

INGENIERIA de la REACCION QUIMICA

HOJA 2: PROBLEMAS de CINETICA QUIMICA APLICADA (REACCIONES SIMPLES-CINETICA HOMOGENEA)

PARTE 1. DATOS EN REACTORES DICONINUOS

- 1.- La reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 se produce haciendo reaccionar a un mezcla gaseosa de 28% de SO_2 y 72% de aire, a una presión inicial de 15 atm. y una temperatura inicial de 227 °C. Calcular la concentración y presión parcial de SO_2 , SO_3 , O_2 y N_2 en función de la conversión del reactivo limitante cuando:
- La temperatura y la presión se mantienen constantes (227 °C y 15 atm.)
 - La temperatura y el volumen del recipiente, o el caudal volumétrico en sistemas de flujo, se mantiene constante.
2. La reacción en fase gas $A + 2 B \rightarrow C$ sigue una cinética de primer orden respecto a A y B. La reacción se lleva a cabo de forma isoterma en un reactor tubular de flujo pistón. A la entrada al reactor el caudal es de 2,5 L/min y la alimentación es equimolecular en A y B. La temperatura y presión de entrada son 727 °C y 10 atm., respectivamente. La constante cinética en esas condiciones es 2L/mol.min. y la energía de activación 15000 cal/mol.
- ¿Cuál es el caudal volumétrico cuando la conversión de A es del 40%?
 - ¿Cuánto vale la velocidad de reacción a la entrada al reactor?
 - ¿Cuánto vale la velocidad de reacción cuando la conversión de A es del 40%?
 - ¿Cuánto vale la concentración de A a la entrada al reactor?
 - ¿Cuánto vale la concentración de A cuando la conversión de A es del 40%?
 - ¿Cuánto vale la constante de velocidad a 1227°C?
3. - Para la reacción $A \rightarrow \text{Productos}$ se ha medido en un reactor tanque continuo la velocidad para diversas concentraciones de A en el reactor, obteniendo los datos de la Tabla.

C_A (mol/L)	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5	0,3
$(-R_A)$ (mol/L h)	28,0	20	12,8	7,7	4,1	1,8	0,5

Determinar el orden de reacción y la constante cinética.

- 4 - La dimerización de butadieno a vinil ciclohexeno se ha llevado a cabo en fase gas en un recipiente cerrado a volumen constante y a una temperatura de 326 °C. Inicialmente se introduce butadieno puro. La evolución de la presión con el tiempo es la que se muestra en la tabla

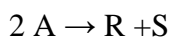
t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
P mm Hg	634,1	611,0	591,9	573,7	559,1	545,7	533,6	523,9	513,7	497,4
t (min)	60	70	80	90	100	120	140	180	220	260
P mm Hg	483,9	477,5	462,4	453,4	445,2	432,2	420,5	404,1	393,3	380,9

¿Cuál es la ecuación cinética?

5. En un reactor discontinuo que opera a volumen constante y 100°C se obtuvieron los siguientes datos de la descomposición del reactivo gaseoso A

t (s)	0	20	40	60	80	100	140	200	260	330	420
P_A (atm)	1	0.8	0.68	0.56	0.45	0.37	0.25	0.14	0.08	0.04	0.02

La estequiometría de la reacción es



¿Qué tamaño de reactor de flujo en pistón (en L) operando a 1 atm puede tratar 100 mol de A/h en una corriente que contiene en 20 % de inertes para obtener 95 % de conversión de A?

- 6.- En la siguiente tabla se dan las velocidades de una reacción entre A y B para diversas concentraciones de ambas especies:

Experim.	C _A (mol/l)	C _B (mol/l)	r (mol/l.s)
1	2,3.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁵	5,20.10 ⁻⁴
2	4,6.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁵	4,16.10 ⁻³
3	9,2.10 ⁻⁴	6,2.10 ⁻⁵	1,664.10 ⁻²

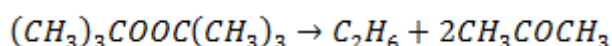
Determinése el orden respecto a cada componente y la constante específica de velocidad.

- 7.- El reactivo A se descompone de forma irreversible. La reacción se ha llevado a cabo en fase líquida y a varias condiciones de temperatura y concentración, obteniendo los datos de velocidad de la Tabla

C _A (mol/L)	T (K)	(-R _A) (mol/L h)
1.5	300	2.52
1.2	310	2.81
0.8	330	3.43
1	280	0.80
1.5	290	1.76
2	320	6.39
1.8	280	1.44

Determinar la ecuación cinética. (Suponer cinética potencial)

- 8.- Determine la cinética de la reacción de descomposición de di-tert-butyl peróxido en fase gas:



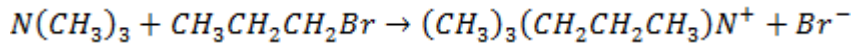
La reacción se estudió en un reactor discontinuo a 170°C partiendo de di-tert-butyl peróxido puro, obteniéndose la evolución de la presión que se muestra en la tabla:

t (min)	P (mmHg)
0	7.5
2.5	10.5
5	12.5
10	15.8
15	17.9
20	19.4

- 9.- Para la reacción en fase gas $2 NO + 2 H_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$ se han determinado los valores de la velocidad inicial a 826°C, para diferentes presiones parciales de los reactivos, que aparecen en la Tabla. Calcular los órdenes de reacción respecto al NO (A) y al H₂ (B) y la constante de reacción a esa temperatura.

P_{NO_0} (mm Hg)	P_{H_2O} (mm Hg)	r_o (mol/L.min)
359	400	1.50
300	400	1.03
152	400	0.25
400	289	1.60
400	205	1.10
400	147	0.79

10. La reacción en fase líquida entre la trimetilamina y n-propilbromuro fue estudiada por Winkler y Hinshelwood en un reactor discontinuo a 139°C.



La concentración inicial de ambos reactivos es de 0.1 mol/L, obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla:

<i>Exp</i>	<i>t (min)</i>	X_A
1	13	0.112
2	34	0.257
3	59	0.367
4	120	0.552

¿Es la cinética del proceso elemental?

- 11.- El reactivo líquido A se descompone siguiendo una cinética de primer orden. En un reactor discontinuo isoterma la conversión que se obtiene a los 5 minutos es del 50%.

- a) ¿Qué tiempo es necesario para alcanzar una conversión del 75%? ¿Y si la concentración inicial de reactivo se duplica?
b) Repetir cuando la cinética es de segundo orden.

- 12.- En una polimerización isoterma en fase líquida y reactor discontinuo se observa que un 20% del monómero se convierte en 34 minutos cuando se utilizan concentraciones iniciales de monómero de 0,04 y 0,8 mol/L. ¿Cuál es la ecuación cinética?

- 13.- La hidrólisis alcalina del nitrobenzoato de etilo (A) se estudió en discontinuo y a temperatura constante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla. La reacción es irreversible y sigue una cinética potencial. Comprobar si la reacción es de primer o segundo orden.

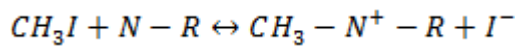
t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700
C_A M	0,05	0,0355	0,0275	0,025	0,0185	0,0160	0,0148	0,0140

- 14.- En un reactor discontinuo isoterma se obtiene que cuando la concentración inicial de reactivo es de 1 mol/L las conversiones a 8 y 18 minutos son del 80 y 90%, respectivamente. Encontrar la ecuación de velocidad.

- 15.- La reacción en fase líquida $A \leftrightarrow R + S$ se lleva a cabo en un reactor discontinuo y en las siguientes condiciones iniciales: $C_{A0} = 0,1823$ mol/L, $C_{R0}=0$ $C_{S0}=55$ mol/L, obteniendo los datos de la Tabla. Determinar la ecuación de velocidad.

t (min)	0	35	65	100	160	∞
C_A mol/L	0,1863	0,1458	0,1216	0,1025	0,0795	0,0494

- 16.- En un reactor discontinuo isotermo se lleva a cabo la reacción elemental $A \leftrightarrow R$. Cuando las concentraciones iniciales de A y R son 0,5 y 0 mol/L, respectivamente, se obtiene una conversión de A del 33,3% en 8 minutos. Si la conversión de equilibrio es del 66,7% ¿Cuánto vale la constante cinética? ¿Cuánto valdría la conversión de A a 8 minutos si la mezcla inicial tuviera una concentración de R de 0,2 mol/L?
17. La reacción entre el yoduro de metilo y dimetil-p-toluidina en fase acuosa genera, en presencia de nitrobenzeno, una sal de amonio cuaternaria en forma iónica.

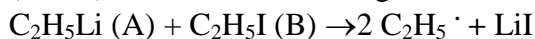


Los datos de la siguiente tabla se obtuvieron en un reactor discontinuo e isotermo, con concentraciones de ambos reactivos de 0.05 mol/L.

<i>Exp</i>	<i>t (min)</i>	X_A
1	10.2	0.175
2	26.5	0.343
3	36.0	0.402
4	78.0	0.523

En las condiciones de reacción, la constante de equilibrio es 1.43. ¿Qué ecuación cinética describe el proceso?

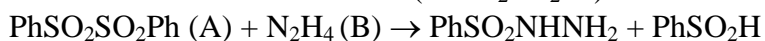
- 18- Varios autores han estudiado la cinética de la reacción entre el etil litio (C_2H_5Li) y el etil yodo (C_2H_5I) en una disolución orgánica. La reacción que se produce es:



A varias concentraciones iniciales de los reactivos y para varias temperaturas se han obtenido los datos de la Tabla. Determinar la ecuación cinética.

$C_{A0} = 2 M \quad C_{B0} = 1 M$ $T = 65^\circ C$		$C_{A0} = 0,5 M \quad C_{B0} = 5 M$ $T = 20^\circ C$		$C_{A0} = 0,5 M \quad C_{B0} = 5 M$ $T = 60^\circ C$	
<i>t (s)</i>	$C_{LiI} (M)$	<i>t (s)</i>	$C_{LiI} (M)$	<i>t (s)</i>	$C_{LiI} (M)$
0	0	0	0	0	0
600	0,167	1200	0,0169	600	0,162
1200	0,306	2400	0,0327	900	0,219
1800	0,412	3600	0,0495	1200	0,269
2400	0,498	3900	0,0536	1500	0,31
3000	0,569				

- 19- La reacción del di sulfo di fenil ($PhSO_2SO_2Ph$) con hidrazina (N_2H_4):

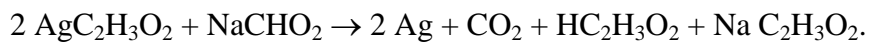


se ha estudiado utilizando una concentración inicial de A de $3 \cdot 10^{-5}$ mol/L y a varias concentraciones iniciales de B, en un reactor discontinuo y a temperatura constante. Se han obtenido los valores de la Tabla.

$C_{B0} M$	$5 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-2}$		$1,6 \cdot 10^{-2}$		$2 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^{-2}$		$4 \cdot 10^{-2}$	
<i>t (min)</i>	4	8	4	8	2	4	2	4	2	4	2	4
C_A/C_{A0}	0,71	0,51	0,495	0,244	0,548	0,30	0,44	0,194	0,261	0,068	0,149	0,022

¿Cuál es la ecuación cinética?

- 20 Una disolución acuosa de acetato de plata reacciona con formato de sodio, a $100^\circ C$, de acuerdo a la siguiente ecuación estequiométrica:



Cuando las concentraciones de la mezcla inicial son $C_{A0} = 0,1 \text{ M}$ y $C_{B0} = 0,05 \text{ M}$ se obtienen los valores de concentración de A con el tiempo que se muestran en Tabla.

t (min)	C_A (M)
0	0,1
2	0,067
6	0,0438
14	0,0323

Se han propuesto los siguientes modelos cinéticos:

$$r = kC_A C_B \quad r = kC_A^2 C_B$$

¿Cuál de estas cinéticas explica mejor los resultados experimentales?

PARTE 2. DATOS EN REACTORES CONTINUOS

21- La pirólisis de acetona. se ha estudiado en un reactor tubular de 3,3 cm de diámetro interno y 80 cm de longitud a 520° y 1 atm . $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_4$

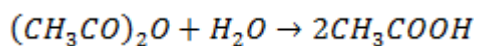
En la Tabla se muestra la conversión de acetona obtenida a la salida del reactor para varios caudales de entrada, alimentando en todos los casos acetona pura al reactor. Comprobar si la cinética de la reacción es de primer o segundo orden.

$F_{\text{másico entrada}} \text{ (g/h)}$	X_A
130	0,05
50	0,13
21	0,24
10,8	0,35

22. Se ha estudiado la cloración de ácido oleico en un reactor tubular de flujo pistón de 100 cm³. Los reactivos se alimentan disueltos en tetracloruro de carbono y la reacción se lleva a cabo a 12,8°C. Para varios caudales de líquido y unas concentraciones iniciales de A (Cl₂) y B (ácido oleico) de 0,018 y 0,0242 mol/L respectivamente, se han obtenido las concentraciones de A a la salida del reactor que se muestran en la Tabla. Comprobar que la ecuación cinética es de primer orden respecto a cada reactivo.

$Q \text{ (L/s)}$	$C_A \text{ (mol/L)}$
0.387	0.0097
0.286	0.0079
0.174	0.0056
0.100	0.0032

23. Eldridge y Piret estudiaron la hidrólisis del anhídrido acético en un tanque de mezcla completa de 1800 cm³ a varias temperaturas.



Los resultados experimentales se muestran en la tabla:

Exp	$C_{A0} \text{ (mol/cm}^3\text{)}$	$Q \text{ (cm}^3\text{/min)}$	X_A	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$
1	$2.1 \cdot 10^{-4}$	378	0.258	15
2	$1.4 \cdot 10^{-4}$	582	0.331	25
3	$1.37 \cdot 10^{-4}$	395	0.408	25
4	$1.08 \cdot 10^{-4}$	555	0.153	10
5	$0.52 \cdot 10^{-4}$	490	0.164	10
6	$0.95 \cdot 10^{-4}$	575	0.55	40
7	$0.925 \cdot 10^{-4}$	540	0.557	40
8	$1.87 \cdot 10^{-4}$	500	0.583	40
9	$2.02 \cdot 10^{-4}$	88.5	0.882	40

Determine la ecuación cinética.

24- La reacción $A \rightarrow 2R$ se lleva a cabo en fase líquida en un reactor tanque agitado continuo de 5 L, siendo la concentración de A a la entrada de 1 mol/L. Se han realizado experimentos a dos temperaturas, variando el caudal volumétrico a la entrada, obteniendo las concentraciones de producto a la salida que se muestran en la tabla. Determinar la ecuación cinética

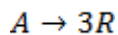
T °C	Q cm ³ /s	C _R (mol/L)
13	2	1,8
13	15	1,5
84	15	1,8

25. Un hidrocarburo gaseoso A de alto peso molecular se alimenta continuamente a un reactor de mezcla completa que se calienta a altas temperaturas para provocar el craqueo térmico (reacción homogénea gaseosa) a materiales de menor peso molecular, agrupados en la especie R, mediante una estequiometría aproximada de $A \rightarrow 5 R$.
Cambiando la velocidad de alimentación se obtuvieron diferentes extensiones de craqueo como se muestra en la siguiente tabla:

FA_0 (mmol/h)	C_A (mmol/L)
300	16
1000	30
3000	50
5000	60

El volumen interno vacío del reactor es 0,1 L y, a la temperatura de alimentación, la concentración de A es $C_{A0} = 100$ mmol/L. Halle la ecuación que representa la reacción de craqueo.

26. Se alimenta a un reactor de mezcla completa de 1 L una corriente gaseosa de A puro aproximadamente a 3 atm y 30°C. Allí se descompone según la reacción:



La concentración de A en la salida se mide para cada velocidad de flujo. A partir de los datos de la tabla halle la ecuación de velocidad que representa la descomposición de A. Suponga que sólo la concentración de A afecta la velocidad de reacción.

Q_0 (L/min)	C_A (mmol/L)
0.06	30
0.48	60
1.5	80
8.1	105

27. lleva a cabo la reacción homogénea $A \rightarrow R+S$, en fase líquida, en un reactor tanque continuo, a varias temperaturas, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla.

T = 20 °C		T = 30 °C		T = 40 °C	
r (mol/Lmin)	C _A (mol/L)	r (mol/Lmin)	C _A (mol/L)	r (mol/Lmin)	C _A (mol/L)
0,33	0,5	0,73	0,5	1,60	0,5
0,35	0,75	0,81	0,75	1,92	0,75
0,27	1,5	0,69	1,5	1,85	1,5
0,16	3	0,41	3,0	1,20	3,0

- a) Comprobar si estos datos se ajustan a un modelo cinético potencial, calculando todos los parámetros posibles.

b) Si el modelo potencial no resultara aceptable, indique cual de los siguientes modelos hiperbólicos es más adecuado.

$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad r = \frac{k_3 C_A}{(1 + k_4 C_A)^2} \quad r = \frac{k_5 C_A}{(1 + k_6 C_A^2)}$$

c) ¿Cuál es la función que liga los parámetros del modelo seleccionado con la temperatura?

PROBLEMAS ABIERTOS. VOLUNTARIO

- Proponer dos problemas de estimación de parámetros cinéticos en reacciones simples basados en la bibliografía. Emplear en uno de los problemas datos de reactores discontinuos y en el otro, datos de un reactor continuo.

Indicar en cada problema, además de su solución:

Fuente Bibliográfica completa (Autor, título, edición, capítulo, número de problema)

Conceptos utilizados para resolver el problema

Proponga posibles cambios en la experimentación y/o métodos de análisis de datos.

Se podrán entregar hasta la fecha del primer examen parcial, inclusive.