

Ejercicio 1

En un reactor de mezcla total de 50 l se lleva a cabo el proceso  $A \rightarrow B + C$  en fase líquida, con una conversión de 0,1, se sabe que la cinética de la reacción es de primer orden, y también se sabe que puede llevarse a cabo con ayuda de un catalizador homogéneo, cuya constante cinética es  $2,2 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , Estímese la concentración de catalizador necesaria para conseguir una conversión de 0,95 en las mismas condiciones,  $C_{A0} = 2 \text{ mol l}^{-1}$  y  $Q = 1,2 \text{ l min}^{-1}$ ,

Respuesta

Reactor sin catalizador, el sistema está en fase líquida, no hay variación de volumen.

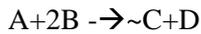
$$\frac{V}{Q} = \frac{X_{AS}}{k(1 - X_{AS})} \frac{50 \text{ l}}{1,2 \text{ l}} = \frac{0,1}{k(1 - 0,1)} \quad k = 2,667 \cdot 10^{-3}$$

En presencia de catalizador

$$1. \quad \frac{V}{Q} = \frac{X_{AS}}{(k + kcC_C)(1 - X_{AS})} \frac{50 \text{ l}}{1,2 \text{ l}} = \frac{0,95}{(2,2C_C + 2,667 \cdot 10^{-3})(1 - 0,95)} \Rightarrow C_C = 0,206 \text{ mol l}^{-1}$$

## Ejercicio 2

Calcúlese el volumen de reactor ideal de flujo pistón para llevar a cabo la reacción



con una conversión del 80 por ciento, La reacción se produce en fase gas y de modo isoterma,

La cinética del proceso responde a la expresión:

$$-r_B \text{ (moles m}^{-3} \text{ s}^{-1}) = k \text{ (s}^{-1}) C_B \text{ (moles m}^{-3})$$

*Datos:*

A la temperatura de trabajo  $k = 0,05 \text{ s}^{-1}$  La alimentación es estequiométrica y contiene además de A y B, un 20 por ciento de inerte.

$$C_{B0} = 10 \text{ mol m}^{-3} \quad F_{B0} = 5 \text{ mol s}^{-1},$$

## Respuesta

El proceso se realiza en fase gas y con cambio en el número de moles.

Cálculo de  $\varepsilon$

Alimentación : relación estequiométrica + un 20 por ciento de inertes:

$$1A + 2B + I \quad I/(3+I) = 0,20 \quad I = 0,75$$

Moles de entrada 3,75, moles de salida a conversión total 2,75

$$\varepsilon = \frac{2,75 - 3,75}{3,75} = -0,267$$

Reactivo limitante: por ser la alimentación estequiométrica, A y B son limitantes de igual modo.

$$N_B = N_{B0}(1 - X_B)$$

$$N_A = N_{A0} - N_{B0}(X_B / 2) = N_{A0}(1 - 2(X_B / 2)) = N_{A0}(1 - X_B)$$

Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{B0}} = \int_0^X \frac{dX}{-r_B}$$

$$\frac{V}{F_{B0}} = \int_0^X \frac{(1 - \varepsilon X_B) dX_B}{k C_{B0} (1 - X_B)}$$

$$V = \frac{F_{B0}}{k C_{B0}} \int_0^X \frac{dX_B}{1 - X_B} + \varepsilon \frac{(1 - X_B) - 1}{(1 - X_B)} dX_B$$

integrada

$$V = \frac{F_{B0}}{k C_{B0}} \left[ (1 - \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_B} + \varepsilon X_B \right]$$

$$V = \frac{5 \text{ mol s}^{-1}}{0,05 \text{ s}^{-1} (10 \text{ mol m}^{-3})} \left[ (1 - 0,267) \ln \frac{1}{1 - 0,8} + 0,267(0,8) \right] = 13,93 \text{ m}^3$$

### Ejercicio 3

En cierto reactor discontinuo e isoterma se trata una carga de concentración  $C_{A0}$  y se rebaja a  $C_A$ . La reacción es de primer orden y el volumen constante. Si la siguiente carga es de concentración  $2C_{A0}$  y se desea terminar la operación cuando la concentración sea de nuevo  $C_A$  ¿El tiempo necesario será el doble que en el primer caso? Razónese brevemente la respuesta.

Ecuación de diseño

$$t = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{-dC_A}{kC_A} \Rightarrow \frac{C_{A0}}{C_A} = \exp(kt)$$

Si  $C_{A0}$  varía y pasa a tener el valor  $2C_{A0}$

$$\frac{2C_{A0}}{C_A} = \exp(kt_2)$$

$$\exp kt = \exp \frac{kt_2}{2}$$

o lo que es equivalente

$$kt = \ln(1/2) + kt_2 = -\ln(2) + kt_2$$

$$t_2 = t + \ln(2)/k$$

Por tanto no se cumple

#### Ejercicio 4

Se desea estimar el volumen de un reactor de flujo pistón isoterma en el que se lleva a cabo la reacción:  $A + B \rightleftharpoons 2R$

Las constantes de la reacción directa  $k_1$  e inversa  $k_2$  a la temperatura de operación son 0,5 y 0,2  $\text{min}^{-1}$  respectivamente.

La alimentación es equimolecular en A y B (igual número de moles) siendo  $F_{A0} = 100$  moles  $\text{min}^{-1}$ , y la concentración respectiva. 0,05 moles  $\text{l}^{-1}$ .

Respuesta

No hay cambio en el número de moles y por tanto no hay variación de volumen.

Por ser la alimentación estequiométrica el reactivo limitante es tanto A como B

$$X_A = X_B = X_R; \quad ; C_R = C_{A0} 2X_A$$

Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^X \frac{dX_A}{-k_1 C_{A0} (1 - X_A) - k_2 C_{A0} (2X_A)}$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{dX_A}{k_1 C_{A0} \left[ 1 - \left[ \frac{k_1 + 2k_2}{k_1} \right] X_A \right]}$$

Que integrada

$$V = \frac{F_{A0}}{k_1 C_{A0}} \left[ \ln \frac{1}{1 - \left[ \frac{k_1 + 2k_2}{k_1} \right] X_A} \right] \frac{k_1}{k_1 + 2k_2}$$

Ahora bien por ser reversible la reacción cesa si  $r_1 = r_2$

$$k_1 C_{A0} (1 - X_A) = k_2 C_{A0} 2X_A$$

$$0,5(1 - X_A) = 0,4X_A$$

$$X_{A \text{ equilibrio}} = 0,55$$

No se puede alcanzar una conversión superior a, 55 a la temperatura de trabajo, y esta con un volumen teóricamente infinito. Para una conversión menor, podría ser 0,5 el volumen

$$V = \frac{100}{0,5(0,05)} \left[ \ln \frac{1}{1 - \left[ \frac{5 + 2(2)}{5} \right] 0,4} \right] \frac{5}{5 + 2(2)} = 2829 \text{l} \Rightarrow 2,83 \text{m}^3$$

### Ejercicio 5

Un proceso de orden 1, en fase líquida, sin variación de volumen, tiene lugar en un reactor de mezcla total isoterma, con una conversión del 40 por ciento. Si el proceso se realizara en idénticas condiciones en un reactor de flujo pistón, indíquese que variación relativa de volumen sería necesaria para alcanzar la misma conversión de salida. (No son necesarios datos adicionales).

### Respuesta

Ecuaciones de diseño para reactor de mezcla total y reactor de flujo pistón en procesos de primer orden

$$\frac{V_{MT}}{Q} = \frac{X_S}{k(1 - X_S)}$$

$$\frac{V_P}{Q} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_S}$$

La relación de volúmenes

$$\frac{V_P}{V_{MT}} = \left[ \ln \frac{1}{1 - X_S} \right] \left[ \frac{1 - X_S}{X_S} \right] = \left[ \ln \frac{1}{1 - 0,4} \right] \left[ \frac{1 - 0,4}{0,4} \right] = 0,766$$

### Ejercicio 6

Hállese el volumen de un reactor isoterma ideal de flujo pistón necesario para llevar a cabo la reacción en fase gas  $A + B \rightarrow R$  con una conversión del 90 por ciento.

Datos: Expresión cinética  $-r_A = k C_A A$  la temperatura de trabajo  $k = 5 \text{ s}^{-1}$

$$C_{A0} = 0,01 \text{ mol l}^{-1} \quad C_{B0} = 1/2 C_{A0}$$

La alimentación de A  $F_{A0} = 100 \text{ mol s}^{-1}$ .

### Respuesta

Ecuación estequiométrica  $A + B \rightarrow R$

Balance del número de moles. Conversión total:



Variación de volumen

$$\varepsilon = \frac{2-3}{3} = -\frac{1}{3} = -0,333$$

Reactante límite

Puesto que B está en concentración mitad que A. B es el reactante límite

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

$$C_A = C_{A0} - C_{B0} X_B = C_{B0} \left( \frac{C_{A0}}{C_{B0}} - X_B \right) = C_{A0} \left( 1 - \frac{C_{B0}}{C_{A0}} X_B \right)$$

$$X_A = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} X_B = \frac{1}{2} X_B$$

Se puede utilizar la expresión cinética en función de  $X_A$  siempre que se acepte que no puede sobrepasar el valor de 0,5, para una conversión del 90 por ciento en B sería equivalente a aceptar un 45 por ciento en A

Ecuación de diseño

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{(1 - \varepsilon X_A) dX_A}{k C_{A0} (1 - X_A)}$$

$$V = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}} \left[ (1 - \varepsilon) \ln \frac{1}{1 - X_A} + \varepsilon X_A \right]$$

La variación de volumen  $\varepsilon = -0,333$

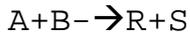
Si se acepta que  $C_{A0}$  y  $C_{B0}$  son las concentraciones de entrada al reactor una vez unidas ambas corrientes:

$$V = \frac{100}{5(0,01)} \left[ (1 - 0,33) \ln \frac{1}{1 - 0,45} + (0,33)0,45 \right]$$

$$1096,4 \text{ l} = 1,1 \text{ m}^3$$

### Ejercicio 7

Estímese la temperatura que debe tener la pared del sistema refrigerador de un reactor de mezcla total, en el cual se realiza la reacción exotérmica en fase líquida:



La expresión cinética de dicho proceso es:  $1 \cdot 10^{17} \exp(-14000/T) C_{A0}^{0.5}$ , ( $\text{mol}_A \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y el calor de reacción  $-500 \text{ kcal/mol}$  de A.

En función de los datos siguientes estimese, asimismo, el volumen de reactor.

Datos:

$Q$ $1 \text{ l s}^{-1}$	$C^{A0}$ : $4 \text{ mol l}^{-1}$	$X_A$ : $0.7$
$\rho$ molar $10 \text{ mol l}^{-1}$	$C_p$ $0.02 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
T entrada $320 \text{ K}$	T salida $340 \text{ K}$	$\Delta H_r^{341} = -500 \text{ kcal mol}^{-1}$
$U$ $8 \text{ kcal m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Área intercambio ( $\text{m}^2$ ) = $0.2$ Volumen (l)	

Respuesta

Balance de materia y balance de entalpía

$$QC_{A0}X_A = V(-r_A)$$

$$QC_{A0}X_A \nabla H_r^{340} = QC_p(T_S - T_E) + UaV(T_S - T_P)$$

Sustituyendo valores

$$\begin{aligned} (1 \text{ l s}^{-1})(4 \text{ mol l}^{-1})0.7 &= V 10^{17} \exp(14000/340)(4)(1-0.7) \Rightarrow V = 17.81 \text{ l} \\ (1 \text{ l s}^{-1})(4 \text{ mol l}^{-1})0.7(500 \text{ kcal mol}^{-1}) &= \\ &= (1 \text{ l s}^{-1})(10 \text{ mol l}^{-1})(0.02 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(340 - 320) + \\ &+ (8 \text{ kcal m}^{-2} \text{ s}^{-1})(0.2V)(340 - T_P) \Rightarrow T_P = 293 \text{ K} \end{aligned}$$

### Ejercicio 8

Sea la reacción en fase líquida  $A + B + C \rightarrow 2R$ , llevada a cabo con reactivos y productos diluidos y por ello sin cambio de volumen. Se realiza en un reactor de flujo pistón, provisto de carcasa exterior para el intercambio de calor con un fluido refrigerante, en principio puede aceptarse que mantiene constante la temperatura de la pared e igual a 340 K. La temperatura de entrada de los reactivos es también de 340 K.

La ecuación cinética responde a la expresión compleja

$$-r_A = k C_A^{0,5} C_B. \text{ Siendo } k = 5 \cdot 10^8 \exp[-15000/T] \text{ (kmolm}^{-3}\text{)}^{0,5} \text{ min}^{-1}.$$

Si C viene dada en  $\text{kmol m}^{-3}$ .

La concentración de entrada de los reactivos es  $C_{A0} = C_{B0} = C_{C0} = 0,1 \text{ kmolm}^{-3}$ .

El caudal  $Q_0 = Q_s = \text{m}^3 \text{ min}^{-1}$

La reacción es exotérmica  $(-AH) = -150000 \text{ kcal/kmol}$

Otros datos son:  $\rho = 103 \text{ kg m}^{-3}$ ;  $c_p = 0,7 \cdot 10^3 \text{ kcal m}^{-3}$ .

El área de intercambio de calor del reactor viene dada por la expresión:

$$A \text{ (m}^2\text{)} = 40 \Delta V \text{ (m}^3\text{)}.$$

y el coeficiente de intercambio de calor U en las condiciones de trabajo es de  $10,2 \text{ kcal m}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Estímese la temperatura al final del intervalo si  $X = 0,25$  y el volumen necesario para dicha conversión.

Respuesta

Balance de materia y Balance de entalpía

$$QC_{A0}\Delta X_A = \Delta V(-r_A)$$

$$QC_{A0}\Delta X_A \nabla H_r^{340} = QC_p dT + U\Delta A(V)(T_{Intervalo} - T_P)$$

Sustituyendo valores

$$1\text{m}^3 \text{ min}^{-1} (0,1\text{kmol m}^{-3})0,05 = \Delta V(-r_A)$$

$$1\text{m}^3 \text{ min}^{-1} (0,1\text{kmol m}^{-3})(0,05)150.000\text{kcal kmol}^{-1} = 1\text{m}^3 \text{ min}^{-1} (700\text{kcal m}^{-3} \text{K}^{-1})dT + 10,2\text{kcal m}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{K}^{-1} 40\Delta V\text{m}^2 (T_{Intervalo} - 340)$$

La expresión de velocidad:

$$(-r_A) = kC_A^{0,5}C_B^1 = 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,1)^{0,5} (1 - X_A)^{0,5} (0,1(1 - X_A)) = 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,1)^{1,5} (1 - X_A)^{1,5}$$

Dada la pequeña diferencia entre entrada y salida de un intervalo se toma como valor representativo del intervalo el de salida ( no se toma la media de los valores)

En el primer intervalo  $\Delta X$  0,05

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,0316)(1 - 0,05)^{1,5}$$
$$1m^3 \min^{-1} (0,1kmol m^{-3})(0,05)150.000kcal kmol^{-1} = 1m^3 \min^{-1} (700kcal m^{-3} K^{-1})dT +$$
$$+ 10,2kcal m^{-2} \min^{-1} K^{-1} 40 \Delta V m^2 (T_{Intervalo} - 340)$$

Realizando operaciones

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,0316)(1 - 0,05)^{1,5}$$
$$si T = 341K \Delta V = 0,434m^3$$

$$750kcal \min^{-1} = (700kcal \min^{-1} K^{-1})1K + +408kcal \min^{-1} K^{-1} (0,434) (341 - 340)$$
$$750 \cong 700 + 177$$

Si en el resto de los intervalos la temperatura se mantiene en 341 K

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,0316)(1 - 0,10)^{1,5}$$
$$si T = 341K \Delta V = 0,471m^3$$

Llevado al balance

$$750kcal \min^{-1} = (700kcal \min^{-1} K^{-1})0K + +408kcal \min^{-1} K^{-1} (0,471) (341 - 340)$$
$$750 \neq +192$$

No es muy apropiado

Si T aumenta en 0,5K

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,0316)(1 - 0,1)^{1,5}$$
$$si T = 341,5K \Delta V = 0,413m^3$$

y en el balance

$$750kcal \min^{-1} = (700kcal \min^{-1} K^{-1})0,5K + +408kcal \min^{-1} K^{-1} (0,441) (341,5 - 340)$$
$$750 \cong +350 + 270$$

puede aceptarse

En el siguiente intervalo aceptado un aumento de medio grado:

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T)(0,0316)(1 - 0,15)^{1,5}$$
$$si T = 342K \Delta V = 0,451m^3$$

Repetido el cálculo

$$750kcal \min^{-1} = (700kcal \min^{-1} K^{-1})0,5K + +408kcal \min^{-1} K^{-1} (0,451) (342 - 340)$$
$$750 \cong +350 + 368$$

y también puede aceptarse

En la conversión 0,2

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T) (0,0316) (1 - 0,20)^{1,5}$$

$$si T = 342,5 K \quad \Delta V = 0,463 m^3$$

el balance :

$$750 kcal \min^{-1} = (700 kcal \min^{-1} K^{-1}) 0,5 K + 408 kcal \min^{-1} K^{-1} (0,463) (342,5 - 340)$$

$$750 \cong +350 + 472,6$$

La temperatura es algo excesiva, por ello en el siguiente balance se acepta la misma temperatura 342,5

$$5 \cdot 10^{-3} = \Delta V \cdot 5 \cdot 10^{18} \exp(-15000/T) (0,0316) (1 - 0,75)^{1,5}$$

$$si T = 342,5 K \quad \Delta V = 0,510 m^3$$

y el balance se cumple por defecto

$$750 kcal \min^{-1} = (700 kcal \min^{-1} K^{-1}) 0 K + 408 kcal \min^{-1} K^{-1} (0,510) (342,5 - 340)$$

$$750 \cong +0 + 520$$

En la tabla se recogen el resumen de cálculos

X	T <sub>Salida</sub>	-r <sub>salida</sub>	$\Delta V \text{ m}^3$
0	340		
0.05	341	0.0115	0.434
0.1	341.2	0.0113	0.413
0.15	342	0.0111	0.451
0.20	342.5	0.0108	0.463
0.25	342.5	0.0098	0.510
			Suma = 2,271 m <sup>3</sup>