\text{RH}_2\text{Cl}]/[\text{RHCl}_2]$ en la corriente de productos. Determine este cociente, en función de la conversión total del RH₂, para dos casos extremos; relación de reflujo (relación entre la velocidad de flujo de la recirculación y la velocidad de flujo de la corriente de productos) igual a cero e igual a infinito. La concentración de hidrocarburos en la alimentación del reactor es $[\text{RH}_2]_0$.



El hidrocarburo se disuelve en un disolvente inerte en el cual **también** se disuelve el Cl_2 . Al reactor se alimenta un exceso **estequiométrico** de Cl_2 . La unidad opera isotérmicamente, y el **HCl** producido permanece en **solución** hasta que llega al separador en la parte superior del reactor.

Trace curvas de $[\text{RH}_2\text{Cl}]/[\text{RHCl}_2]$ en función de la conversión para cada una de las condiciones y para los tres tipos de cinética. Las reacciones son



Los tres tipos de **cinética** son como sigue:

(a) Primer orden (con constantes de velocidad iguales), por los que las velocidades de **producción**, en moles **g/(vol)(tiempo)**, son

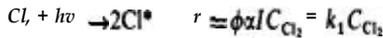
$$\begin{aligned} r_{\text{RH}} &= -k_1 C_{\text{RH}} \\ r_{\text{RH}_2\text{Cl}} &= k_1 C_{\text{RH}} = k_1 C_{\text{RH}_2\text{Cl}} \end{aligned}$$

(b) Segundo orden (con constantes de velocidad iguales),

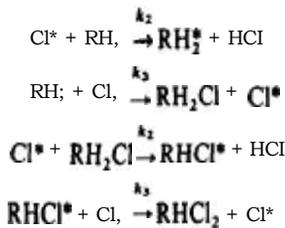
$$\begin{aligned} r_{\text{RH}} &= -k_2 C_{\text{RH}} C_{\text{Cl}_2} \\ r_{\text{RH}_2\text{Cl}} &= k_2 C_{\text{RH}} C_{\text{Cl}_2} = k_2 C_{\text{RH}_2\text{Cl}} C_{\text{Cl}_2} \end{aligned}$$

(c) Mecanismo en cadena, para el cual las etapas **elementales** son

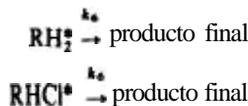
Inicio



Propagación

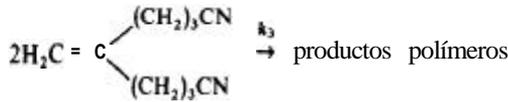


Terminación



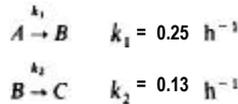
Al resolver el problema para este caso, use la **hipótesis** del estado estacionario para los productos intermedios (los radicales libres Cl^\bullet , RH_2^\bullet y RHCl^\bullet), para obtener las ecuaciones de velocidad para $r_{\text{RH}_2\text{Cl}}$ y r_{RHCl_2} **análogas** a las ecuaciones de velocidad para los casos de primero y segundo ordenes. **Nótese** que la constante de velocidad para las etapas de **terminación** es por lo general mucho mas **pequeña** que para las etapas de propagación.

418. Reconsidere el Ej. 4-9 tomando en cuenta los productos de alto peso molecular. Suponga que la velocidad de formación de estos productos puede representarse por la dimerización de la **diamina**:



donde k_3 es una constante de velocidad de segundo orden. Para las mismas condiciones del Ej. 4-9 y una relación $k_1/k_3 = 2$, calcule la conversión de acrilonitrilo a monoamina, a **diamina** y a productos polimeros, en función de la conversión total de acrilonitrilo.

419. Las siguientes constantes de velocidad corresponden a dos reacciones irreversibles:



Las reacciones son ambas de primer orden y se verifican a densidad constante en fase líquida. Considérese un caso en el que la corriente de alimentación contiene **A** a una concentración $C_A = 4.0 \text{ mol lb/pt}^3$ y $C_B = C_C = 0$.

(a) Calcule el tiempo de residencia promedio (V/Q) para que reaccione la mitad de **A** en cada uno de los siguientes casos:

- (i) Reactor ideal de flujo tapón
 - (ii) Reactor ideal de tanque con agitación.
- (b) Calcule la concentración de **B** que sale del reactor en los dos casos de la parte A.

420. En un reactor de tanque con agitación que cuenta con un buen mezclado y que tiene un tiempo de residencia promedio de 33.6 s, se lleva a cabo una polimerización homogénea en fase líquida. La concentración de monómero en la corriente de alimentación es $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$. Las reacciones de polimerización se efectúan por medio de un proceso de dos etapas:

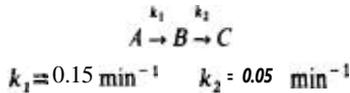
1. Una reacción de iniciación que produce una forma activa del monómero, P_1 . Esta reacción tiene una constante de velocidad $k_i = 0.10 \text{ s}^{-1}$.
2. Reacciones de propagación, donde el monómero reacciona con polímeros sucesivos de forma P_n . Todas ellas son de segundo orden con la misma constante de velocidad, $k_p = 500 \text{ cm}^3/(\text{mol g})(\text{s})$.

(a) Considerando el contenido total de polímero de la corriente de salida, ¿cuál es la distribución de fracciones de peso de las moléculas de polímero desde P_1 hasta P_{10} ? (b) Para el mismo reactor e iguales velocidades de flujo pero en el caso de otra reacción, la constante de velocidad de iniciación es la misma y la concentración de alimentación de monómero es nuevamente $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol g/cm}^3$. En este caso, la distribución de fracciones de peso de los polímeros en la corriente de salida es

Polímero	P_1	P_2	P_3	P_4	P_7	P_{10}	P_{20}
Fracción de peso	0.0180	0.0314	0.0409	0.0470	0.0546	0.0503	0.0250

¿Cuál es la constante de velocidad para las reacciones de propagación que indican estos datos?

421. Las siguientes reacciones irreversibles de primer orden se verifican a densidad constante:



Este sistema reaccionante se va a estudiar en reactores de flujo continuo con una velocidad de flujo volumétrico de 5 pies³/min y una composición de la alimentación de $C_A = C_{A0}$ y $C_B = C_C = 0$. ¿Cuál de los siguientes reactores es el preferible para una velocidad máxima de producción de **B**?

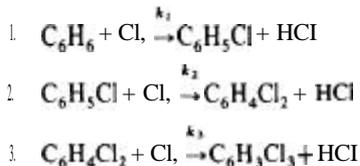
- (n) Un tanque con agitación de volumen $V = 10$ pies³.
 (b) Dos tanques con agitación en serie, cada uno con un volumen de 5 pies³.
 (c) Dos tanques con agitación en paralelo, cada uno con un volumen de 5 pies³ y la corriente de alimentación dividida en partes iguales para los dos reactores.
 (d) Un reactor de flujo tapón (ideal de flujo tubular) con un volumen de 10 pies³.

422 Se planea hidrolizar anhídrido acético en tres reactores de tanque con agitación operando en serie. La alimentación fluye al primer reactor ($V = 1$ L) a una velocidad de 400 cm³/min. El segundo y el tercer reactores tienen volúmenes de 2 y 1.5 L, respectivamente. La temperatura es 25 °C y en estas condiciones, la constante de velocidad irreversible y de primer orden es 0.158 min⁻¹. Use un método gráfico para calcular la fracción hidrolizada en el efluente del tercer reactor.

423 En el Prob. 4-22 supóngase que el primer reactor opera a 10 °C, el segundo a 40 °C y el tercero a 25 °C. Las constantes de velocidad adicionales son 0.0567 min⁻¹ (a 10 °C) y 0.380 min⁻¹ (a 40 °C). Determine la fracción hidrolizada en el efluente del tercer reactor.

424 Se va a clorar benceno en fase líquida en un reactor de tipo marmita operado en el estado estable. Tanto la adición de benceno líquido como la extracción de los productos líquidos y el cloruro de hidrógeno gaseoso se llevan a cabo en forma continua. El cloro gaseoso se burbujea continuamente en la mezcla reaccionante líquida en el reactor. Se puede suponer que la velocidad de reacción es suficientemente rápida como para que no exista cloro sin reaccionar en los productos. Además, las concentraciones de cloro y HCl en la mezcla reaccionante son pequeñas. La densidad de la mezcla líquida puede considerarse constante.

A la temperatura constante de operación de 55 °C las reacciones significativas son las tres de sustitución que producen mono, di y triclorobenceno. Cada reacción es de segundo orden e irreversible. Las reacciones son:



Ya se indicó en el Cap. 2 que a 55 °C, las relaciones entre las constantes de velocidad son:

$$\frac{k_1}{k_2} = 80$$

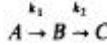
$$\frac{k_2}{k_3} = 30$$

Bajo las condiciones de operación propuestas, la composición del producto líquido será constante para todas las corridas. Se obtendrán productos diferentes para diferentes rela-

ciones de benceno y cloro alimentados al reactor. Calcule la composición del producto líquido para el caso de una alimentación de 1.4 moles de cloro/mol de benceno.

425. Reconsidere el Prob. 4-24 para el caso donde, en lugar de un solo reactor, se emplee un sistema de dos ($V_1 = V_2$). La corriente líquida entra al primer reactor (como benceno puro), fluye del primero al segundo, y finalmente el producto se obtiene del segundo reactor. El cloruro de hidrógeno gaseoso se extrae de los dos reactores. Grafique la composición de productos en función de las moles de cloro total **añadido** por mol de benceno. Cubra un intervalo de esta última variable desde 0 hasta 2.5. A cada reactor se alimenta la mitad del cloro total.

4-26. Las reacciones irreversibles sucesivas



son de primer orden. Se llevan a cabo en una serie de reactores de tanque con agitación idénticos que operan a la misma temperatura y a densidad constante. Obtenga una expresión para el número de reactores necesarios para dar concentración máxima de **B** en el efluente, en términos del tiempo de residencia promedio total y las constantes de velocidad. La corriente de alimentación no contiene **B** o **C**. **¿Cuál** es la relación C_B/C_{A_1} para el caso específico donde $k_2 = 0.1 \text{ h}^{-1}$, $k_1 = 0.05 \text{ h}^{-1}$ y un tiempo de residencia de 1.5 h para 6 reactores? **¿Cuál** es el valor máximo de C_B/C_{A_1} y el correspondiente número de reactores?

427. En un reactor de tanque con agitación de volumen V se lleva a cabo una reacción a densidad constante. La reacción es de primer orden e irreversible, con una constante de velocidad k_1 . La velocidad de alimentación volumétrica es Q . Bajo estas condiciones, la conversión en la corriente de producto es x [dada por la **Ec. (4-17)**].

(a) Si se recircula la mitad de la corriente de producto y la velocidad de la alimentación complementaria se reduce a $Q/2$, **¿cuál** será la nueva conversión en la corriente de producto? **¿Cuál** será la variación de la velocidad de formación de producto? **¿Cuál** será la variación de la velocidad de formación de producto? (b) Si se recircula la mitad de la corriente de producto y se mantiene la velocidad de alimentación igual a Q , **¿cuáles serán** los efectos en la conversión y en la velocidad de producción?

428. Se dispone de dos tanques con agitación, de volúmenes V_1 y $2V_1$, para llevar a cabo una reacción irreversible de primer orden a densidad y temperatura constantes. Si la velocidad de flujo de la corriente de alimentación es Q , **¿cuál** de los siguientes sistemas daría una mayor velocidad de formación de producto?

- Operación paralela de los dos reactores, con tiempos de residencia promedio iguales.
- Operación paralela con tiempos de residencia promedio diferentes.
- Operación en serie con la corriente de alimentación entrando al reactor de mayor volumen.
- Operación en serie con la corriente de alimentación entrando al reactor de menor volumen.

4-29. Repita el Ej. 4-14 del texto con la modificación de que el **efluente** del primer reactor sea la alimentación del segundo. El segundo reactor originalmente contiene 10 L de una solución de anhídrido de concentración $0.50 \times 10^{-4} \text{ mol g/cm}^3$. Los productos se retirarán del reactor 2, a una velocidad constante de 2 L/min. La temperatura en los dos reactores será de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, y en todas las otras condiciones serán las mismas que en el Ej. 4-14.

(a) Determine la concentración de anhídrido en la solución que sale del segundo reactor, a partir del tiempo cero hasta que se alcancen las condiciones de estado estable. (b) Suponga que el reactor dos está originalmente vacío y que su capacidad es de 10 L. Después que se llena, el producto se saca a una velocidad de 2 L/min. **¿Cuál** será la concentración de la solución inicial de anhídrido que sale del reactor?

430. Se va a preparar acetato de etilo en un reactor de 110 gal. El reactor contiene originalmente 100 gal de una solución de composición igual a **20%** en peso de etanol y **35%** en peso de ácido acético. Su densidad es de 8.7 lb/gal; suponga que este valor permanece constante para todas las composiciones. El reactor se calienta y se mantiene a **100 °C**. El etanol puro se adiciona a una velocidad de 2 gpm (17.4 lb/min). La solución se extrae a la misma velocidad volumétrica. A este nivel, los datos de velocidad son

$$r = kC_H C_{OH} \quad k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol g})(\text{min})$$

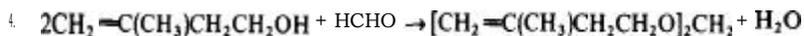
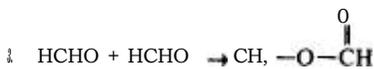
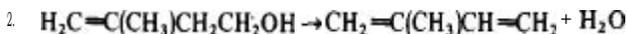
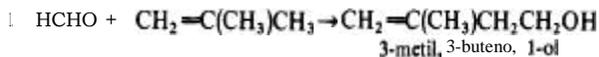
$$r' = k' C_E C_W \quad k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol g})(\text{min})$$

donde H , OH , W y E se refieren al **ácido**, alcohol, agua y éster. Las concentraciones se expresan en moles g por litro.

Determine la concentración de éster en la corriente de producto para valores de tiempo de 0 a 1 h. **¿Cuál** es el porcentaje de conversión de la cantidad total de etanol **añadido**? Suponga que no se vaporiza agua en el reactor:

431. Se va a saponificar acetato de etilo **añadiendo** una solución de hidróxido de sodio 0.05 normal en forma continua, a un recipiente que contiene acetato de etilo. El reactor está inicialmente cargado con 100 gal de una solución acuosa que contiene 10 g/L de acetato de etilo. La solución de hidróxido de sodio se **añade** a una velocidad de 1.0 gpm hasta que se alcanza la cantidad estequiométrica. La reacción es relativamente rápida e irreversible, la velocidad **específica** de la reacción es de 92 L/(mol g)(min) a **20 °C**. Suponga que el contenido del recipiente está bien mezclado, y determine la concentración del acetato que no reacciona, en función del tiempo. **¿En** qué momento su concentración será máxima?

4-32. El isopreno [$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2$], puede producirse a partir de isobutileno y formaldehído. Las principales reacciones son



La tercera y cuarta reacciones forman subproductos indeseables, formiato de metilo y residuos pesados (productos de alto peso molecular). La primera reacción no requiere catalizador pero debe verificarse a presiones altas (2000 lb/plg²abs) y a unos 200 °C. La segunda reacción, que es la formación de isopreno, puede lograrse a 1 atm de presión (a unos 300 °C) en fase vapor usando un catalizador sólido. Esta segunda etapa es relativamente simple y se haría después de la primera en un equipo separado. Esta segunda **reacción** no se verifica en ninguna condición sin catalizador. Todas las reacciones son irreversibles.

Considérese el **diseño** de un reactor para la primera reacción, que es homogénea. No es aconsejable usar una unidad de tipo tanque debido a las altas presiones. Se propone usar un reactor de recirculación de "circuito cerrado" (véase la Fig. 1.7e). Comercialmente, el reactor operaría en estado estable con alimentación y descarga continuas y a una velocidad de **recirculación** ajustable.

(a) Para obtener los datos cinéticos para el **diseño**, se usa un modelo a escala de laboratorio. El DI del tubo es 0.5 plg y el volumen total del circuito cerrado es 200 cm³. La mayor parte de los datos se obtienen con este reactor operado por lotes (sin alimentación ni descarga). **Ade-**

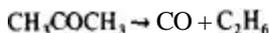
mas, la bomba se opera a altas velocidades, velocidad de circulación = 5 L/min, de tal manera que el sistema reaccionante esté completamente mezclado en cualquier instante. Inicialmente, el volumen del sistema está lleno por completo con los reactantes a temperatura ambiente (en estas condiciones, la velocidad de reacción es despreciable). La corriente se inicia operando la bomba y suministrando el Dowtherm condensable a la cámara, en la que están localizados el reactor y la bomba (de tipo de rotor con coraza). Esto eleva la temperatura a 200 °C con gran rapidez. Se extrae material para mantener la presión a 2000 lb/plg²abs, pero el volumen total extraído es pequeño en comparación con los 200 cm³. Después se extraen periódicamente micromuestras de la mezcla reaccionante para su análisis cromatográfico. La mezcla reaccionante es completamente miscible cualquiera que sea su composición.

1. A partir de estos datos, desarrolle una ecuación de velocidad adecuada para la primera etapa. Despréciense las reacciones secundarias 3 y 4. Esta suposición es bastante realista, pues los datos se obtienen con relaciones iniciales isobutileno-formaldehído bastante altas. Además, el cambio de volumen causado por la reacción es insignificante.
2. Después de obtener los datos por lotes, el reactor se opera con flujo continuo con recirculación. Las velocidades de alimentación y de producto son constantes e iguales a 1.0 cm³/min, la velocidad de recirculación se mantiene a 5 L/min y la corriente de alimentación sólo contiene isobutileno y formaldehído con una proporción molar (isobutileno/HCHO) de 10. ¿Qué conversión de HCHO es de esperarse en la corriente de producto del reactor operado de esta manera?
3. El tiempo promedio de residencia del fluido en el reactor en la parte (2) es 200/1.0 = 200 min. ¿Es de esperarse que la conversión en (2) sea igual a la correspondiente a un tiempo de reacción de 200 min en la operación por lotes de la parte 1?

Los datos de conversión (de HCHO) en función del tiempo en los experimentos por lotes son:

t, min	0	90	120	180	300	400
conversión*	0.100	0.147	0.188	0.270	0.409	0.506

433. La descomposición fotoquímica de la acetona (en fase gaseosa) ha sido estudiada en un reactor con recirculación. Aunque la secuencia de la reacción es compleja, la reacción total a 97 °C y 870 mmHg puede expresarse en forma aproximada de la siguiente manera:



Las condiciones de operación usadas son como sigue (con referencia a la nomenclatura de la Sec. 4-9 y de la Fig. 4-20):

$$Q = 3.33 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_r = 5.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V = 62.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

* Determinada en base al análisis de contenido de HCHO en las muestras.

El curso de la reacción se detectó analizando el contenido de CO y C_2H_6 en muestras gaseosas muy **pequeñas**. En una corrida, para la que la concentración inicial de acetona, C_{A_0} era $5.7 \times 10^{-3} \text{ mol k/m}^3$, los resultados fueron:

t, h^*	125	225	325	425
$C_{C_2H_6}, \text{ mol k/m}^3$	2.0×10^{-5}	6.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	11.8×10^{-5}

Los datos de corridas a diferentes concentraciones iniciales produjeron los siguientes resultados, expresados en términos de conversión de acetona, x_A :

Conversión inicial de acetona, $C_{A_0} \times 10^{-3} \text{ mol k/m}^3$				
Tiempo	4.62	199	133	121
t, h	Conversión de acetona		100 x_A , %	
10	0.60	100	1.10	115
2.0	110	115	2.00	2.05
3.0	170	155	3.00	3.10
4.0	220	335	3.90	4.00
5.0	260	430	5.00	5.20

(a) Calcule los valores de conversión *por pasada* por el reactor. ¿Opera este sistema como reactor *diferencial*?

(b) Usando la hipótesis del estado estacionario y con algunas suposiciones acerca del mecanismo de reacción, se puede obtener la siguiente expresión de velocidad para la **fotodescomposición** de acetona:

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

¿Cómo se comparan estos datos con la forma linearizada de la ecuación de velocidad derivada?

434. Una reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ se estudia en un reactor de flujo con recirculación (Fig. 4-19). Derive una ecuación para el volumen del reactor en términos de la conversión en la corriente efluente, la constante de velocidad k y la relación de recirculación, R . Las velocidades volumétricas de flujo de la alimentación y el **efluente** son iguales ($Q_1 = Q_2$). La velocidad volumétrica de recirculación es $Q_R = RQ_1$. La alimentación nueva no contiene el producto (B).

* Tiempos corregidos para un periodo de inducción de 1.75 h.